

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Tesis Doctoral

Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas

Dirección

Profesor Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova

Codirección

Profesora Dra. Rosana Mariel Romano

YENY ALEXANDRA TOBÓN CORREA

La Plata, Argentina
2008

*A mis padres y hermanos
A mi esposo*

Este trabajo de tesis doctoral se realizó en el Centro de Química Inorgánica CEQUINOR (CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Dr. Dr. Carlos O. Della Védova y la codirección de la Profesora Dra. Rosana M. Romano.

*“Para el logro del triunfo siempre ha sido indispensable
pasar por la senda de los sacrificios.”*

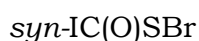
Simón Bolívar
(1783-1830)

Estudios Realizados en este trabajo

Primera parte Estudios fotoquímicos en matrices

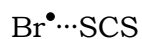
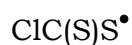
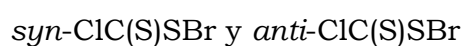
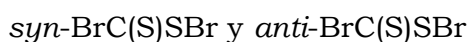
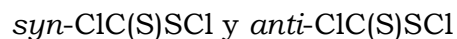
Reacciones fotoquímicas OCS + XY (X,Y = Cl, Br, I)

Especie nueva caracterizada:



Reacciones fotoquímicas CS₂ + XY (X,Y = Cl, Br, I)

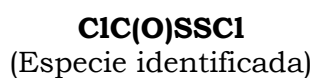
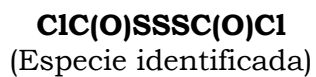
Especies nuevas caracterizadas:



Fotoquímica del ClC(O)OCH₂CH₃

Estudios Realizados en este trabajo

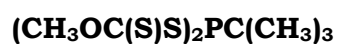
Segunda parte Síntesis y estudio vibracional, conformacional y teórico



Estudios Realizados en este trabajo

Perspectivas

Los compuestos listados a continuación surgieron como derivación de este trabajo de tesis doctoral y se encuentran en proceso de estudio:



Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a Dios por haberme dado las fuerzas necesarias para el emprendimiento de este objetivo, por permitirme superar todas las pruebas y fracasos, por haber colocado en mi camino las personas que me guiaron científicamente, así como aquellas que me brindaron el apoyo afectivo, moral, y psicológico que necesité durante todo este periodo de tiempo. Gracias infinitas por la perseverancia, cualidad sin la cual no habría sido posible encontrar las vías para el desarrollo científico de este trabajo.

Agradezco al Profesor Dr. Carlos O. Della Védova, director del Programa Regional de Química, por dirigir este trabajo de tesis, por permitirme la realización de este trabajo en su grupo de investigación y por el apoyo y ayuda que me brindó especialmente en las discusiones surgidas durante las fases más duras del desarrollo de esta tesis doctoral. Debo agradecerle también por su optimismo y apoyo para la culminación exitosa de este trabajo y la motivación brindada para la continuación de la labor investigativa.

A la Profesora Dra. Rosana Romano, por su ayuda invaluable como codirectora de esta tesis, por las largas y profundas discusiones científicas y el apoyo académico recibido durante la realización del trabajo. Debo reconocer a ella como el motor impulsor de este trabajo doctoral. Sus críticas, a veces duras, contribuyeron con mi desarrollo científico, su capacidad y amplia experiencia en los temas relacionados con esta tesis doctoral hicieron que los proyectos emprendidos culminaran con éxito y que se abrieran amplios horizontes de estudios

futuros y muchas gracias además por sus brillantes ideas que siempre ayudaron a la resolución de los problemas que se presentaron.

Al Profesor Dr. Enrique Baran, quien como director del centro en los primeros años de la realización de este proyecto, posibilitó el inicio del desarrollo de esta tesis doctoral en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR.

Al DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) por otorgarme la Beca doctoral por medio del Programa Regional de Química en la República Argentina, dirigido por el Dr. Della Védova, para realizar estos estudios en la Universidad Nacional de La Plata y por permitirme la realización de 6 meses de investigación en Alemania. Agradezco especialmente al Sr. Wolfgang Gairing, y a la Sra. Elfriede Firzloff, por su labor de apoyo y ayuda constante, por escucharme y sobre todo por creer en mi.

A las siguientes instituciones que apoyan económicamente al grupo de investigación. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Fundación Antorchas, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

A la Profesora Dra. Eva-Marie Hey-Hawkins, de la facultad de química y mineralogía de la Universidad de Leipzig, República de Alemania, por aceptarme y posibilitarme la realización de la pasantía de investigación en su laboratorio, por su constante asistencia y ayuda, por su profesionalismo, carisma y respeto que siempre me brindó.

A la Profesora Dra. Gloria Elena Tobón por incentivar me en la postulación para la Beca y en la realización de este trabajo en Argentina, por sus sabias palabras, por creer en mi, por haberme formado durante mi carrera como Química Farmacéutica en la Universidad de Antioquia, Colombia y por haberme dado una lección de vida que me ayudó a madurar y a emprender mis objetivos con responsabilidad y respeto.

A la Profesora Gloria Holguín y la Tecnóloga Química Nohelia Gómez de la Universidad de Antioquia, Colombia, por su amistad y cariño, por su apoyo constante, por creer en mí, por inculcarme la responsabilidad dentro de la formación que me brindaron y por incentivar me en la elección de una vida investigativa. A la profesora Gloria Holguín, así como a los profesores Rafael Salamanca, Óscar Flórez y Cecilia Gallardo por permitirme trabajar con ellos en sus investigaciones durante mis últimos años como estudiante de la facultad, aprender de sus experiencias y tomarle amor a la investigación.

Al Profesor Dr. Alejandro Martínez de la Universidad de Antioquia, Colombia, por enseñarme los primeros pasos en la investigación desde mis comienzos como alumna de la Facultad de Química Farmacéutica, permitiéndome trabajar en su grupo de investigación durante prácticamente toda mi carrera de grado, aportándome conocimientos y amor por la labor investigativa.

Al Profesor Dr. Anthony J. Downs por su ayuda en las publicaciones compartidas y sus comentarios y opiniones siempre valiosas para las mismas.

Al Profesor Dr. Oscar Piro por su ayuda y la medición de las estructuras cristalinas y por su amabilidad y siempre pronta respuesta.

Al Profesor Dr. Héctor E. Di Loreto por la facilitación de algunos reactivos y por su ayuda en la publicación compartida.

Al Profesor Dr. Roland Boese y su equipo de trabajo de la Universidad de Essen, República de Alemania, especialmente al Ingeniero Dieter Blazer por la medición de la estructura cristalina a bajas temperaturas empleando el procedimiento de cristalización *in situ*.

A la Dra. Joanna Czarnowski y al Sr. Zdzislaw Czarnowski por su amistad y optimismo contagioso, por su cariño y respeto sin merecerlo.

Al Ingeniero Daniel Turne, Ingeniero Lito Molina y el Dr. Néstor Massa por su amistad y ayuda profesional cada uno de acuerdo a sus labores particulares.

Al Dr. Jorge Jíos, Dra. Sonia Ulic, Dr. Mauricio Erben por sus consejos y el apoyo brindado en estos años de trabajo. De igual manera quiero agradecerle al Dr. Adolfo Fantoni.

Al personal del CEQUINOR, especialmente a las señoras Maria Cristina Castelli y Adriana Beatriz Marano. Así mismo a la Sra. Mabel Alderete por su cariño y amistad durante estos años. Del mismo modo agradezco al señor Néstor Sbariggi y especialmente al señor Jorge Poche por su ayuda en las mediciones de Raman.

A mis compañeros de tristezas y alegrías en el llamado “subsuelo” Lorena Picone, Mariana Geronés, Arlés Gómez, Valeria Arce, Mirari Arancibia y Nadia Villar, por aguantar mis momentos de locura, por aconsejarme y darme valor y por todos los momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio. A Mirari muchas gracias por su valentía. A Isabel Henao, amiga y compañera de vida y de estudio. A Nahir Dugarte, amiga y compañera, por su apoyo y ayuda, por aguantarme, se que es difícil pero como bien decimos hay cosas peores. Así mismo quiero agradecerle a Laura Nieto por su ayuda y su amistad y a Norma Buceta, Ximena Morales, Fabián Arboleda, Sonia Torrico, Ana Iriarte, Luís Ramos, Melina Cozzarin y Marlene Cuaquira, con quienes he compartido diversos momentos y circunstancias en mi trabajo.

A mis amigos de siempre, Lorena Correa y Héctor Alarcón, ustedes siempre serán mis amigos del alma, en las buenas y en las malas. A Dora Benjumea, su esposo Mario Víctor y a Rubby Terranova, por su amistad incondicional, por no perder el contacto durante estos años y siempre brindarme apoyo y desearme la mejor de las suertes. Por que se que todos ustedes se alegran de corazón por mis triunfos.

Agradezco al grupo de trabajo de la profesora Hey-Hawkins por su hospitalidad y su asistencia, especialmente a la Sra. Lisbeth Mendoza

por su amistad y su ayuda personal y académica, por su esfuerzo y apoyo constante para que mi trabajo en Leipzig diera buenos frutos. Al Dr. Santiago Gómez-Ruiz, por las valiosas discusiones y la determinación de las estructuras cristalinas, su apoyo y sobretodo por su amistad, gracias Santi por el “Schlenk de la suerte”. A la Dra. Beatriz Gallego, Dra. Alexandra Hildebrand y el Sr. Mike Hildebrand, por su amistad y su ayuda personal y académica durante mi estadía en Leipzig, al Dr. Peter Lönnecke, Sra. Annelies Scholz y Sra. Regina Zäbe por las mediciones de estructura cristalina, espectros IR y espectros RMN respectivamente. Así mismo un agradecimiento a la Sra. Ana Maria Valean, Sra. Ioana Grossu, Sra. Iudit Filip, Sra. Rebeca Herrero y Dra. Rebeca Reguillo, por los buenos momentos compartidos en Leipzig dentro y fuera del laboratorio.

A mis amigos en Argentina Ofelia Huergo y su familia, Graciela Wamba y Amanda Lede, Gustavo Cheves, Susana García y Ulises Esperoni, por todo el apoyo recibido, su cariño, y los buenos ratos compartidos.

Al Dr. Ulrich Mager, a la Sra. Georgine Schmid Pusterla y Sra. Daniela Krause por la ayuda recibida durante estos años en Argentina.

A la Dra. Silvia Puccini gracias por la ayuda profesional que me brindó, con su ayuda fue posible superar obstáculos personales y profesionales, gracias por ayudarme a trazar metas y vislumbrar la mejor manera de afrontar las situaciones difíciles.

A mis padres Inés y Rogelio por su apoyo incondicional y su estímulo permanente, a quienes amo profundamente. A mi madre, el ser más hermoso de la tierra, a quien admiro por su tenacidad y pujanza, gracias por tus sacrificios y tu amor. A mi padre perdón por mis años de ausencia, perdón por tu soledad, quiero que sepas que te amo, te admiro y te respeto. Por ello esta tesis va dedicada ustedes.

A mis hermanos Edwin y Julieth los amo con todo mi corazón, gracias por cubrir mi ausencia y brindarle apoyo a nuestros padres.

A mi familia política, Doña Liliana y Don Arturo, abuelos, tíos, primos y sobrinos, infinitas gracias por el amor que me han demostrado, por haberme abierto las puertas de su casa y de su corazón, por tratarme como una hija. Les pido perdón por apartar a Mauricio de su lado, por llevarlo a tierras lejanas sin posibilidad de verlo en muchos años, es mi culpa y espero poder enmendarlo algún día.

Finalmente y de manera muy especial a mi esposo, Mauricio Fletcher, este triunfo es más tuyo que mío, tu representas el amor, la cordura, y la persistencia. Gracias por brindarme el apoyo afectivo durante todos estos años, gracias por acompañarme y estar conmigo durante mi estadía en Alemania, gracias por sacrificar tus sueños, tus estudios, tu trabajo y tu familia por estar conmigo. Sin tu ayuda yo habría sucumbido ante el primer obstáculo que se me presentara, pero tu con tu amor y tu sensatez me ayudaste a levantarme y enfrentar el presente, me diste lecciones de madurez y habilidad para manejar las situaciones difíciles, se que ha sido duro el camino mi amor pero al final de las espinas viene un jardín de rosas. Perdóname por mi insensatez, mi inmadurez y mis malos ratos, por llevar mis problemas de trabajo a casa y hacerte parte de ellos. Por todo esto, esta tesis, este triunfo, esta dedicado a ti. Sólo espero que la vida nos premie con muchos años juntos llenos de felicidad y que podamos construir el hogar que siempre hemos deseado.

Gracias a aquellos que no menciono pero que han contribuido en uno u otro modo a la realización de este trabajo, bien sea con un apoyo científico o personal.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
CAPÍTULO 1 Espectroscopía de matrices	9
1.1. <i>Introducción</i>	9
1.2. <i>Descripción del equipo</i>	10
1.2.1. <i>Sistema de refrigeración</i>	11
1.2.1.1. <i>Criostato de doble Dewar</i>	11
1.2.1.2. <i>Criostato de ciclo abierto</i>	12
1.2.1.3. <i>Criostato de ciclo cerrado</i>	12
1.2.2. <i>Ventana o receptor para la muestra</i>	13
1.2.2.1. <i>Ventanas para espectroscopía IR</i>	13
1.2.2.2. <i>Ventanas para espectroscopía Raman</i>	13
1.2.2.3. <i>Ventanas para usar en espectroscopía de absorción electrónica</i>	14
1.2.2.4. <i>Receptor para espectroscopía de Resonancia de Espín Electrónico (ESR)</i>	15
1.2.3. <i>Sistema de vacío</i>	15
1.2.4. <i>Control de la temperatura</i>	15
1.2.5. <i>Sistema para manejo de gases</i>	16
1.2.6. <i>Sistema para la generación de especies</i>	16
1.2.6.1. <i>Fotólisis</i>	17
1.2.6.2. <i>Pirólisis</i>	18
1.2.6.3. <i>Celdas Knudsen</i>	19
1.2.6.4. <i>Descarga de microondas</i>	19
1.2.7. <i>Sistema de recepción y análisis de datos</i>	19
1.3. <i>Técnicas espectroscópicas</i>	20
1.3.1. <i>Infrarrojo de especies aisladas en matrices</i>	20

1.3.2. Raman de especies aisladas en matrices	20
1.3.3. Espectroscopia electrónica de especies aisladas en matrices	21
1.4. Preparación de la matriz	21
1.4.1. Gases para la formación de la matriz rígida	22
1.4.2. Relación molar o relación de la matriz	23
1.4.3. Mezcla de la especie o las especies con el gas de la matriz	23
1.4.4. Métodos de deposición de matrices	24
1.4.4.1. Deposición por pulsos	25
1.4.4.2. Deposición continua	26
1.4.5. Remoción de la matriz	27
1.5. Experimentos en matrices	27
1.5.1. Estudio de moléculas estables	28
1.5.2. Estudio de complejos moleculares	28
1.5.3. Estudio de equilibrios conformacionales	29
1.5.4. Fotoquímica de matrices	31
1.5.5. Reacciones fotoquímicas en matrices	31
1.5.6. Otras reacciones	33
1.6. Ventajas de la espectroscopia de matrices	34
1.7. Efectos de matriz	35
1.7.1. Efectos físicos	36
1.7.2. Efectos químicos	39
1.7.3. Efectos de jaula (Efecto "Cage")	40
1.8. Química computacional	40
REFERENCIAS	41
CAPÍTULO 2 Técnicas experimentales	43
2.1. Introducción	43
2.2. Técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas	44
2.3. Espectroscopia FTIR	44
2.4. Espectroscopia Raman	45
2.5. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC-MS	45

2.6. <i>Fotoquímica de Matrices</i>	46
2.7. <i>Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H, ^{13}C y ^{31}P</i>	46
2.8. <i>Espectroscopía UV visible</i>	47
2.9. <i>Difracción de rayos X</i>	47
2.10. <i>Química computacional</i>	48
REFERENCIAS	48

CAPÍTULO 3 Reacciones Fotoquímicas en Matrices de Argón entre el OCS y Cl_2, BrCl, ICl ó IBr	53
3.1. <i>Introducción</i>	53
3.2. <i>Preparación de las muestras</i>	56
3.3. <i>Cálculos teóricos</i>	57
3.3.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	58
3.4. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y el cloro, Cl_2</i>	59
3.4.1. <i>Cálculos teóricos</i>	67
3.5. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de bromo, BrCl</i>	68
3.5.1. <i>Cálculos teóricos</i>	73
3.6. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de yodo, ICl</i>	73
3.6.1. <i>Cálculos teóricos</i>	78
3.6.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	79
3.7. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el bromuro de yodo, IBr</i>	81
3.7.1. <i>Cálculos teóricos</i>	87
3.7.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	87
REFERENCIAS	93

CAPÍTULO 4 Reacciones Fotoquímicas en Matriz de Argón	
entre el CS₂ y Cl₂, Br₂, BrCl, ICl ó IBr	95
4.1. <i>Introducción</i>	95
4.2. <i>Preparación de la muestras</i>	97
4.3. <i>Cálculos teóricos</i>	98
4.3.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	98
4.4. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloro, Cl₂</i>	100
4.4.1. <i>Cálculos teóricos</i>	111
4.4.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	111
4.5. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromo, Br₂</i>	117
4.5.1. <i>Cálculos teóricos</i>	125
4.5.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	126
4.6. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl</i>	135
4.6.1. <i>Cálculos teóricos</i>	144
4.6.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	144
4.7. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl</i>	153
4.7.1. <i>Cálculos teóricos</i>	157
4.7.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	158
4.8. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr</i>	164
4.8.1. <i>Cálculos teóricos</i>	165
4.8.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	165
REFERENCIAS	169

CAPÍTULO 5 Estudio del ClC(O)OCH₂CH₃ mediante fotoquímica de matrices de Ar y N₂	173
5.1. <i>Introducción</i>	173
5.2. <i>Preparación de la muestra</i>	174
5.3. <i>Química computacional</i>	175
5.3.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	176
5.3.2. <i>Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones syn-anti y syn-gauche del ClC(O)OCH₂CH₃ a 25 °C</i>	177
5.4. <i>Estudio vibracional experimental por FTIR de matrices y fotoquímica</i>	179
REFERENCIAS	191
CAPÍTULO 6 CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃	195
6.1. <i>Introducción</i>	195
6.2. <i>Síntesis</i>	196
6.2.1. <i>Síntesis del CH₃OC(S)SK</i>	196
6.2.2. <i>Síntesis del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃</i>	197
6.3. <i>Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS</i>	198
6.3.1. <i>Preparación de la muestra y metodología</i>	198
6.3.2. <i>Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas</i>	200
6.4. <i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y de ¹³C</i>	202
6.5. <i>Química computacional</i>	202
6.5.1. <i>Determinación de los mínimos de energía potencial</i>	203
6.5.2. <i>Determinación de los parámetros geométricos</i>	208
6.5.3. <i>Determinación del espectro vibracional</i>	213
6.5.4. <i>Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I y II del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ a 25 °C</i>	218
6.6. <i>Estudio vibracional experimental</i>	219
6.7. <i>Espectroscopía UV visible</i>	226
6.7.1. <i>Interacción con los solventes</i>	228

6.8. Fenómeno Raman prerresonante	230
REFERENCIAS	231
CAPÍTULO 7 (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃	233
7.1. Introducción	233
7.2. Síntesis	234
7.2.1. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SK	234
7.2.2. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(O)OCH ₃	235
7.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	235
7.3.1. Preparación de la muestra y metodología	236
7.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	237
7.3.3. Análisis de la impureza por GC-MS	239
7.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	240
7.4.1. ¹ H RMN	240
7.4.2. ¹³ C RMN	241
7.5. Química computacional	242
7.5.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	243
7.5.2. Determinación de los parámetros geométricos	247
7.5.3. Determinación del espectro vibracional	250
7.5.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(O)OCH ₃ a 25 °C	259
7.6. Estudio vibracional experimental	261
7.7. Fotoquímica de matrices	271
7.8. Espectro UV-visible	284
7.9. Estructura cristalina	284
REFERENCIAS	291
CAPÍTULO 8 (CH₃)₂CHOC(S)SSC(S)OCH(CH₃)₂	293
8.1. Introducción	293
8.2. Síntesis	294
8.2.1. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(S)OCH(CH ₃) ₂	294

8.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	295
8.3.1. Preparación de la muestra y metodología	295
8.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	296
8.4. Química computacional	298
8.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	299
8.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	301
8.4.3. Determinación del espectro vibracional	302
8.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$ a 25 °C	305
8.5. Estudio vibracional experimental	306
8.6. Espectroscopía UV visible	314
8.7. Fenómeno Raman prerresonante	316
8.8. Estructura Cristalina	318
REFERENCIAS	326
CAPÍTULO 9 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$	327
9.1. Introducción	327
9.2. Síntesis	328
9.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$	328
9.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	329
9.3.1. Preparación de la muestra y metodología	329
9.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas	330
9.4. Química computacional	333
9.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	333
9.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	334
9.4.3. Determinación del espectro vibracional	336
9.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$ a 25 °C	339

9.5. Estudio vibracional experimental	340
9.6. Espectroscopía UV visible	346
9.7. Estructura cristalina	349
REFERENCIAS	356
CAPÍTULO 10 ClC(O)SSSC(O)Cl	359
10.1. Introducción	359
10.2. Síntesis	360
10.2.1. Síntesis del ClC(O)SSSC(O)Cl	360
10.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	362
10.3.1. Preparación de la muestra y metodología	362
10.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	363
10.4. Química computacional	366
10.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	366
10.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	369
10.4.3. Determinación del espectro vibracional	374
10.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl a 25 °C	378
10.5. Estudio vibracional experimental	380
10.6. Fotoquímica de matrices	386
REFERENCIAS	392
CAPÍTULO 11 ClC(O)SSCl	395
11.1. Introducción	395
11.2. Síntesis	396
11.2.1. Síntesis del ClC(O)SSCl	396
11.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	403
11.3.1. Preparación de la muestra y metodología	403
11.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del ClC(O)SSCl	404
11.3.3. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(O)Cl	407

11.4. Química computacional	409
11.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	410
11.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	411
11.4.3. Determinación del espectro vibracional	414
11.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las dos conformaciones del ClC(O)SSCl a 25 °C	417
11.5. Estudio vibracional experimental	418
11.6. Fotoquímica de matrices	423
REFERENCIAS	428
CAPÍTULO 12 Perspectivas	433
12.1. Introducción	433
12.2. $(C_6H_5)_2PC(S)SSC(S)P(C_6H_5)_2$	434
12.2.1. Síntesis de $(C_6H_5)_2PNa$	435
12.2.2. Síntesis de $[(C_6H_5)_2PC(S)S][Net_4]$	436
12.2.3. Síntesis de $(C_6H_5)_2PC(S)SSC(S)P(C_6H_5)_2$	437
12.3. $(-)-[Mentil-OC(S)]_2S$	438
12.3.1. Síntesis del $(-)-Mentil-OC(S)SK$	439
12.3.2. Síntesis del $(-)-[Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil]$	439
12.3.3. Estructura cristalina	442
12.4. $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$	449
12.4.1. Síntesis del $CH_3OC(S)SK$	450
12.4.2. Síntesis del $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$	450
12.5. $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$	453
12.5.1. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SK$	454
12.5.2. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$	454
12.6. $CH_3OC(S)SP(Cl)(C_6H_5)$	457
12.6.1. Síntesis del $CH_3OC(S)SP(Cl)(C_6H_6)$	457
12.7. $[CH_3OC(S)SP]_2(C_6H_5)$	459
12.7.1. Síntesis del $[CH_3OC(S)SP]_2(C_6H_6)$	459
12.8. $[CH_3OC(S)S]_2PC(CH_3)_3$	461
12.8.1. Síntesis del $[CH_3OC(S)S]_2PC(CH_3)_3$	461
12.9. Formación de complejos de coordinación	462
12.9.1. Reacción de $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ y $(RhCODCl)_2$	463
12.9.2. Reacción de $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ y K_2PtCl_4	465

12.9.3. Reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	466
12.9.4. Reacción de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ y $\text{NiCl}_2(\text{Etanol})_2$	468
REFERENCIAS	471
CAPÍTULO 13 Conclusiones	473
13.1. Introducción	473
13.2. PRIMERA PARTE: Fotoquímica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas	474
13.2.1. Reacciones fotoquímicas entre OCS y XY (Capítulo 3)	474
13.2.2. Reacciones fotoquímicas entre CS_2 y XY (Capítulo 4)	477
13.2.3. Comparación de los resultados de las reacciones fotoquímicas usando OCS o CS_2	481
13.2.4. Fotoquímica del Cloroformiato de etilo, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en condiciones de matriz (Capítulo 5)	483
13.3. SEGUNDA PARTE: Análisis vibracional, conformacional y teórico de moléculas que contienen los grupo $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ y $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$	484
13.3.1. Estudio del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ (Capítulo 6)	484
13.3.2. Estudio del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ (Capítulo 7)	487
13.3.3. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ (Capítulo 8)	489
13.3.4. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})]_2\text{S}$ (Capítulo 9)	489
13.3.5. Estudio del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSSC}(\text{O})\text{Cl}$ (Capítulo 10)	490
13.3.6. Estudio del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$ (Capítulo 11)	492
13.3.6.1. Comparación de las absorciones asignadas al $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$, obtenidas en el estudio fotoquímico en matrices entre el OCS y Cl_2 , con las correspondientes al compuesto sintetizado	493
13.3.7. Comparación de las diferentes propiedades medidas para las moléculas sintetizadas	494
13.4. Perspectivas	499
REFERENCIAS	501
PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO	503

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, XC(O)SY , la técnica de matrices ha resultado especialmente adecuada. Se pueden citar por ejemplo el estudio fotoquímico de los compuestos FC(O)SCl^1 y 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 ClC(O)SBr^3 y ClC(O)SCl^4 . Sin embargo, la puerta de entrada a esta tesis la abrió el estudio fotoquímico del ClC(O)SBr ,³ 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.

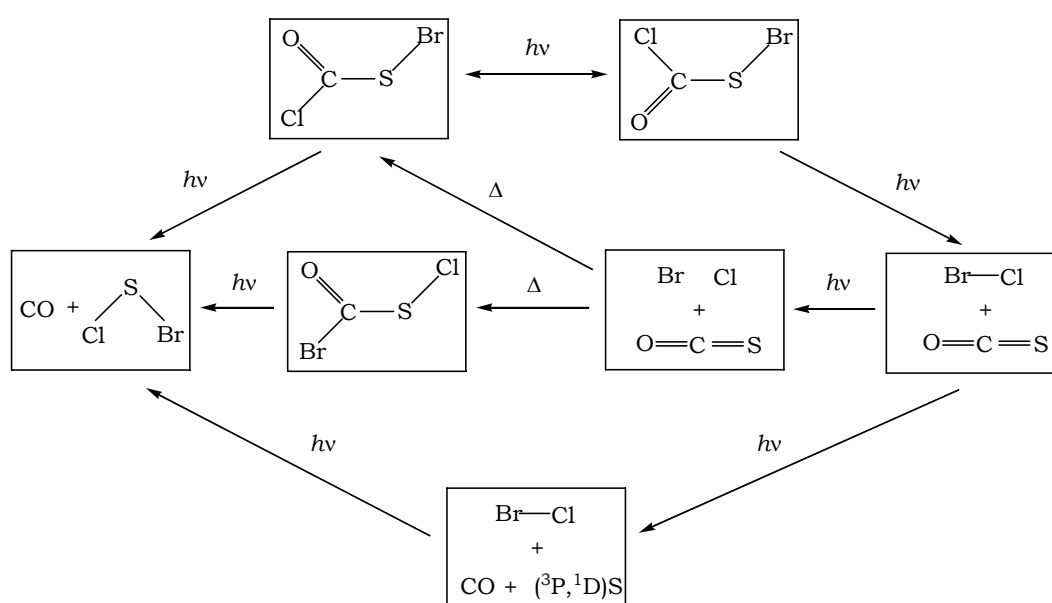


Figura A.1. Esquema de los mecanismos propuestos en la fotólisis del ClC(O)SBr en matrices de gases inertes a bajas temperaturas (tomado de la referencia 3)

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 Br₂.⁵ En dicho estudio se encontró que la reacción fotoquímica sigue dos canales de fotoevolución. El primero es la fotodisociación previa del OCS en (³P,¹D)S y CO, con la subsiguiente reacción del azufre en su estado excitado ¹D con el bromo, formando la molécula triatómica conocida SBr₂.⁶ 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 SBr₂. La reacción fotoquímica del OCS y el Br₂ 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 CS₂, 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 CS₂ 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 Cl₂ 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 Cl₂ 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)OCH₂CH₃, cuya idea de estudio surgió por el uso de este conocido reactivo en la síntesis del [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S. 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 [CH₃OC(S)]₂, 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 -C(S)S- y -PR₁R₂. 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.

Capítulos Generales

Capítulo 1

Espectroscopía de matrices

Capítulo 2

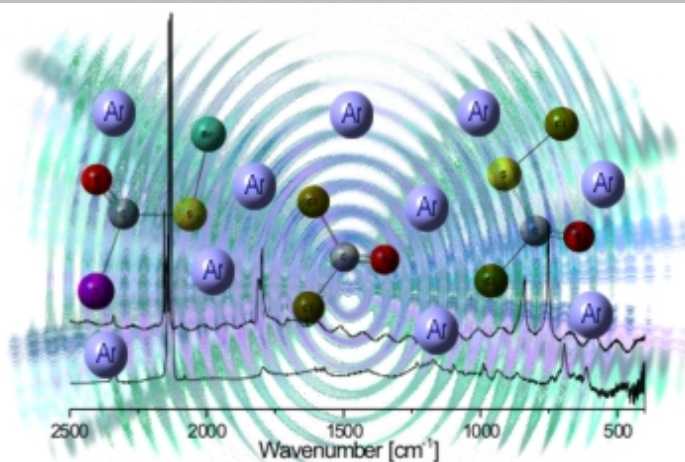
Técnicas experimentales

“Los ideales que iluminan mi camino y una y otra vez me han dado coraje para enfrentar la vida con alegría han sido: la amabilidad, la belleza y la verdad.”

Albert Einstein
(1879-1955)

CAPÍTULO 1

Espectroscopía de matrices



1.1. Introducción

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas data de los años 50 donde se propuso por primera vez y de manera simultánea por Whittle, Dows y Pimentel¹ y Norman y Porter,² el estudio de radicales libres en matrices de gases inertes. Sin embargo, fue el grupo de Pimentel el que profundizó y desarrolló la técnica estudiando especies reactivas en matrices de gases inertes. Existen diferentes fuentes bibliográficas disponibles que tratan acerca de la espectroscopía de matrices, muchas de las cuales se enfocan o especializan en diversos puntos de la técnica. Este capítulo está basado en la información recopilada en los siguientes libros *Matrix-Isolation Techniques: A practical Approach*,³ *Matrix Isolation Spectroscopy*,⁴ *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*,⁵ y *Chemistry and Physics of*

Matrix-Isolated Species,⁶ así como diferentes artículos en revistas especializadas las cuales serán citadas cuando corresponda.

Los experimentos en matriz consisten en atrapar átomos o especies en un material rígido generalmente constituido por un gas o una mezcla de gases en altas diluciones los cuales al ser llevados a temperaturas criogénicas forman un ambiente rígido llamado matriz. La naturaleza rígida e inerte de la matriz en combinación con la baja proporción en la cual se encuentran las especies a estudiar (generalmente entre 1:200 a 1:1000), evitan la difusión en la matriz, previniendo las interacciones entre las especies atrapadas. Por otro lado la temperatura de trabajo (<15 K) inhibe las transiciones vibrorrotacionales de las especies y contribuye al aumento de la resolución de los espectros haciendo posible obtener espectros con un ancho de banda considerablemente menor al observado en otras fases, incluso en fase gaseosa, permitiendo diferenciar bandas con energías cercanas.

Las aplicaciones más interesantes de la técnica de matrices se pueden resumir en el estudio vibracional y estructural de especies reactivas, la detección y caracterización de intermediarios en las reacciones fotoquímicas, la generación de nuevas especies, el estudio de complejos moleculares e interacciones débiles y el estudio de conformaciones moleculares.

En este capítulo se profundiza en la técnica de la espectroscopía de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas ya que constituye una herramienta altamente valiosa que ofrece considerables ventajas sobre los métodos espectroscópicos convencionales.

1.2. Descripción del equipo

A continuación se describe el equipamiento básico necesario para realizar una experiencia en matriz. Dicho equipamiento consiste

principalmente en un sistema de enfriamiento de la matriz, un sistema de vacío, una ventana o lugar para depositar la muestra y formar la matriz y el sistema de generación y análisis de datos.

1.2.1. Sistema de refrigeración

Para alcanzar las temperaturas de trabajo se han utilizado y desarrollado diferentes sistemas criogénicos. En los primeros años del desarrollo de la técnica se utilizó helio líquido e hidrógeno líquido para alcanzar bajas temperaturas. Sin embargo, debido a la inflamabilidad del hidrógeno, además de las peligrosas mezclas explosivas que forma con el oxígeno se ha dado amplio uso al helio líquido en los sistemas refrigerantes. A continuación se detallan algunos sistemas de refrigeración.

1.2.1.1. Criostato de doble Dewar

El criostato de doble Dewar consiste en cuatro compartimentos de acero dispuestos en una serie de tubos concéntricos, dichos tubos contienen vacío, nitrógeno líquido, vacío y helio líquido respectivamente desde el más externo al más interno. Los compartimentos evacuados permiten que la transferencia de calor se vea disminuida. Además, el compartimiento de vacío que separa las camisas de nitrógeno y de helio líquidos posee un recubrimiento de cobre que permite menor transferencia de calor dando una menor pérdida por evaporación. Este tipo de criostatos pueden ser usados por periodos de hasta 6 horas sin reposición de helio siempre y cuando el sistema esté libre de fugas.

Entre las grandes desventajas de usar este tipo de criostatos se destacan el costo relativamente alto de los refrigerantes líquidos y el difícil manejo del dispositivo ya que su tamaño generalmente es grande.

1.2.1.2. Criostato de ciclo abierto

Este tipo de criostatos utiliza el principio de Joule Thomson (también llamado Joule-Kelvin) el cual consiste en hacer pasar un gas desde un contenedor a otro por medio de un estrangulamiento. En dicho proceso, el gas se expande adiabáticamente produciendo una disminución en la temperatura. Cuando el gas usado es helio es posible alcanzar temperaturas de hasta 4 K y puede manejarse fácilmente el rango de 4 a 300 K.

La unidad es similar al criostato de doble Dewar. La ventana para la muestra está conectada a un tubo frío, protegida de la radiación y rodeada por una camisa de vacío. La pileta formada de helio líquido enfría el recubrimiento de cobre y de esta manera enfría también la ventana en la cual se forma la matriz.

1.2.1.3. Criostato de ciclo cerrado

Este sistema de refrigeración se basa en el ciclo de refrigeración de Stirling en el cual el gas, normalmente helio, se comprime y luego se expande generalmente en dos etapas dentro del módulo principal, produciendo el enfriamiento en la etapa de expansión. El sistema consiste de una unidad compresora conectada a una unidad de expansión compacta o módulo principal por medio de líneas de alta y baja presión de helio, alimentación y retorno respectivamente. El módulo principal es pequeño pudiéndose adaptar fácilmente a la unidad de la matriz. Con este sistema es posible obtener temperaturas de alrededor de 10 K y a pesar que el refrigerador es inicialmente muy costoso, es fácil de manejar y pueden trabajar por mucho tiempo con un mantenimiento mínimo. Recientemente se han desarrollado también módulos de dos etapas capaces de operar alrededor de 4 K.

1.2.2. Ventana o receptor para la muestra

Para establecer el tipo de material del receptor sobre el cual se forma la matriz, es necesario determinar que clase de técnica espectroscópica se usará para analizar la matriz formada. Además es importante tener en cuenta que por la ubicación de la ventana en el módulo principal de la unidad (parte inferior) debe tener buen contacto térmico con el sistema refrigerante. Aunque muchos materiales son buenos conductores del calor a temperatura ambiente, a bajas temperaturas no resultan serlo. Se encontró entonces que el indio es un excelente material conductor a dicha temperatura y por tanto se usa un ensamble de indio para realizar el contacto necesario entre el receptor de la matriz y el sistema de refrigeración. A continuación se detallan los receptores o ventanas más usadas.

1.2.2.1. Ventanas para espectroscopía IR

Los mejores materiales a ser usados en espectroscopía IR de matrices son ventanas de 25 mm de diámetro de CsBr o CsI, acopladas en una ventana receptora de cobre o cobre niquelado, atornillado sobre el fondo del módulo principal del refrigerador. A diferencia de las ventanas de KBr y NaCl, las ventanas de CsBr o CsI no se desgastan tan fácilmente, además, son más flexibles haciéndolas menos frágiles y con menos riesgo de fractura al acoplarlas en el receptáculo de cobre.

1.2.2.2. Ventanas para espectroscopía Raman

Las técnicas espectroscópicas que no requieren la transmisión de la luz a través de la muestra tales como la espectroscopía Raman, generalmente se emplea una placa de metal unido en la parte inferior del sistema de refrigeración. En este caso el contacto térmico entre la placa metálica y el sistema de refrigeración es más eficiente. Entre los

materiales más usados se encuentran las placas pulidas de aluminio, ventanas de silicio y las placas de oro las cuales pueden también usarse en espectroscopía IR de reflexión.

1.2.2.3. Ventanas para usar en espectroscopía de absorción electrónica

Para la espectroscopía de absorción electrónica los materiales de primera elección son también las ventanas de CsBr o CsI, ya que también pueden usarse en espectroscopía IR y resultan convenientes cuando se quieren medir ambas espectroscopías en una misma matriz. Sin embargo, dichas ventanas tienen la desventaja de formar con el uso centros de color que absorben la luz UV. Además, las ventanas que están muy deformadas, no proporcionan buenos espectros en las longitudes de onda más cortas.

Las ventanas de CaF₂ proporcionan mejores resultados en los espectros UV visible. Asimismo, aunque la ventana es bastante quebradiza, una vez instalada resiste mucho tiempo de uso y además si se tiene una ventana perfectamente pulida, es posible realizar varias capas de la matriz sin perder la calidad de la misma. La ventana de CaF₂ puede usarse en espectroscopía IR sólo hasta alrededor de 840 cm⁻¹, por tanto, sólo es adecuada para ser empleado en combinación con la espectroscopía IR si no se necesita observar frecuencias por debajo de este valor.

Por otro lado el zafiro es un material alternativo para ser utilizado en espectroscopía UV visible. Sin embargo, aunque es más resistente que el CaF₂ es mucho más costoso.

1.2.2.4. Receptor para espectroscopía de Resonancia de Espín Electrónico (ESR)

Para esta espectroscopía el receptor usado para depositar la matriz es un tubo delgado generalmente de cobre o zafiro. Tanto el tubo para depositar la matriz como el compartimento de vacío deben ser lo suficientemente delgados como para que encajen en la cavidad del espectrómetro.

1.2.3. Sistema de vacío

Para el trabajo en espectroscopía de matrices es fundamental un sistema de vacío eficiente ya que este reduce las pérdidas por calentamiento y remueve las impurezas. Generalmente, resulta suficiente el uso de una bomba difusora de aceite apoyada por una bomba rotatoria y una trampa de nitrógeno líquido.

En un experimento típico de matrices la presión del sistema, y en especial la presión de la unidad, debe ser capaz de mantenerse por debajo de 10^{-6} torr. Un vacío más eficiente ($< 10^{-10}$ torr), requiere que las uniones estén cerradas con pastas duras y se requiere de muchas horas de evacuación.

1.2.4. Control de la temperatura

Existen diferentes dispositivos que permiten medir y controlar la temperatura de la matriz. Dichos dispositivos varían en material y en costo dependiendo del rango de temperatura que se desee medir. Los dispositivos más usados son las termocuplas, y aunque no son las más precisas tienen un bajo costo, de tamaño pequeño y con un sistema electrónico sencillo para la medida de la temperatura. Otro de los dispositivos usados es el diodo de silicio, el cual es más preciso en la medición pero tiene un costo alto y es más sensible a los campos

magnéticos. Los bulbos de vapor de hidrógeno son muy sensibles en el rango de 16 a 24 K, por ello se utilizan en combinación con las termocuplas ya que puede ser empleado como calibrador.

Por otro lado es útil para los experimentos de matrices tener la posibilidad de calentar lentamente la matriz con el fin de permitir una difusión lenta de las especies para lo cual se utiliza una pequeña resistencia de calentamiento.

1.2.5. Sistema para manejo de gases

Para la manipulación de los gases y la preparación de las mezclas que se depositarán en la matriz es necesario utilizar una línea de vacío. Si bien no se necesita de un montaje complicado, la línea de vacío debe estar dotada de un manómetro que permita conocer la composición de la mezcla de gases y entradas que permitan la toma de gas diluyente y de los analitos que compondrán la matriz.

1.2.6. Sistema para la generación de especies

La técnica de matrices tiene su mayor importancia en la posibilidad de estudiar especies altamente reactivas tales como intermediarios y radicales libres. Las bajas temperaturas de trabajo (<15 K) posibilitan la preservación de las especies, incluso aquellas altamente inestables y reactivas, por largos periodos de tiempo, facilitando su detección por técnicas sencillas como la espectroscopía infrarroja. Sin embargo, dichas especies deben formarse ya sea justo antes del depósito (durante su tiempo de vuelo desde el puerto de entrada hasta en la ventana fría) o cuando la matriz ya se ha formado sobre la ventana. Entre los métodos más conocidos para generar especies se encuentran la irradiación con luz UV, la pirólisis y las reacciones químicas. También se

utiliza la irradiación con rayos X, el bombardeo electrónico y protónico, el ultrasonido, la descarga de microondas y las descargas eléctricas.

1.2.6.1. Fotólisis

La fotólisis, como su nombre lo indica, consiste en la aplicación de luz, generalmente UV, para la generación de otras especies.

Para experimentos fotoquímicos en matrices se utilizan lámparas de arco de mediana y alta presión como las lámparas de Hg o las de Hg-Xe las cuales cubren un amplio rango del UV y el visible (200 a 800 nm), o lámparas de plasma de argón las cuales tienen una mayor intensidad en la región de 210 a 260 nm. Por otro lado existen lámparas de arco de baja presión, la más común es la lámpara de Hg de baja presión la cual produce luz monocromática de 254 nm. La tabla 1.1 resume el rango de longitud de onda de algunas lámparas.

Tabla 1.1 Rango de longitud de onda de algunas lámparas.

Tipo de Lámpara	Rango [nm]
Hg de alta presión	245 – IR cercano
Xe de alta presión	150 – 900
Hg-Xe de alta presión	150 – 1400
Deuterio	170 – 400
Xe	147 – 210
Kr	125 – 180
Ar	107 – 160
Ne	75 – 100

Por otro lado cuando se usan fuentes de luz de amplio espectro resulta útil filtrar una determinada longitud de onda o rango que no se necesita para la excitación de la matriz. Estos experimentos se pueden realizar fácilmente con el uso de filtros ópticos. Tales filtros pueden

variar desde simples filtros de vidrio coloreados, hasta filtros con avanzados diseños de interferencia, los cuales permiten el paso selectivo de luz con cierta longitud de onda mientras se bloquea el paso del rango o longitud de onda indeseada. Los filtros pueden ser: filtros de corte de vidrio, filtros de interferencia, filtros de soluciones o espejos dicróicos, los cuales reflejan ciertas longitudes de ondas y transmiten otras.^{7,8}

En los apartados 1.5.4 y 1.5.5.1 se discutirán más a fondo las aplicaciones de la fotoquímica de matrices como medio para formar nuevas especies.

1.2.6.2. Pirólisis

El proceso de pirólisis en matrices, como su nombre lo indica, consiste en aplicar calor a la mezcla gaseosa justo antes de que ésta sea depositada sobre la ventana fría con el fin de producir una reacción o serie de reacciones térmicas y que los productos e intermediarios sean detectados por la técnica espectroscópica elegida. Generalmente el dispositivo más convencional consiste en colocar un tubo de pirólisis compacto de cuarzo o un material refractario como la pirofilita [$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], el cual se ensambla en uno de los puertos de entrada de la unidad apuntando directamente hacia la ventana fría, así los productos de la pirólisis alcanzarán directamente la ventana sin entrar en contacto con otras superficies y como el camino es tan corto la posibilidad de reacciones secundarias se ve disminuida.

Otro tipo de técnica más actual es la llamada pirólisis pulsada,^{9,10} el cual consiste de un capilar de aproximadamente 1 mm de diámetro interno y unos pocos centímetros de longitud, insertado dentro de un tubo de óxido de aluminio. El calentamiento lo proporciona un espiral de tungsteno o molibdeno que envuelve alrededor de un centímetro de dicho capilar y puede proporcionar temperaturas de hasta 2000 K. La mezcla se deja pasar por pulsos permitiendo que el gas pase rápidamente y se deposite en la matriz en el orden de los 2 milisegundos.

Una forma menos convencional de pirólisis para la formación de especies reactivas es con el uso de tubos de pirólisis que contienen diferentes reactivos químicos, los cuales al ser calentados y al entrar en contacto con el material de interés, producen la reacción.

1.2.6.3. Celdas Knudsen

Consiste en una celda elaborada de un metal o algún material refractario, el cual posee un orificio por donde pasa el flujo de gas cuando la celda se calienta. Dicha técnica se usa en matrices para depositar analitos poco volátiles en la matriz, para realizar reacciones a alta temperatura y analizar los productos que condensan en la matriz y para generar flujo de átomos metálicos.

1.2.6.4. Descarga de microondas

Pequeñas descargas de microondas pueden usarse también para excitar una muestra y generar otras especies. Las descargas de microondas son muy drásticas y se usa generalmente para producir átomos los cuales reaccionan con otras especies.

1.2.7. Sistema de recepción y análisis de datos

Para la recopilación y el análisis de la información, se requiere el uso de técnicas espectroscópicas, las cuales entregan la información en forma de espectros, interpretados según la naturaleza de la técnica y el fenómeno medido.

1.3. Técnicas espectroscópicas

Existen diversas técnicas espectroscópicas compatibles con el estudio en matrices a bajas temperaturas. La técnica más usada es, sin duda, la espectroscopía infrarroja, debido a la valiosa información que proporciona, su fácil acceso y la simpleza del montaje para el estudio de matrices. Otros tipos de espectroscopías se han implementado para el estudio de matrices a temperaturas criogénicas tales como la espectroscopía Raman, espectroscopía UV visible, resonancia de espín electrónico, resonancia magnética nuclear, Mössbauer y varios tipos de espectroscopía de emisión. A continuación se tratarán las técnicas espectroscópicas más usadas.

1.3.1. Infrarrojo de especies aisladas en matrices

El uso de la espectroscopía IR de especies en condiciones de matriz fue la técnica usada por Whrittle, Dows y Pimentel en 1954.¹ Además fue la técnica empleada por el grupo de Pimentel para las subsecuentes investigaciones y desarrollo de esta técnica.

El avance de la tecnología ha permitido el desarrollo de espectrofotómetros de infrarrojo por transformada de Fourier y el mejoramiento de las fuentes de láser infrarrojos. Ambos avances han contribuido al mejoramiento de la resolución, lo cual, en combinación con las características que proporciona la técnica de matrices permiten resolver más claramente el espectro, haciendo más fácil su interpretación.

1.3.2. Raman de especies aisladas en matrices

El uso de la espectroscopía Raman para el estudio vibracional de especies en condiciones de matriz comenzó en 1965 con el estudio de CH₄ en matriz de kriptón.¹¹ Otros trabajos no se hicieron esperar y en

1971 se reportó el estudio por espectroscopía Raman de otras especies en condiciones de matriz.¹²

La utilización de la espectroscopía Raman en matrices es altamente valiosa sobre todo para el estudio de aquellas moléculas que tienen modos vibracionales poco o nada activos al infrarrojo, ya que se presenta como un complemento a dicha técnica. Si bien los modos vibracionales inactivos en infrarrojo pueden activarse como consecuencia de la matriz, un espectro Raman no dejaría dudas a la hora de asignar dichas vibraciones.

1.3.3. Espectroscopía electrónica de especies aisladas en matrices

La espectroscopía de absorción electrónica fue la primera técnica espectroscópica empleada para caracterizar especies inestables en condiciones de matriz, debido a su alta sensibilidad.¹³ Sin embargo, su uso es limitado ya que pueden caracterizarse especies pequeñas, mientras que para especies más grandes las bandas de absorción son más anchas haciendo más difícil la asignación.

La espectroscopía de absorción electrónica ha servido como herramienta para incursionar en otras técnicas las cuales pueden proveer más información estructural.

1.4. Preparación de la matriz

Para la preparación de mezcla de gases para la formación de la matriz es indispensable, como se mencionó anteriormente, contar con un sistema de manejo de gases tal como una línea de vacío, así como los materiales con los adaptadores necesarios para manipular muestras gaseosas.

Por otro lado, para la preparación de las soluciones gaseosas es necesario contar con gases diluyentes de alta pureza ya que debido a la sensibilidad de la matriz y la alta proporción del gas diluyente, cualquier impureza que este contenga, puede interferir y producir absorciones equivalentes a la del analito de interés. De igual manera la muestra del analito o analitos de interés, deben contar también con una alta pureza.

1.4.1. Gases para la formación de la matriz rígida

La espectroscopía de matrices exige un esfuerzo adicional en la pureza de los componentes que contenga la matriz, y como se mencionó antes, una simple impureza del gas que formará la matriz rígida puede interferir, ya que la proporción de los analitos es muy baja. La elección del gas depende del propósito del experimento y en condiciones óptimas debe formar a las temperaturas de trabajo, sobre la ventana fría, una película transparente y vítrea con buenas propiedades espectroscópicas. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los gases diluyentes pueden ser químicamente inertes (Ar, N₂, Kr, etc), donde el gas proporciona únicamente el aislamiento de las especies en un ambiente rígido, o reactivos (O₂, CO, CH₄, etc), donde el gas que forma el ambiente rígido interacciona con las especies en la matriz, bien sea por reacción inducida por un factor externo como la luz o por reacción química directa con otras especies reactivas formadas dentro de ésta. De un mismo modo, es común realizar, para diferentes propósitos, mezclas de gases, bien sean inertes (Ar/N₂), reactivas (CO/CH₄) o inertes/reactivas (Ar/CO).

Los gases Ar y N₂ son en general los gases de primera elección para la realización de experiencias en matrices debido a su bajo costo (especialmente el N₂) y las temperaturas de trabajo no tan exigentes como cuando se trabaja con neón, donde se requiere una temperatura menor a 6 K. El Kr y el Xe son en general más costosos que el Ar aunque puede trabajarse a mayores temperaturas sin riesgo de evaporación de la matriz.

1.4.2. Relación molar o relación de la matriz

Como se ha tratado en varios apartados de éste capítulo, para obtener las condiciones de matriz, en la cual la especie o especies aisladas estén atrapadas por el gas inerte y donde la probabilidad de interacciones intermoleculares sean bajas, es necesario que la dilución sea alta. En general los trabajos en matrices se realizan en proporciones especie/gas que van desde 1/200 hasta 1/1000. En ocasiones pueden emplearse también relaciones más bajas o más altas dependiendo del requerimiento en algún estudio específico.

1.4.3. Mezcla de la especie o las especies con el gas de la matriz

Para la preparación de la mezcla entre la especie o especies a estudiar y el gas diluyente se debe conocer al menos la volatilidad de la especie de interés, ya que dependiendo de esta característica se elige el método para realizar la mezcla.

Cuando se trata de una mezcla volátil o al menos con algo de presión de vapor a temperatura ambiente (mínimo 0,5 torr), la mezcla puede ser preparada en una línea de vacío en fase gaseosa usando métodos manométricos estándares. Es decir, se realiza una premezcla en fase gaseosa en un balón para gases de al menos 1 litro de volumen el cual se conecta directamente en el puerto de entrada de la unidad. Balones para gases de menor volumen son empleados generalmente cuando se trabaja con sustancias muy costosas, mientras que un balón de un volumen más grande se usa cuando la sustancia de interés tiene poca presión de vapor.

Para el análisis de sustancias menos volátiles la preparación de la mezcla resulta algo más complicada. En estos casos se busca vaporizar la muestra previo a la deposición sobre la ventana, por ejemplo por medio del calentamiento controlado del analito, sin embargo, se debe tener cuidado de no provocar la descomposición de la muestra y para ello se

debe conocer la naturaleza y estabilidad térmica de la misma. El gas diluyente se hace pasar sobre la muestra a velocidad controlada realizando una mezcla *in situ*. Con este método se hace difícil conocer la relación molar de los componentes de la matriz, pero resulta útil para el estudio de sustancias poco volátiles.

Para muchos experimentos en matrices donde la muestra es poco volátil aunque no sea importante conocer la relación molar en la matriz, resulta conveniente, si es posible, tener una idea de la relación. Groner y colaboradores en 1973,¹⁴ reportaron un método para conocer la relación molar en la matriz utilizando un láser pequeño (He-Ne de 2mW). La luz del láser se dirige hacia la ventana fría y se recolectan los datos de la luz reflejada con un radiómetro. Cada capa en la matriz produce una interferencia limitando la intensidad de la luz reflejada. Entonces, si se conoce la densidad del gas diluyente se puede realizar una medida de los mmoles por hora depositados en la ventana. Es recomendable el uso de una válvula micrométrica de aguja para controlar el flujo de gas y estandarizar las condiciones de la deposición pudiéndose estimar el número de moles de analito depositados sobre la ventana por una simple medida del tiempo.

1.4.4. Métodos de deposición de matrices

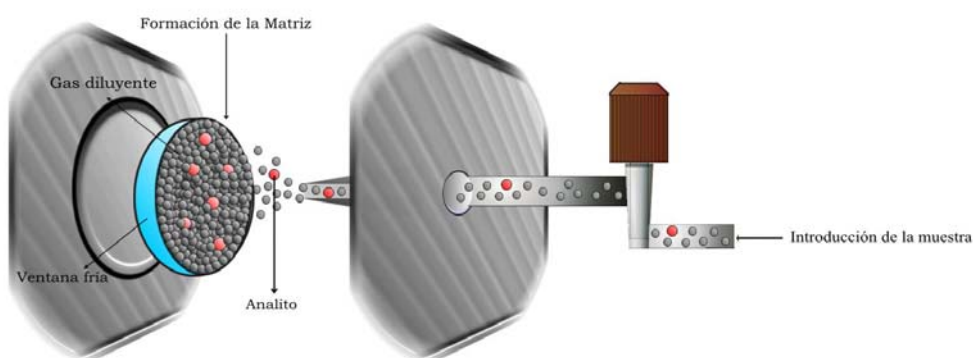


Figura 1.1. Formación de la matriz sobre la ventana fría

Para la deposición en la matriz se utilizan dos técnicas, la técnica de deposición por pulsos y la técnica de deposición continua. A continuación se detallarán cada una de ellas. La figura 1.1 ilustra el concepto de formación de la matriz sobre la ventana fría.

1.4.4.1. *Deposición por pulsos*

La técnica de deposición por pulsos¹⁵ está basada en una serie de condensaciones rápidas sobre la ventana fría. Este método de deposición requiere de un segmento o espacio, previo al puerto de entrada de la unidad, regulado por dos llaves, las cuales permiten o impiden el paso desde el contenedor de la mezcla gaseosa hacia la ventana fría.

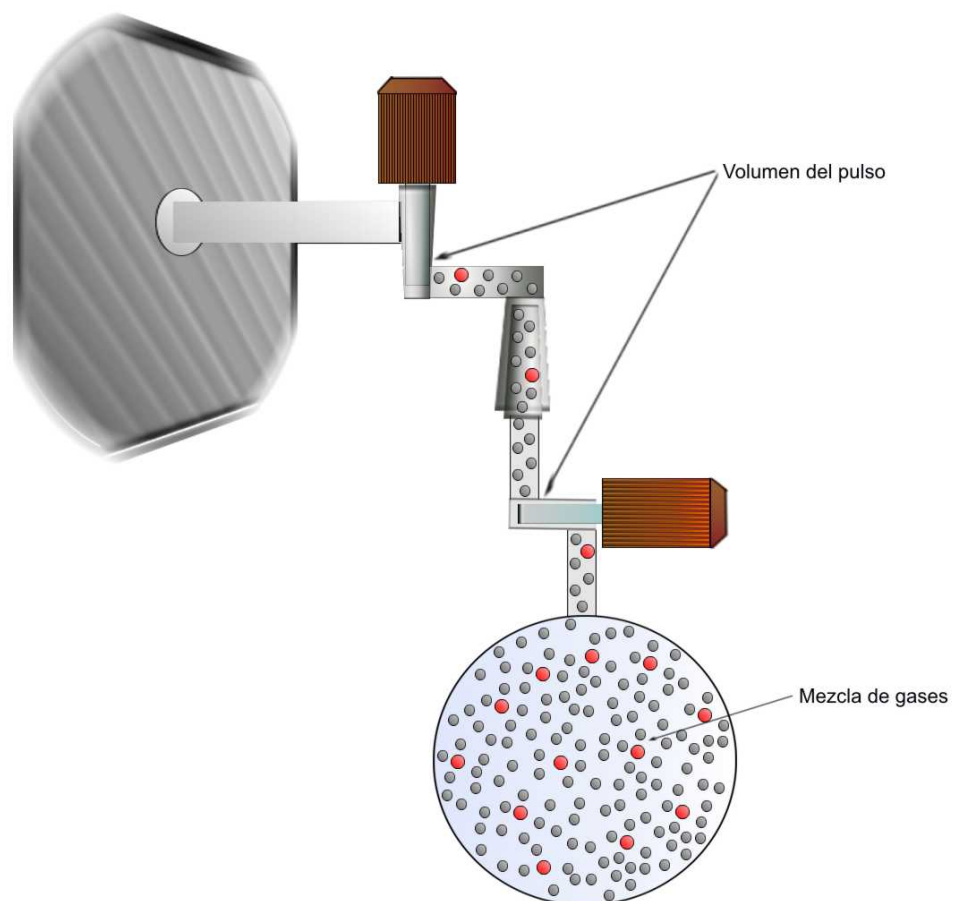


Figura 1.2. Ilustración del método de deposición por pulsos usado en la técnica de matrices

El depósito se realiza expandiendo primero la mezcla gaseosa desde el balón que lo contiene hacia el segmento vacío, y luego, por apertura de la llave más próxima a la unidad, se permite el paso de la mezcla contenida en dicho segmento hacia la ventana fría. Este procedimiento se considera como un pulso y se repite tantas veces como el experimento lo requiera. La figura 1.2 ilustra el concepto de pulsos en la técnica de matrices.

La técnica de deposición por pulsos es empleada cuando se prepara la mezcla gaseosa con anterioridad, es decir, cuando se realiza una premezcla de los componentes gaseosos que formarán la matriz. Presenta varias ventajas tales como una mejor calidad de la matriz formada con mejores propiedades ópticas ya que se forman matrices más transparentes. Además, los efectos causados por la presencia de gases residuales en la matriz, tales como aire y vapor de agua, se ven reducidos.

1.4.4.2. Deposición continua

La técnica de deposición continua consiste en la adición lenta pero ininterrumpida de los componentes de la matriz sobre la ventana fría. En esta técnica se utiliza una válvula de aguja la cual regula el flujo de gas, permitiendo el paso muy lento de éste. Con este método de deposición los componentes de la matriz pueden estar o no premezclados, por lo tanto constituye la herramienta más útil y adecuada para el depósito de sustancias poco volátiles y es esencial cuando se deben emplear especies muy reactivas. La velocidad en el depósito puede variar de acuerdo al tipo de experimento realizado, pero generalmente se utiliza un rango de entre 1 y 10 mmol por hora. De este modo, la formación de una matriz puede requerir largos periodos de tiempo, siendo una de las principales desventajas de este método.

1.4.5. Remoción de la matriz

Una vez terminado el experimento de matriz, es necesario remover las capas de la matriz sobre la ventana. La remoción se fundamenta básicamente en el calentamiento de la ventana fría, ya sea permitiendo el calentamiento lento cuando se desconecta el sistema de enfriamiento (calentamiento de forma natural) o por aplicación de calor adicional sobre la ventana. Para sistemas en que se usa un controlador de temperatura es posible aumentar controladamente la temperatura de la ventana hasta lograr la evaporación de la matriz ya sea con el sistema de refrigeración encendido o apagado. Sin embargo, si se prefiere apagar el sistema de enfriamiento, no se recomienda aplicar calor a la ventana, salvo si así se requiere, debido a que las resistencias que producen el calentamiento pueden verse afectadas.

Por otro lado, se recomienda realizar la evacuación de la matriz mediante el sistema de vacío proporcionado por la bomba mecánica porque de este modo se evita que pueda condensar agua sobre la ventana fría, siendo perjudicial para las ventanas de sales solubles tales como KBr, CsBr y CsI. Además se protege la bomba difusora de sustancias que puedan resultar agresivas.

1.5. Experimentos en matrices

Los experimentos realizados en matrices dependen de las necesidades y propósitos deseados. La principal utilidad de la espectroscopía de matrices radica en el estudio de especies inestables, aunque esto no quiere decir que los estudios sobre especies estables no sean interesantes. A continuación se presenta un esbozo de los estudios más usados que pueden realizarse con esta técnica.

1.5.1. Estudio de moléculas estables

El estudio de moléculas estables en matrices de gases inertes se lleva a cabo utilizando excesos del gas inerte para disminuir la probabilidad de interacción intermolecular, teniendo en cuenta que la interacción con el gas inerte utilizado es baja. La condensación rápida de la mezcla gaseosa sobre la ventana fría hace presumir que las características observadas en la matriz son las mismas que existen en estado gaseoso a la temperatura previa a la deposición.

El estudio de moléculas estables en matrices resulta útil y conveniente para determinar la estructura molecular de una especie, para el análisis de mezclas, para mejorar la calidad de un espectro obtenido de manera convencional y sobre todo para obtener espectros de especies cuyos espectros son complicados en otras condiciones. Por ejemplo, cuando en un espectro IR, aun en fase gaseosa, de una sustancia, hay absorciones con energías muy cercanas, generalmente se presenta una banda envolvente, ensanchada o con hombros, haciéndose difícil distinguir una absorción de otra. El espectro de matrices de gases inertes se caracteriza porque las absorciones se presentan como bandas delgadas y agudas, debido a que las transiciones vibrorrotacionales se encuentran prácticamente inhibidas a las temperaturas de trabajo.

1.5.2. Estudio de complejos moleculares

La técnica de matrices resulta muy adecuada para el estudio de interacciones débiles tales como los complejos moleculares de Van der Waals, gracias a la alta sensibilidad que proporciona esta técnica.

Para el estudio de complejos pueden emplearse tres métodos. El primero consiste en la preparación y el depósito de manera separada de las especies a estudiar sobre la matriz, sin embargo, ambas mezclas gaseosas se depositan simultáneamente en la matriz por el método de deposición lenta, permitiendo el encuentro entre las especies justo antes

de entrar en contacto con la ventana fría. El segundo método consiste en la realización en fase gaseosa de la mezcla de las especies de interés diluidas en el gas elegido para la formación del ambiente rígido. De esta manera las especies interaccionan en estado gaseoso formando los complejos, y la matriz refleja el equilibrio existente en estado gaseoso a la temperatura en la cual se encontraba la mezcla justo antes de la deposición. De un mismo modo, la realización de la premezcla permite realizar ya sea la deposición continua o la deposición por pulsos. Para el estudio de complejos, donde la calidad de la matriz es importante, ya que en general las absorciones son poco intensas y los corrimientos debidos a la formación de complejos pueden ser muy pequeños, resulta generalmente conveniente realizar la deposición por pulsos ya que como se mencionó antes, con dicho método se obtiene una mejor calidad de la matriz, con mejores propiedades ópticas y donde la probabilidad de que condense aire o agua sobre la ventana es menor. Una ventaja adicional vinculada a la deposición por pulsos es el empleo de un dispositivo más sencillo para el depósito de la mezcla gaseosa.

El tercer método utilizado para el estudio de complejos moleculares, especialmente usado en este trabajo, es la formación de complejos como consecuencia de la irradiación fotoquímica de un compuesto depositado en la matriz. En ese caso, como los fragmentos que se forman fotoquímicamente se encuentran dentro del mismo sitio de matriz, la interacción entre ellos se ve favorecida.

1.5.3. Estudio de equilibrios conformacionales

El estudio vibracional de especies en matrices a temperaturas criogénicas resulta especialmente conveniente cuando se espera que la especie pueda adoptar diferentes conformaciones las cuales están en equilibrio a una determinada temperatura. Generalmente las absorciones en el IR, correspondientes a cada conformación, presentan energías muy cercanas, las cuales no pueden ser observadas en un espectro IR común en fase líquida o gaseosa, salvo aquellas absorciones que presentan gran

diferencia de energía y que son relativamente intensas. Dado que en el espectro IR de matrices el ancho de banda disminuye notablemente, es posible entonces observar las absorciones correspondientes a cada conformero.

Para el estudio del equilibrio conformacional en matrices, se pueden realizar diferentes experimentos que permiten ver tanto las absorciones correspondientes a las conformaciones menos estables como la variación de las mismas ante un fenómeno externo como la luz (irradiación de la matriz) o la temperatura (antes de la deposición sobre la ventana).

El experimento más común consiste en variar la temperatura de la mezcla gaseosa sometiéndola a diferentes temperaturas previo a la deposición. Se observa en la matriz el aumento y disminución de las intensidades de las bandas, asignando de este modo, las absorciones que aumentan al incrementar la temperatura a la conformación menos estable y las que disminuyen al conformero más estable.

Otro de los métodos para observar el cambio conformacional y poder realizar una asignación más confiable de las absorciones correspondientes a cada conformación, consiste en irradiar la matriz en tiempos cortos con el fin de lograr la conversión de un conformero a otro con la irradiación. Puede suceder que también se produzca la fotodescomposición de la sustancia, sin embargo, las absorciones existentes al tiempo cero de irradiación que muestren un incremento a expensas de otras que disminuyen pueden relacionarse con las absorciones correspondientes a otras conformaciones menos estables. Por eso, para evitar la fotólisis de la muestra, es recomendable realizar periodos muy cortos de irradiación o buscar una radiación selectiva que le proporcione energía a la sustancia estudiada pero que no genere su descomposición.

1.5.4. Fotoquímica de matrices

La fotoquímica de matrices es una valiosa herramienta con la que es posible estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos ya que la técnica de matrices posibilita la detección de intermediarios que hacen parte del proceso. Esta técnica se fundamenta en el sometimiento de una especie a la radiación adecuada con el fin de conocer su comportamiento en dichas condiciones, lográndose por ejemplo, el aislamiento de confórmeros constitucionales y rotacionales así como su fotoevolución a otras especies, proporcionando información acerca de los intermediarios y productos del proceso, muchos de ellos desconocidos e inestables. El estudio e identificación de las especies que se forman como consecuencia de la irradiación posibilita la determinación de canales de fotoevolución, permitiendo de esta manera el diseño de mecanismos de evolución fotoquímica.

1.5.5. Reacciones fotoquímicas en matrices

La reacción fotoquímica en matrices de gases inertes es uno de los métodos más usados para generar nuevas especies, teniendo como ventaja la posibilidad de estudiar procesos bimoleculares. Además, con esta técnica se hace accesible la obtención y el estudio de aquellas moléculas altamente inestables que sólo pueden ser obtenidas y conservadas a muy bajas temperaturas. Además, gracias a que en condiciones de matriz las especies se mantienen por largos periodos de tiempo, se pueden usar una o varias técnicas espectroscópicas para analizar la matriz.

La técnica se fundamenta en que cuando se mezclan dos especies diferentes y se diluyen con un gas, se espera que en un mismo sitio de matriz se encuentren las dos especies de interés para la reacción. Además, que por la aplicación de luz, se genere la interacción y reacción entre ambas especies. Para reacciones fotoquímicas en matrices generalmente se usan mezclas más concentradas, lo cual aumenta la

probabilidad de que se encuentren dos especies de interés en un mismo sitio.

En un experimento convencional de este tipo los componentes de la mezcla de reacción son depositados sobre la ventana fría. Luego de registrar el espectro de la matriz sin irradiar, se comienza la excitación de la matriz con la fuente elegida para el experimento, detectando los cambios sufridos en ésta por medio de una simple medición con una técnica espectroscópica.

Existen tres técnicas para realizar la reacción y el seguimiento de los cambios en la matriz las cuales dependen de los propósitos de la experiencia. El primero y más simple de los métodos consiste en irradiar la matriz por un periodo de tiempo determinado al final del cual se mide el espectro. Sin embargo, con este método se pierde información acerca del mecanismo del proceso fotoevolutivo, ya que sólo se detectan los productos finales de la fotorreacción, siendo poco probable que se detecten los productos intermediarios. De un mismo modo, si no se dispone de un sistema de irradiación probado y estandarizado, una irradiación prolongada, puede incurrir en el calentamiento de la ventana evaporando la matriz o permitiendo la difusión de los componentes sobre la ventana.

El segundo método, aunque un poco más laborioso, permite un mayor control de los cambios que sufre la matriz. En este caso se somete la matriz a irradiaciones consecutivas por periodos de tiempo determinados, los cuales son generalmente cortos en los primeros periodos y se van incrementando paulatinamente. El espectro de la matriz debe medirse entre tiempo y tiempo de irradiación, detectándose el aumento de la intensidad de las absorciones nuevas y la disminución de la intensidad de las absorciones existentes. Así por ejemplo, una reacción determinada se inicia con 1 minuto de irradiación, luego de medido el espectro se irradian 2 minutos más para un total de 3 minutos, luego 3 minutos más para un total de 6 y así sucesivamente. Generalmente se observan cambios rápidos durante los primeros

minutos y luego sobreviene una meseta la cual determinará el fin de la experiencia. Pero es en medio de estos cambios rápidos donde se puede obtener información valiosa para poder inferir un determinado mecanismo. El tercer método consiste en irradiar la matriz de manera continua y realizar la detección espectroscópica de manera simultánea a la irradiación.

1.5.6. Otras reacciones

La formación de otras especies en matrices puede ser impulsada también por la generación de especies reactivas justo previo a la deposición sobre la ventana, las cuales reaccionan con otra especie de interés ya sea durante el tiempo de vuelo desde el puerto de entrada de la unidad y la ventana o una vez formada la matriz, cuando se continua el experimento con irradiación. En el primero de los casos, se realiza una codeposición simultánea de las dos especies diluidas cada una en el gas elegido para la formación del ambiente rígido, sin embargo, una o ambas especies de interés se tratan previamente para producir especies reactivas, por ejemplo con irradiación con luz UV visible en vacío, pirólisis, descarga microondas, etc., y de este modo, las especies interaccionan y reaccionan previo a la fijación sobre la ventana. En este punto podría también continuarse con irradiación sobre la ventana, todo depende de los propósitos puntuales en el experimento.

Puede suceder que dos especies muy reactivas reaccionen sin necesidad de la aplicación de un procedimiento previo al depósito, por tanto se preparan las mezclas gaseosas por separado y se depositan simultáneamente permitiendo el encuentro de las especies en el camino hacia la ventana, o simplemente una vez formada la matriz, permitir la difusión y la interacción de las especies llevando la matriz a una temperatura levemente superior a la de trabajo (por ejemplo 35 K por 10 minutos).

1.6. Ventajas de la espectroscopía de matrices

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes ha abierto una importante vía de estudio de especies tanto conocidas como desconocidas ofreciendo grandes ventajas sobre los métodos convencionales, tales como la poca cantidad de muestra que se necesita para el análisis ya que es una técnica altamente sensible. De un mismo modo, la baja concentración de la muestra de interés sumado al hecho de que se encuentra diluido en grandes proporciones de gas inerte (a menos que los propósitos del experimento requieran otra cosa), disminuye la probabilidad de que ocurran colisiones moleculares y la temperatura extrema de trabajo (generalmente menor de 15 K) proporciona un ambiente rígido previniendo la difusión de las especies de interés. En los apartados anteriores de este capítulo se han mencionado diversas características de la técnica y sus ventajas, las cuales se resumen a continuación.

1. La matriz formada con gases inertes de alta pureza proporcionan una transparencia efectiva en una amplia región del espectro.
2. La espectroscopía de matrices resulta conveniente cuando se pretenden realizar estudios que involucran la utilización de varios métodos espectroscópicos.
3. La técnica de aislamiento en matrices posibilita el estudio de equilibrios conformacionales o tautoméricos.
4. Las perturbaciones sufridas por la especie aislada, debidas a su interacción con los átomos del gas noble son mínimas.
5. La reducción de la dispersión de los niveles de energía de la especie o especies en estudio, que conjugado con la temperatura extremadamente baja y la rigidez de la matriz, inhibe las transiciones en los estados rotacionales, conduciendo a una reducción de la anchura intrínseca de las bandas de los espectros vibracionales conseguidos en estas condiciones.

6. El aumento de la resolución debido a la supresión de la estructura rotatoria.
7. Las especies existentes en el ambiente rígido a la temperatura de trabajo presentan alta estabilidad, lo cual hace posible mantenerlas inalteradas por largos periodos de tiempo para su estudio. Los principales factores que proporcionan dicha estabilidad son:
 - a. La baja temperatura, la cual reducen al mínimo la energía térmica disponible, disminuyendo la posibilidad de que ocurran reacciones térmicas o de disociación.
 - b. La baja concentración del compuesto de interés la cual reduce al mínimo la posibilidad de encuentro o colisión entre la especie o especies en estudio.
 - c. El ambiente rígido de la matriz el cual inhibe los movimientos rotacionales de las partículas.
8. La técnica permite detectar y caracterizar intermediarios de las reacciones resultantes del tratamiento de la mezcla antes o después de la deposición con diferentes factores tales como luz UV visible, temperatura, microondas, etc.

1.7. Efectos de matriz

Con el fin de realizar una interpretación correcta del espectro de matrices, es necesario entender los diferentes efectos que pueden observarse en la matriz. Estos pueden ser tanto efectos físicos, como químicos y de sitios de matriz (también llamados de caja), aunque, afortunadamente, gracias a la baja interacción entre las especies de interés y el gas inerte, se espera que las bandas IR presenten sólo pequeños corrimientos en comparación con las absorciones observadas en fase gaseosa.

1.7.1. Efectos físicos

Como se mencionó antes, uno de los principales efectos que sufren las especies en condiciones de matriz, es la inhibición de las transiciones en los estados rotacionales. La figura 1.3 ilustra el espectro IR en estado gaseoso del CO₂ en la región 2400 a 2280 cm⁻¹ en comparación con el espectro de esta misma molécula en una matriz de Ar 1 en 10000 a 15 K, medida con una resolución de 0,125 cm⁻¹. Como se observa en la figura el espectro de la matriz muestra dos bandas delgadas en comparación con el espectro IR en fase gaseoso donde se observan las ramas P y R, resolviéndose claramente la estructura fina rotacional, las cuales se extienden considerablemente casi 100 cm⁻¹. Este ancho de banda puede solapar cualquier otro producto cuya absorción recaiga en esa zona. El efecto de la matriz, lleva a la disminución del ancho de banda por inhibición de la estructura fina de rotación. Sin embargo, se puede observar la aparición de otras bandas en el espectro de matriz, las cuales pueden ser no esperadas.

Los efectos físicos que pueden ocasionar la aparición de absorciones extras en el espectro son la resonancia de Fermi, las interacciones variables entre el gas que forma el ambiente rígido y el analito y la agregación molecular.

La resonancia de Fermi, puede hacerse evidente en el espectro de matriz. Así también las interacciones variables entre el gas que forma el ambiente rígido y el analito aumentan cuando este último puede ocupar los huecos producidos como consecuencia de la ausencia de los átomos del gas diluyente en determinados puntos de la matriz. Dichos huecos pueden variar en tamaño y forma generando diversos ambientes para la sustancia de interés (ver figura 1.4) y son diferentes dependiendo del gas o mezcla de gases diluyentes utilizados. De este modo, se generan pequeñas variaciones en la energía de la molécula, evidenciando en el espectro absorciones extras que varían en número, intensidad y energía dependiendo del gas diluyente utilizado. Algunos modos vibracionales pueden verse más afectados que otros, por esta razón es erróneo

interpretar que todos los modos vibracionales de una especie van a ser observados con un mismo patrón de desdoblamiento. La figura 1.5 ilustra las absorciones observadas para el modo vibracional del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ al variar el gas diluyente de Ar a N_2 .

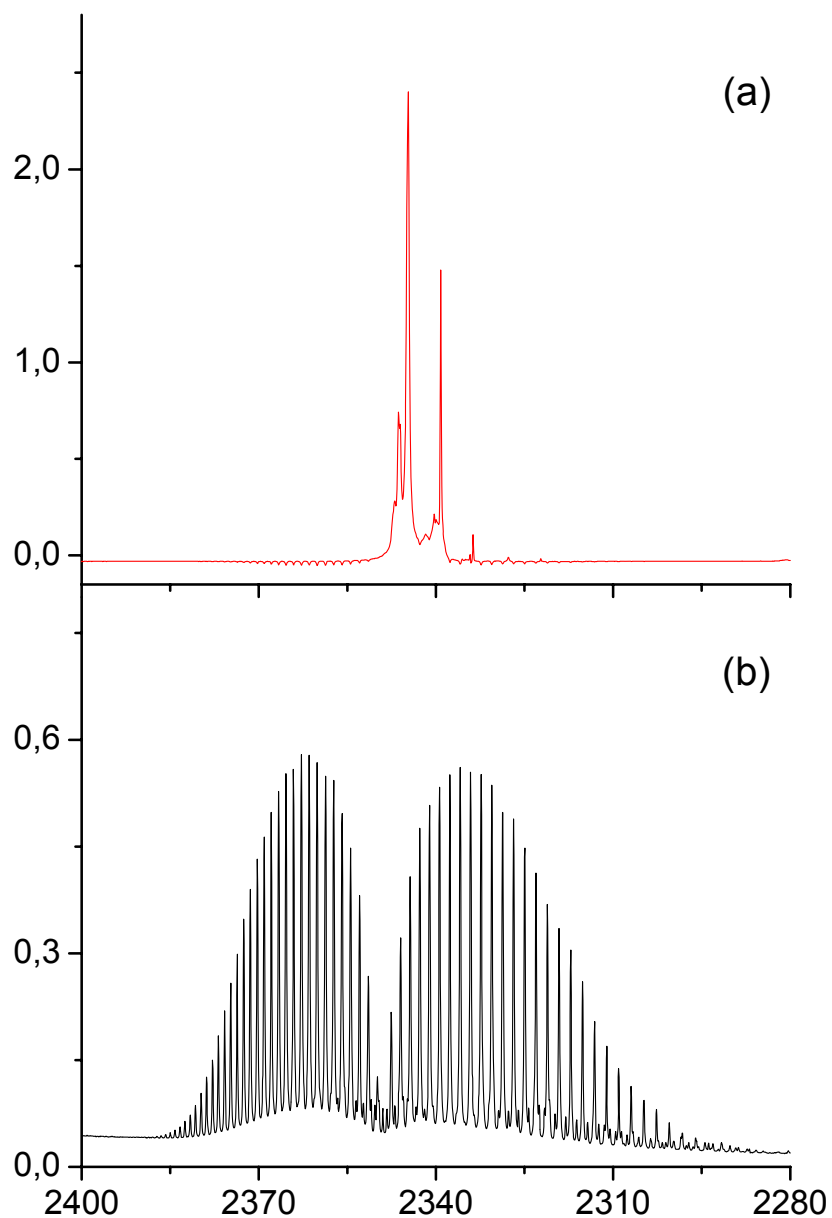


Figura 1.3. Comparación del espectro IR en la región de 2400 a 2280 cm^{-1} de una matriz de Ar dopada con CO_2 a ~ 15 K (a), en comparación con el espectro del CO_2 en fase gaseosa (b)

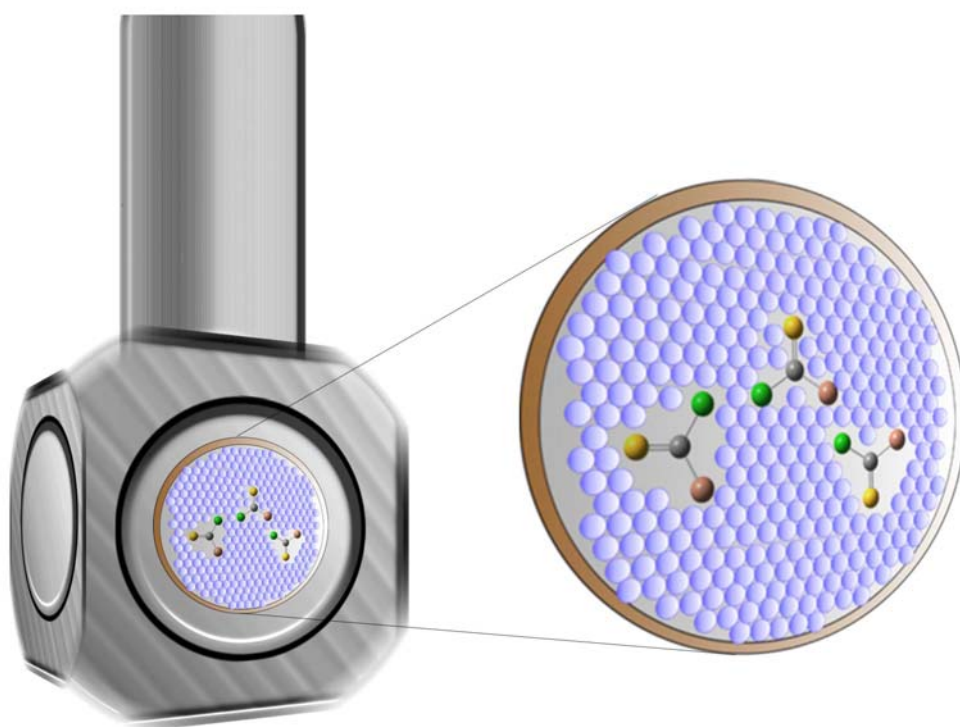


Figura 1.4. Esquematación de los sitios de matriz que se producen sobre la ventana fría

La interacción entre las especies de interés puede también provocar la aparición de absorciones extras en el espectro. Para algunas especies, donde la interacción es débil, la energía puede verse afectada muy poco, sin embargo, existen interacciones que pueden ser muy fuertes, tales como los puentes de hidrógeno donde el corrimiento puede ser grande. La agregación molecular se puede contrarrestar por disminución de la concentración del analito en la matriz, sin embargo cuando se produce dimerización se deben aplicar otros métodos tales como variación de la temperatura previa al depósito para romper o disminuir la interacción. Por otro lado, las impurezas en la matriz tales como agua, nitrógeno, etc, también pueden interaccionar con las especies de interés produciendo corrimientos.

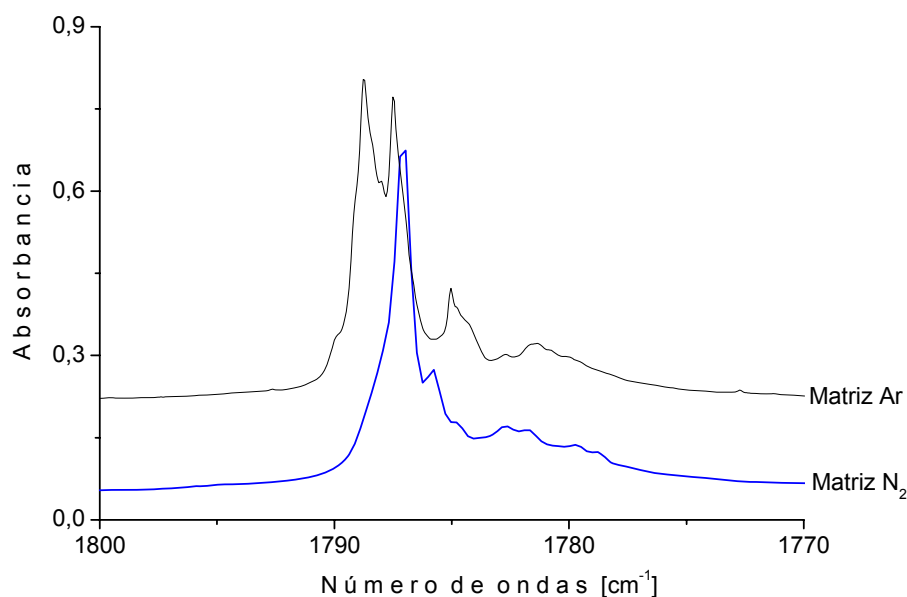


Figura 1.5. Comparación del espectro IR de las matrices de Ar y N₂ del ClC(O)OCH₂CH₃ en la región correspondiente al estiramiento C=O desde 1800 a 1770 cm⁻¹

Por último es importante destacar que moléculas muy pequeñas tales como HCl, H₂, etc., pueden rotar en la matriz a las temperaturas de trabajo, y por tanto en el espectro IR aparecen múltiples absorciones. Una de las principales características de la estructura rotacional de una banda vibracional es que ésta muestra un comportamiento que depende de la temperatura, debido a los cambios en la población de los niveles de energía rotacional, lo cual puede ayudar a determinar cuales absorciones son debidas a este hecho.

1.7.2. Efectos químicos

Cuando se realizan experiencias de matrices y se elige el gas diluyente que formará el ambiente rígido, se prefieren generalmente gases químicamente inertes, pero dependiendo de los objetivos de la experiencia se pueden elegir otros gases reactivos tales como CO. Sin embargo, los gases considerados inertes tales como Ar, Kr, Ne, Xe y N₂ (excepto N₂ en las matrices que involucra metales con los cuales se

presenta coordinación) pueden presentar interacciones con el analito, lo cual produce corrimientos no esperados. El gas neón ha mostrado ser el gas más inerte, pues es el que menor interacción ha producido con muchas especies, sin embargo, el trabajo con Ne requiere de temperaturas de trabajo inferiores a los 6 K, lo cual no está disponible en muchos laboratorios.

1.7.3. Efectos de jaula (Efecto “Cage”)

Este efecto se observa cuando en un mismo sitio de matriz se encuentran dos o más especies distintas, las cuales pueden interaccionar (sin reaccionar) generando perturbaciones en las absorciones observadas experimentalmente. Dicho efecto es más común cuando se generan especies fotoquímicamente por irradiación de la matriz, a menos que la dilución de la matriz sea baja y la probabilidad de encontrar dos especies en un mismo sitio sea mayor. Sin embargo, puede ocurrir, que por efecto mismo de la irradiación las moléculas generadas se ubiquen de diferentes maneras en el sitio de matriz, produciendo interacciones de manera distinta sobre cada átomo que forma la especie y por tanto en el espectro pueden observarse absorciones extras.

Especies generalmente pequeñas podrían tener la suficiente energía para escapar del sitio de matriz, bien sea hacia otro sitio vacío u otro ocupado con otras especies. Este hecho generaría otro tipo de interacciones que pueden también incurrir en las características observadas en los espectros.

1.8. Química computacional

Con el desarrollo de la informática en los últimos años se han desarrollado programas computacionales basados en la química cuántica, capaces de simular un sinnúmero de propiedades

fisicoquímicas tales como la estructura o estructuras estables de una especie química determinada, la diferencia de energía entre ellas, etc. Además, también es posible predecir el espectro vibracional que presenta una determinada especie en estado gaseoso.

La química computacional desempeña un papel fundamental para la identificación de las especies formadas en un determinado proceso llevado a cabo en la matriz, tales como los productos de fotoevolución de una especie o los productos de una reacción fotoquímica, bien sean conformeros de alta energía, nuevas especies, intermediarios reactivos o complejos moleculares.

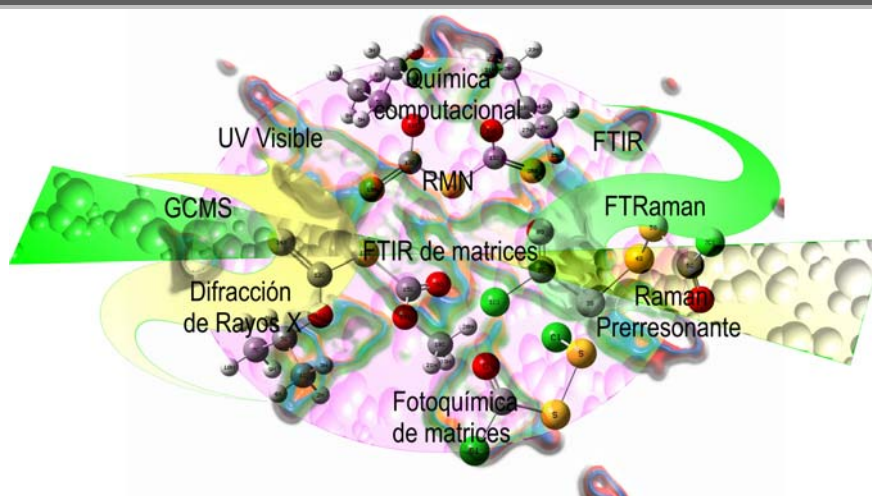
REFERENCIAS

1. Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
2. Norman, I.; Porter, G. *Nature*, **1954**, *174*, 508- 509.
3. Dunkin, I. *Matrix-Isolation Techniques: A practical Approach*; Oxford University press Inc.: New York, **1998**.
4. Barnes, A. J.; Orville-Thomas, W. J.; Müller, A.; Gaufrès, R.; *Matrix Isolation Spectroscopy*; Reidel Publishing Company: Dordrecht, Holland, **1981**.
5. Almond, M. J.; Downs, A. J.; Hawes Clark, R. J. H.; Hester, R. E. *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*; John Wiley & Sons; **1989**.
6. Andrews, L.; Moskovits, M. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*; Elsevier Science Pub. Co. North-Holland: Amsterdam, **1989**
7. Montalti, M.; credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, New York, **2006**.
8. Rabek, J. F. *Experimental methods in photochemistry and photophysics*, Parts 1 and 2
9. Clauberg, H.; Minsek, D. W.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 99-107.

10. Maier, G.; Pacl, H.; Reisenauer, H. P.; Meudt, A.; Janoschek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12712-12720.
11. Cabana, A.; Anderson, A.; Savoie, R. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1122-1123.
12. Shirk, J. S.; Claassen, H. H. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 3237-3238.
13. Meyer, B. *Science*, **1970**, *168*, 783-789.
14. Groner, P.; Stolkin, I.; Günthard, H. *J. Phys. E* **1973**, *6*, 122-123.
15. Perutz, R. N.; Turner J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 452-461.

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**.

Primera parte

Estudios fotoquímicos en matrices

Capítulo 3

Reacciones Fotoquímicas en Matrices de Argón entre el OCS y Cl₂, BrCl, ICl ó IBr

Capítulo 4

Reacciones Fotoquímicas en Matriz de Argón entre el CS₂ y Cl₂, Br₂, BrCl, ICl ó IBr

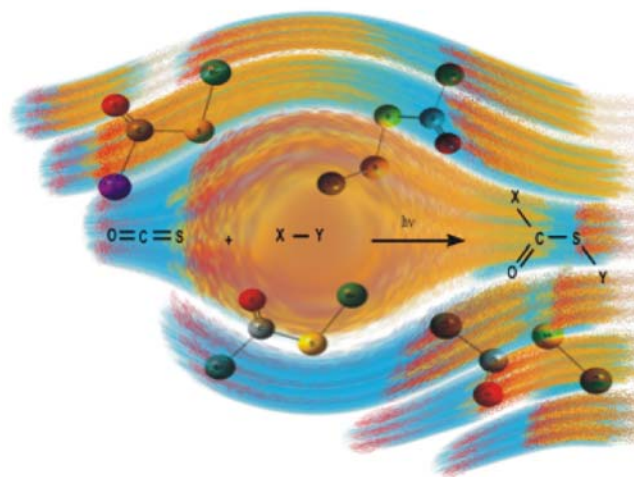
Capítulo 5

Investigación del ClC(O)OCH₂CH₃ mediante el estudio fotoquímico de matrices de Ar y N₂

*“El secreto de la sabiduría, del poder y del conocimiento
es la humildad.”*
Ernest Hemingway
(1896-1961)

CAPÍTULO 3

Reacciones Fotoquímicas en Matrices de Argón entre el OCS y Cl₂, BrCl, ICl ó IBr



3.1. Introducción

Como se trató en el capítulo 1, la fotoquímica de matrices es una valiosa herramienta que permite estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos. Tal es el caso del estudio realizado sobre el *syn* bromuro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SBr, donde la irradiación con luz ultravioleta y visible de una matriz de argón que contiene inicialmente a dicha molécula produce su isómero rotacional *anti*-ClC(O)SBr, su isómero constitucional *syn*-BrC(O)SCl, y la especie triatómica BrSCl, todas desconocidas en ese entonces.¹ El estudio de dicha molécula develó un mecanismo fotoquímico que combina diferentes canales de fotoevolución, el cual se muestra nuevamente en la figura 3.1. Dicho mecanismo sirvió como punto de partida para la postulación del presente trabajo donde la

hipótesis consistía en examinar si los canales de fotoevolución siguen el mismo patrón propuesto cuando se parte del sulfuro de carbonilo, OCS, y moléculas halógenas o interhalógenas, XY, en vez de la molécula XC(O)SY ya formada.

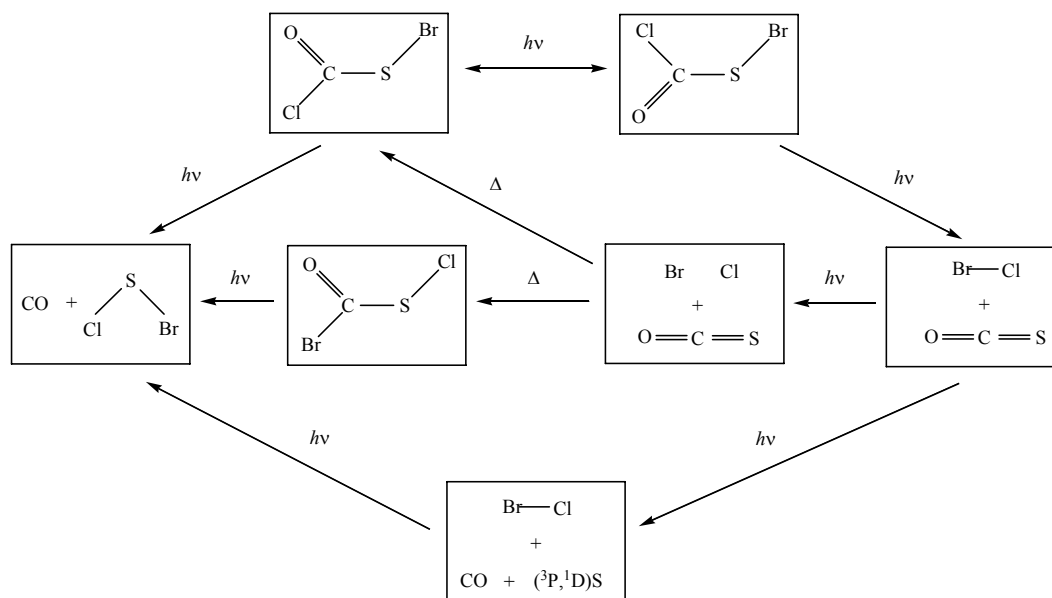


Figura 3.1. Esquema del mecanismo propuesto en la fotólisis del *syn*-CIC(O)SBr en una matriz de argón a bajas temperaturas¹

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 Br₂.² En dicho estudio se encontró que la reacción fotoquímica sigue dos canales de fotoevolución. El primero es la fotodisociación previa del OCS en (³P¹D)S y CO, con la subsiguiente reacción del azufre en su estado excitado ¹D con el bromo, formando la molécula triatómica conocida SBr₂.³ 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 SBr₂. La reacción fotoquímica del OCS y el Br₂ confirmaba entonces, en cierto modo, la hipótesis planteada, a pesar de no haberse detectado la formación de la forma *anti* del BrC(O)SBr.

Por otro lado, el estudio de reacciones fotoquímicas en condiciones de matriz ha sido aprovechado por algunos científicos para estudiar diferentes reacciones que se llevan a cabo en la atmósfera, por ejemplo, entre el ozono, O₃, y diversas especies con el fin de entender el papel que desempeñan ciertos compuestos en su ciclo de destrucción.^{4,5}

El sulfuro de carbonilo, OCS, es el gas azufrado más abundante que se encuentra en la atmósfera, el cual puede alcanzar la estratosfera debido a su alta resistencia a la oxidación.⁶ Allí es finalmente oxidado, contribuyendo de esta manera a la formación de sulfato.⁷ Por otra parte, como es bien sabido, los halógenos tienen gran importancia en cualquier ámbito de la química no solo por su abundancia, sino también porque forman parte de los elementos no metálicos más reactivos. Además, desde el punto de vista ambiental, se les ha asociado también con los mecanismos de destrucción del ozono, ya que compuestos que contienen halógenos, catalizados por luz ultravioleta, pueden formar radicales reactivos que intervienen en el ciclo catalítico de destrucción del ozono en la estratosfera.^{8,9}

Este capítulo describe el estudio de los mecanismos de reacción fotoquímica entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y moléculas halógenas e interhalógenas como el cloro, Cl₂, cloruro de bromo, BrCl, cloruro de yodo, ICl y bromuro de yodo, IBr. Se utiliza la técnica de fotoquímica de matrices como método para estudiar reacciones fotoquímicas "bimoleculares" (OCS + XY), con la posibilidad de detectar la formación de compuestos inestables e intermediarios reactivos tales como complejos moleculares y radicales libres, posibilitando la elucidación de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en la matriz. Así mismo,

se efectuaron cálculos teóricos sobre las moléculas libres determinando tanto las propiedades conformacionales de las diferentes especies aisladas como el espectro vibracional teórico para aquellas moléculas que lo ameriten, bien sea por ser nuevas o por la escasez de datos provenientes desde la literatura.

3.2. Preparación de las muestras

Las muestras comerciales de Cl_2 , ICl y IBr se purificaron por condensaciones repetidas trampa a trampa en vacío para remover las impurezas, debido a que pequeñas trazas de Cl_2 y Br_2 en las muestras de ICl y IBr pueden reaccionar con el OCS dando resultados erróneos. Además, una muestra impurificada con I_2 puede dificultar los estudios fotoquímicos debido a la alta sección transversal de absorción. El BrCl se preparó realizando una mezcla equimolar de Cl_2 y Br_2 , que contiene las tres especies en equilibrio.¹⁰ El OCS y el gas argón (BOC, grado investigación) se usaron sin ser purificados de manera previa.

Las mezclas de los gases se prepararon por métodos manométricos estándares. En una línea de vacío la mezcla se preparó adicionando al balón diferentes proporciones de los analitos Cl_2 , ICl ó IBr y OCS, por ejemplo, 1:1 torr, 1:2 torr, 2:1 torr, etc, y para el experimento con BrCl , se preparó una mezcla equimolar de Cl_2 y Br_2 y luego se adicionó OCS también en diferentes proporciones. Una vez mezclados los analitos en fase gaseosa, se adicionó argón como diluyente, aproximadamente 200 torr. Luego, la mezcla se depositó sobre una ventana de CsI enfriada a 15 K por medio de un criostato (Air Products, model CS202) usando la técnica de deposición por pulsos. Para cada experimento se prepararon diferentes mezclas variando la proporción de los componentes (XY:OCS:Ar) con el fin de monitorear el efecto de la concentración en los productos obtenidos, así como la reproducibilidad del experimento.

El espectro IR de la matriz se registró con una resolución de 0,5 cm^{-1} y 256 barridos, usando un instrumento FTIR Nicolet Magna-IR 560

equipado con detectores MCTB o DTGS (Para un rango de 4000-400 cm^{-1} o 600-250 cm^{-1} respectivamente). A medida que se realizaban las deposiciones se observaba el espectro IR parcial de la matriz que se iba formando, con el fin de registrar una matriz con la suficiente cantidad de muestra para observar claramente los fotoproductos, debido a que en algunos casos la producción podría no ser eficiente. Luego de la deposición final, se tomó un espectro de la matriz sin irradiar el cual fue llamado tiempo cero. Seguidamente, se comenzó la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) empleando una lámpara de Hg-Xe de 800 W, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua para absorber las radiaciones infrarrojas y además minimizar algunos efectos de calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento de nuevas bandas. Además, el monitoreo del espectro a diferentes tiempos de irradiación permite detectar intermediarios de la reacción y tener un mayor conocimiento de los cambios que sufre la matriz.

3.3. Cálculos teóricos

Haciendo uso del programa Gaussian 98 y de las grandes posibilidades que se han desarrollado con la informática, se llevaron a cabo cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad, (B3LYP) y ab initio (HF y MP2) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, O y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ¹¹ el cual incluye un potencial core efectivo (ECP) para los átomos de Br y I.

En primera instancia se realizaron barridos de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y, con el fin de obtener los mínimos de energía global y local. Como la técnica de matriz posibilita el estudio de conformeros altamente inestables, se consideraron, por lo tanto, todas las estructuras correspondientes a mínimos de energía. En segundo lugar se realizaron las optimizaciones de cada mínimo y se

calcularon los espectros vibracionales teóricos de aquellas especies desconocidas o poco estudiadas, asegurando además, que no se encuentran frecuencias imaginarias.

3.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para todas las moléculas del tipo XC(O)SY que pueden formarse en esta experiencia se realizaron curvas de energía potencial variando el ángulo de torsión alrededor de los átomos X-C-S-Y utilizando los métodos B3LYP y HF en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Los mínimos encontrados se optimizaron y de este modo se calcularon las distancias y los ángulos de enlace para aquellas especies desconocidas o poco estudiadas. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron usando técnicas de gradiente estándar por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

Como será mostrado más adelante, los compuestos halogenuros de halogenocarbonilsulfenilo, XC(O)SY, presentan dos mínimos de energía, los cuales corresponden a la forma *syn* y a la forma *anti* con respecto al carbonilo, constituyendo la forma *syn* el mínimo global y la forma *anti* a un mínimo local (ver figura 3.2).

Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a estructuras correspondientes a mínimos de energía potencial para las cuales no se encontró ninguna frecuencia imaginaria. Los números de ondas de las vibraciones fundamentales calculadas con la aproximación de HF se escalaron por un factor de 0,9 teniendo en cuenta la sobreestimación conocida que caracteriza a dicho método.

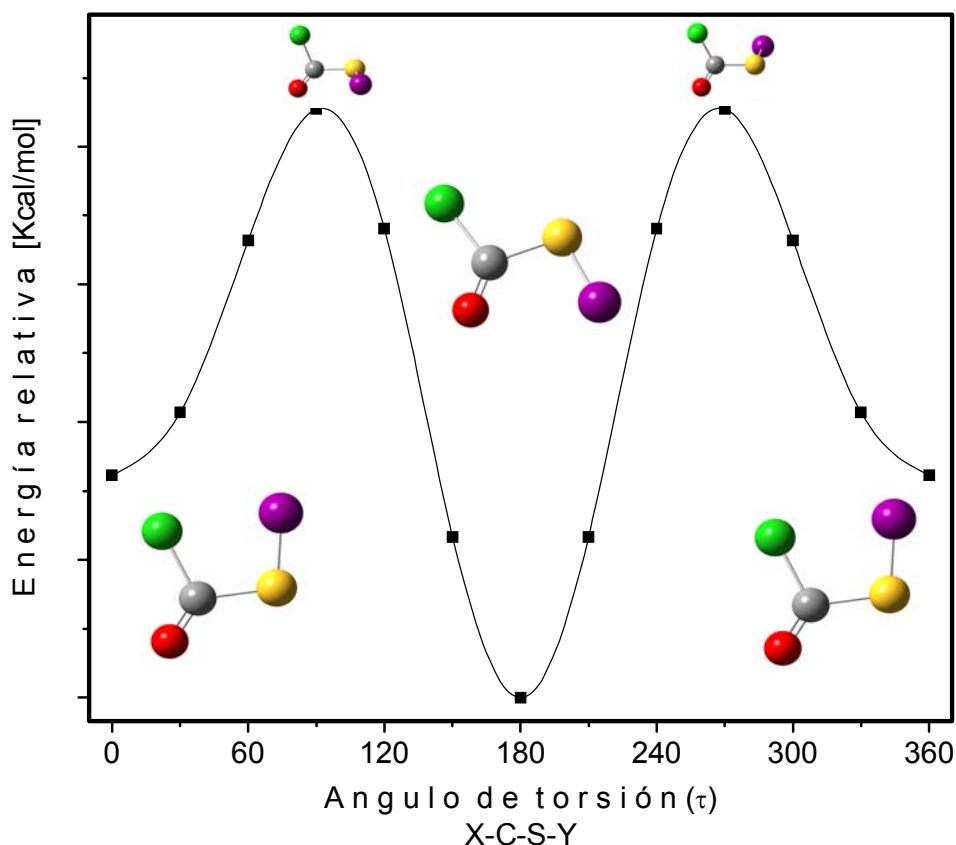


Figura 3.2. Representación esquemática de la curva de energía potencial para los compuestos XC(O)SY

3.4. *Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y el cloro, Cl_2*

Para el estudio fotoquímico en condiciones de matriz entre Cl_2 y OCS, se prepararon mezclas con diferentes proporciones de Cl_2 , OCS y Ar, tales como 1:1:200, 1:2:200 y 2:1:200. Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, alcanzando en general un promedio de 20 deposiciones. En este punto, la banda del estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbonilo ($2049,8 \text{ cm}^{-1}$)^{12,13} satura el espectro, pero de este modo es posible observar productos que se forman en pequeñas cantidades. Al alcanzar el espesor de la matriz deseado, se procedió a tomar el espectro IR el cual se nombró para todos los casos tiempo cero.

Dicho espectro mostró únicamente la banda atribuida al OCS libre en conjunto con las perturbaciones debidas a la presencia del cloro.

Una vez formada la matriz y controlado el tiempo cero, se comenzó a irradiar paulatinamente con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) controlando los cambios sufridos en la matriz con la medida del espectro infrarrojo en diferentes tiempos de irradiación, generalmente 15, 30, 60, 180 y 300 minutos, contados como tiempo total de exposición. El ambiente rígido de la matriz permite interrumpir la irradiación en el tiempo deseado para tomar los espectros infrarrojo y luego continuar irradiando para que las especies prosigan con el canal fotoevolutivo. Los cambios sufridos en la matriz fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación. Primero se observó la aparición de una banda alrededor de 2138 cm^{-1} identificada como monóxido de carbono, CO, el cual se forma tempranamente por fotodisociación del OCS. Además, el CO formado interactúa con el Cl_2 y es posible observar también las bandas atribuidas al complejo de van der Waals $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$ a $2140,6 \text{ cm}^{-1}$.^{14,15} (ver figura 3.3)

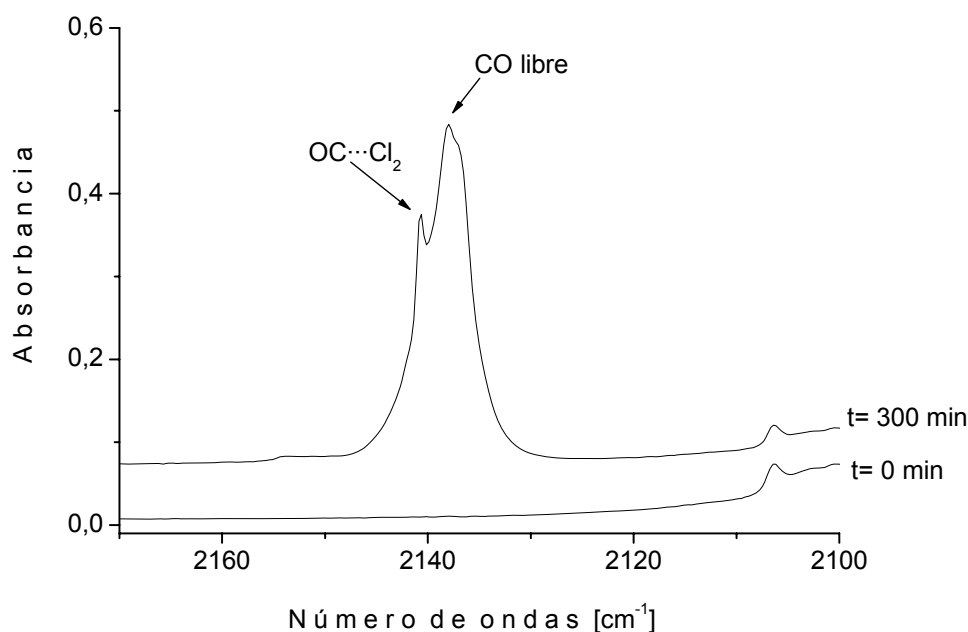


Figura 3.3. Espectros FTIR en la región de 2170 a 2100 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 2:1:200, antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

El espectro infrarrojo evidencia cambios en la matriz con la irradiación. El cambio más remarcable que sirvió para determinar fehacientemente que algún tipo de reacción (más allá de la disociación del OCS) se llevó a cabo en la matriz, fue en un principio el crecimiento de bandas nuevas alrededor de 1800 cm^{-1} , las cuales dieron la idea de la formación de especies que contienen el grupo carbonilo, C=O, en su estructura. Además, se observaron bandas nuevas en las regiones alrededor de 800 , 550 y 450 cm^{-1} , zonas en las cuales se presentan los estiramientos Cl-C-S antisimétrico, Cl-C-S simétrico y el estiramiento S-Cl.

Como se planteó inicialmente, la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el OCS con Cl_2 produjo, en efecto, el *syn* cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SCl,^{16,17} el cual se identificó gracias a su absorción característica alrededor de 812 cm^{-1} . Sin embargo, debido a su bajo rendimiento, la segunda absorción más intensa de este compuesto, el estiramiento C=O alrededor de 1796 cm^{-1} , fue solapada por la banda fundamental del estiramiento C=O del fosgeno, OCCl_2 , a $1810,0\text{ cm}^{-1}$, el cual tuvo un alto rendimiento. El fosgeno se identificó además por las absorciones a $840,4/837,4$, $581,2$ y $572,5\text{ cm}^{-1}$ asignadas al ν_{as} (Cl-C-Cl), δ_{oop} (C=O) y ν_{s} (Cl-C-Cl) y por las bandas a $1840,6/1834,6$ y $1010,2\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a las combinaciones ($\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$) y ($\nu_2 + \nu_6$) respectivamente.¹⁸ Se identificaron además absorciones propias de otras especies, tales como el radical cloroformilo, ClCO^* ,¹⁹ cuya banda característica del estiramiento C=O se observó a $1877,1\text{ cm}^{-1}$, el cloruro de azufre, SCl_2 ,²⁰ identificado por bandas a $517,5\text{ cm}^{-1}$ [ν_{as} (Cl-S-Cl)] y $515,8\text{ cm}^{-1}$ [ν_{as} (Cl-S-³⁷Cl)], el complejo $\text{OCCl}_2 \cdots \text{Cl}_2$ ²¹ a $847,5\text{ cm}^{-1}$ y el *syn* cloruro de clorocarbonildisulfenilo, *syn*-ClC(O)SSCl.^{22,23} Todas las especies se identificaron por comparación de las bandas observadas en el espectro con los datos reportados en la literatura en condiciones similares a estos experimentos, con excepción del compuesto ClC(O)SSCl cuyos datos reportados corresponden a la fase líquida tomada en película y en solución de cloroformo deuterado,^{22,23} siendo además su descripción vibracional preliminar. Para dicho compuesto disulfuro, la asignación se

basó en la concordancia con los cálculos computacionales y en la cercanía de las pocas absorciones reportadas en la literatura en otras condiciones con las obtenidas en la matriz, ya que como es bien conocido, las absorciones infrarrojas generalmente sufren corrimientos debido a las interacciones intermoleculares existentes en otras fases tales como la líquida y la sólida, mientras que en la fase gaseosa las moléculas se encuentran dispersas. Así, las absorciones encontradas en la matriz a 1772,9, 803,8, 547,9, 490,2 y 456,3/445,3 cm^{-1} se atribuyeron a el ν (C=O), ν_{as} (Cl-C-S), ν_{s} (Cl-C-S), ν (S-S) y ν (S-Cl) del *syn*-ClC(O)SSCl respectivamente, mientras que la literatura reporta absorciones a 1795 cm^{-1} [ν (C=O)], 795 cm^{-1} [ν_{as} (Cl-C-S)] y 490 cm^{-1} [ν (S-S)] para el compuesto en fase líquida. ²²

En la tabla 3.1 se detallan todas las absorciones nuevas que aparecen después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Las figuras 3.4 y 3.5 muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 5 horas (300 minutos) de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 3.1. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de Cl₂, OCS y Ar

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
ν [cm^{-1}]			
2140,6	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^a
2137,9	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
1877,1	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^b
1840,6)	OCCl ₂	$\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$	1840,61)
1834,6)			1834,71)
1810,0	OCCl ₂	ν (C=O) (ν_1)	1810,12 ^c
1772,9	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (C=O)	1795 ^d

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente	
	ν [cm ⁻¹]	Especie		Modo vibracional
	1010,2	OCCl ₂	ν ₂ + ν ₆	1010,08 ^c
	847,5	OCCl ₂ ...Cl ₂	ν _{as} (Cl-C-Cl)	847,8 ^e
	840,0 } 837,4 }	OCCl ₂	ν _{as} (Cl-C-Cl) (ν ₅)	837,36 } 837,20 } ^c
	812,2	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν _{as} (Cl-C-S)	812,4 ^f
	803,8	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν _{as} (Cl-C-S)	795 ^d
	581,2	OCCl ₂	δ _{oop} ^h (C=O) (ν ₄)	581,21 } 580,88 } 580,56 } ^c
	572,5	OCCl ₂	ν _s (Cl-C-Cl) (ν ₂)	568,29 } 564,75 } 561,12 } ^c
	547,9	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν _s (Cl-C-S)	
	517,5	SCl ₂	ν _{as} (Cl-S-Cl)	517,5 ^g
	515,8	SCl ₂	ν _{as} (Cl-S ³⁷ Cl)	515,2 ^g
	490,2	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (S-S)	490 ^d
	456,3 } 445,3 }	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (S-Cl)	

^a Referencia 15, ^b Referencia 19, ^c Referencia 18, ^d Referencia 22 (IR en fase líquida), ^e Referencia 21, ^f Referencia 16, ^g Referencia 20, ^h δ_{oop} deformación fuera del plano.

El producto más eficientemente formado en la fotorreacción fue el fosgeno. En este caso se requiere primero la disociación del OCS en CO y S y luego una reacción del CO con el Cl₂. Pero con base en las evidencias de las especies observadas en la matriz, la reacción depende también de la previa disociación del Cl₂. Los átomos de Cl[•] interactúan con el CO y con los demás átomos que se encuentran en el mismo sitio de matriz, formando primero el radical ClCO[•] el cual, por adición de otro átomo de Cl[•] origina el fosgeno. Además, la interacción de este radical con átomos de S y Cl[•] produce el *syn*-ClC(O)SCl, y obviamente, la interacción del azufre con dos átomos de cloro produce el SCl₂. Sin embargo, el

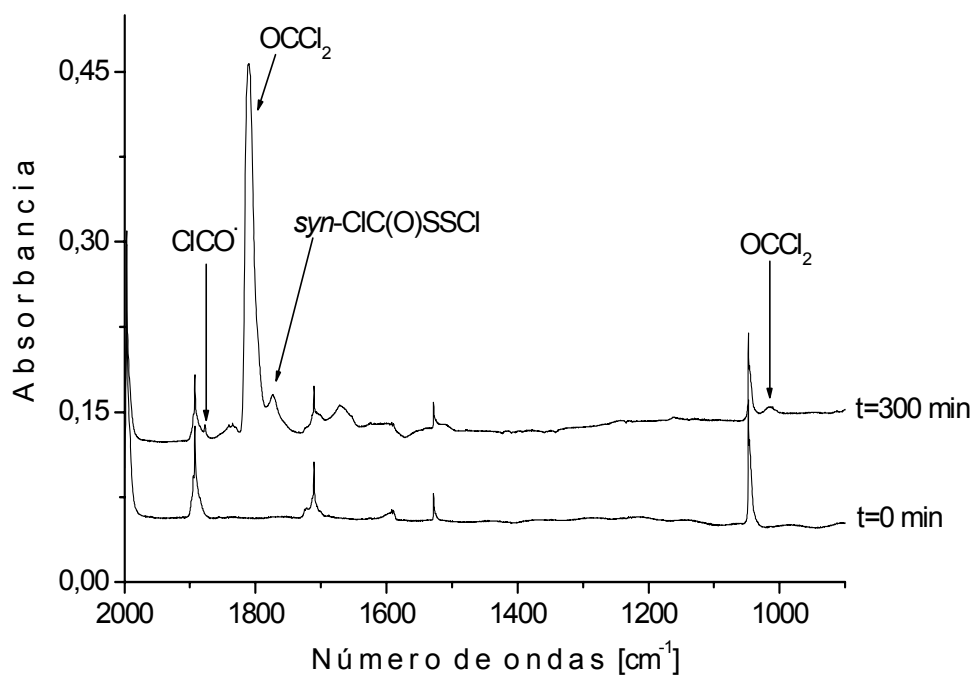


Figura 3.4. Espectros FTIR en la región de 2000 a 900 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 1:1:200, antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

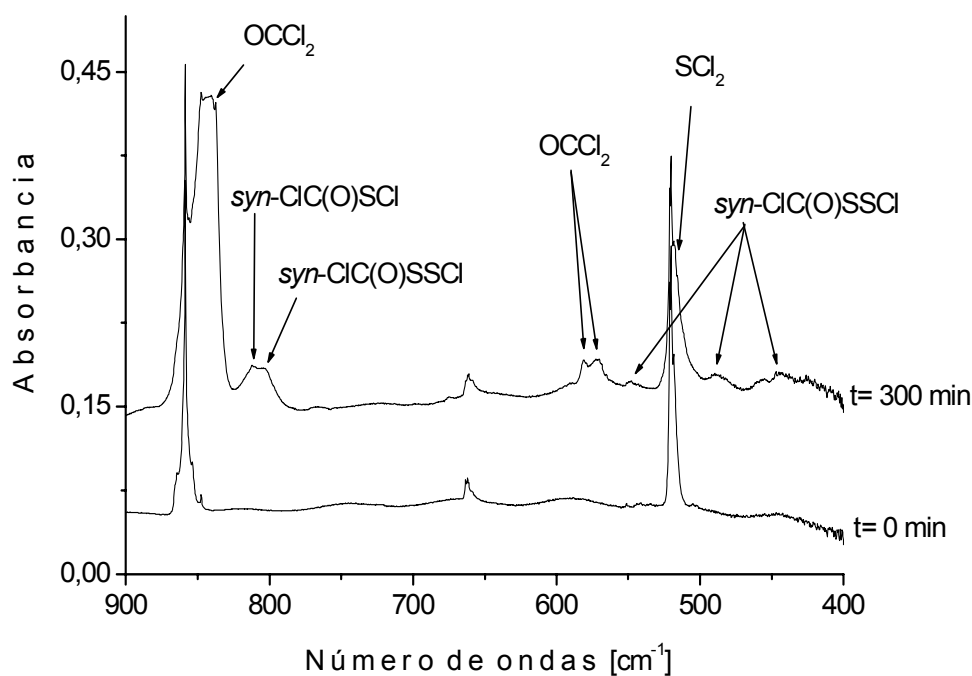
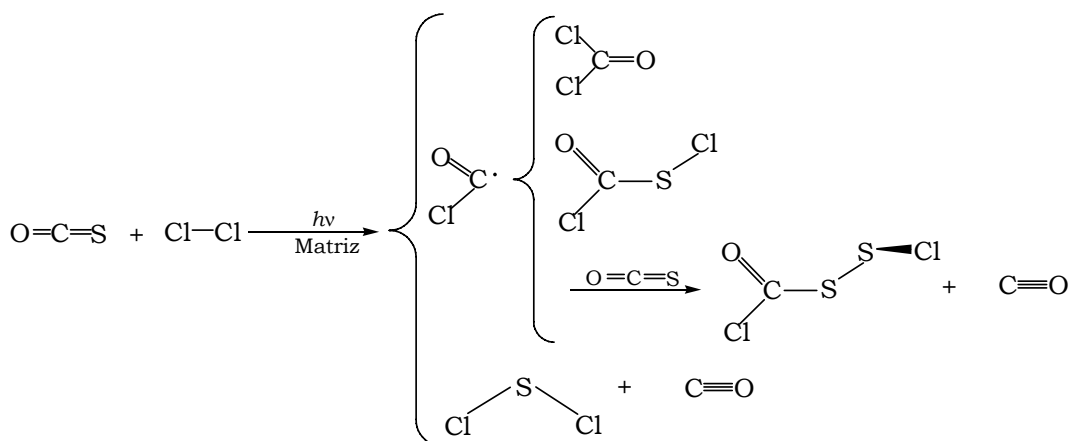


Figura 3.5. Espectros FTIR en la región de 900 a 400 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

syn-ClC(O)SSCl se identificó también en la matriz. Este producto es inesperado debido a que se presume que en cada sitio de matriz hay sólo una molécula de Cl₂ y una molécula de OCS, lo cual evidentemente no fue así ya que la manera más simple en la que se puede formar dicho producto es que en un mismo sitio de matriz se encuentren dos moléculas de OCS y una molécula de Cl₂. Así, fue evidente que en las experiencias donde la proporción relativa de Cl₂ era mayor al OCS, se favoreció la formación de OCCl₂, en cambio, en las experiencias donde la proporción relativa de OCS era mayor a la del Cl₂, se favoreció la formación del *syn*-ClC(O)SSCl, *syn*-ClC(O)SCl y SCl₂. Las evidencias muestran que el radical cloroformilo es la especie de la cual surgen los productos que contienen el grupo carbonilo en su estructura, favoreciéndose la formación de fosgeno sobre las demás especies. El esquema 3.1 muestra los productos observados en la matriz.



Esquema 3.1. Productos formados por irradiación de una matriz de argón que contiene una mezcla de Cl₂ y OCS

Con el fin de determinar la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, así como el comportamiento de los productos durante la fotoevolución, se graficó la integral de las intensidades versus el tiempo de irradiación de las nuevas bandas, como se muestra en la figura 3.6. Dicho gráfico ayudó además a distinguir las bandas asignadas al compuesto *syn*-ClC(O)SSCl^{22,23} ya que de este sólo se conocen tres absorciones fundamentales reportadas en fase líquida. De esta forma y

por comparación con los cálculos computacionales fue posible asignar completamente las absorciones a dicho compuesto, aportando dos nuevas bandas fundamentales no reportadas con anterioridad, demostrándose además que las bandas están relacionadas entre sí por la misma tendencia de crecimiento, es decir, todas ellas mantienen un comportamiento similar durante todo el tiempo de irradiación.

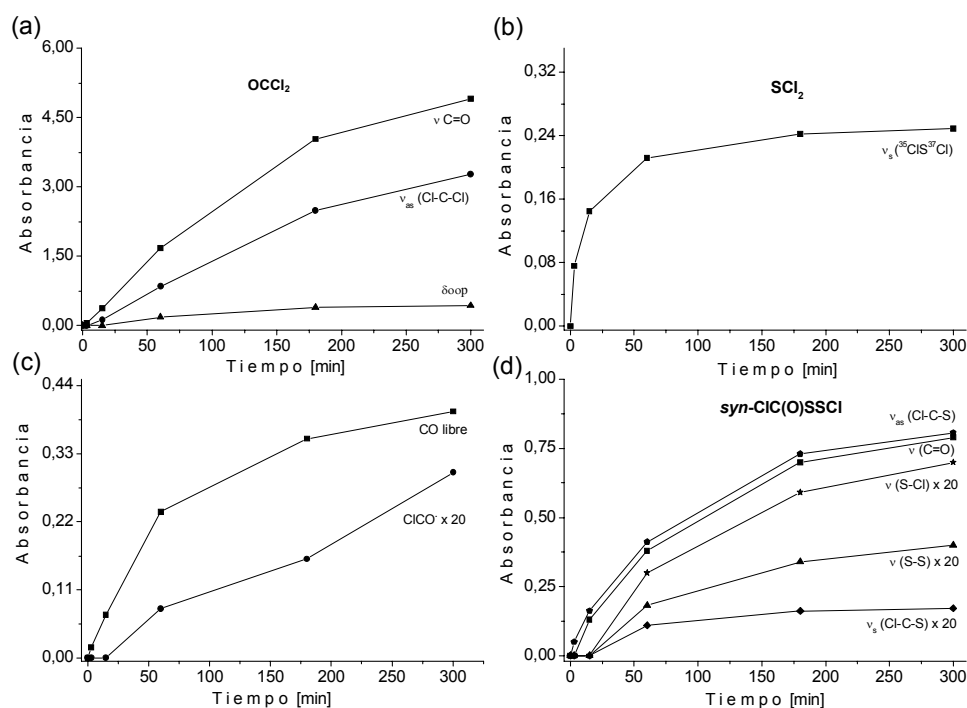


Figura 3.6. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) OCCL₂, (b) SCl₂, (c) CO y ClCO^{*} y (d) ClC(O)SSCl en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl₂:OCS:Ar = 1:1:200

El comportamiento del SCl₂ durante el proceso fotoevolutivo merece especial atención, ya que esta especie se produce desde el inicio de la irradiación de manera muy rápida. Esto evidencia claramente que su formación está acompañada por la previa disociación del OCS en CO y S en su estado excitado ¹D el cual según esta tendencia reacciona rápidamente con Cl₂ produciendo el SCl₂. Dicho producto es esperado si nos dirigimos al mecanismo diagramado en la figura 3.1 donde se propone que su homólogo BrSCl puede ser formado desde la reacción directa de BrCl con azufre o como producto de degradación del

correspondiente ClC(O)SBr o BrC(O)SCl.¹ En el caso de la reacción de OCS con cloro, se observa claramente que el canal predilecto para la formación de este compuesto es la reacción directa y no como producto de degradación del ClC(O)SCl, pues como se mostró con anterioridad el rendimiento del compuesto sulfenilcarbonílico fue bajo y la tendencia de crecimiento del SCl₂ evidencia una formación temprana. De igual modo, el radical cloroformilo muestra un crecimiento irregular con el tiempo de irradiación. Dicha irregularidad puede deberse a su participación como intermediario que da origen a los diferentes productos que contienen el grupos ClC(O)- los cuales mostraron comportamientos regulares con el tiempo.

Por último es importante advertir que no se observó la formación del confórmero rotacional *anti* del cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *anti*-ClC(O)SCl, a menos que su producción fuese tan baja como para que sus absorciones estuviesen a nivel del ruido, a diferencia de lo ocurrido cuando se irradia una matriz que contiene inicialmente el confórmero *syn*-ClC(O)SCl en el que se observa claramente la formación de su isómero rotacional por sus dos bandas principales alrededor de 1714 y 886 cm⁻¹ las cuales pertenecen a ν (C=O) y ν_{as} (Cl-C-S).¹⁷ Esta ausencia puede estar asociada al bajo rendimiento de formación del confórmero *syn* en el proceso, así como un requerimiento de mayor tiempo de irradiación para que se produzca la conversión.

3.4.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz en la fotorreacción del OCS y el Cl₂ han sido ya estudiados teóricamente en profundidad, excepto el *syn*-ClC(O)SSCl, para el cual los datos encontrados en la literatura son escasos. Todos los estudios teóricos realizados para esta especie se detallan en el capítulo 8.

3.5. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de bromo, BrCl**

El estudio fotoquímico en condiciones de matriz entre BrCl y OCS, se realizó preparando una mezcla de Cl₂, Br₂, OCS y Ar en proporciones Cl₂:Br₂:OCS:Ar 1,5:1,5:0,5:500, usando métodos manométricos estándares. La muestra se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, alcanzando en promedio 20 deposiciones. Una vez alcanzado el espesor deseado de la matriz, se procedió a tomar el espectro IR del tiempo cero, el cual mostró no solo las bandas atribuidas al OCS libre (2049,8 cm⁻¹)^{12,13} y a las perturbaciones debidas a la presencia del cloro y del bromo, sino también las absorciones correspondientes al BrCl (alrededor de 420 cm⁻¹).²⁴

Una vez formada la matriz se comenzó con la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) midiéndose el espectro infrarrojo a diferentes tiempos de irradiación, 3, 6, 15, 30, 60 y 240 minutos, contados como tiempo total de exposición. Los cambios sufridos en la matriz con la irradiación fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación, observándose como era de esperar la aparición de la banda perteneciente al monóxido de carbono, CO, alrededor de 2138 cm⁻¹. De igual manera, como se muestra en la figura 3.7, el CO formado interactúa con el Cl₂, el Br₂ y el BrCl formando los conocidos complejos de van der Waals OC⋯BrCl, OC⋯Br₂ y OC⋯Cl₂ a 2148,1, 2144,1 y 2140,6 cm⁻¹ respectivamente.^{14,15}

Se observó el desarrollo de bandas nuevas en zonas tales como 1800 y 800 cm⁻¹. Como es lógico en esta reacción, se esperan productos provenientes de la reacción Cl₂/OCS, Br₂/OCS y ClBr/OCS ya que son las posibles combinaciones en los diferentes sitios de matriz considerando reacciones de tipo bimolecular. Por comparación con los resultados obtenidos en la reacción fotoquímica de Cl₂ y OCS, se encontró que tanto el *syn* cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SCl,¹⁶ como el fosgeno, OCCL₂,¹⁸ se formaron en la matriz pero su

rendimiento fue muy bajo. Del mismo modo, la reacción fotoquímica entre el Br₂ y el OCS ya había sido estudiada por Romano et al.² por ello, los productos de esta reacción se compararon directamente. Así, se observó la formación de una pequeña cantidad de bromuro de bromocarbonilsulfenilo, BrC(O)SBr, pero ni el bromofosgeno, OCB₂, ni el dibromuro de azufre, SBr₂ se formaron en la matriz. La no detección de OCB₂ en dicha reacción no es un resultado extraño si nos remitimos a que en la reacción reportada entre el OCS y el Br₂ sólo se evidenciaron las absorciones características del correspondiente compuesto sulfenilcarbonílico y de CO y SBr₂². Con respecto a la ausencia del SBr₂, en dicha reacción reportada se observó que este producto se hacía evidente después de 1 hora de irradiación lo cual hace concluir que el canal de fotoevolución seguido para la formación del SBr₂ a partir de la reacción de OCS con Br₂ es producto de degradación del *syn*-BrC(O)SBr, sustancia formada en muy pequeñas cantidades en esta reacción y no como un producto directo de la reacción del OCS y el Br₂.

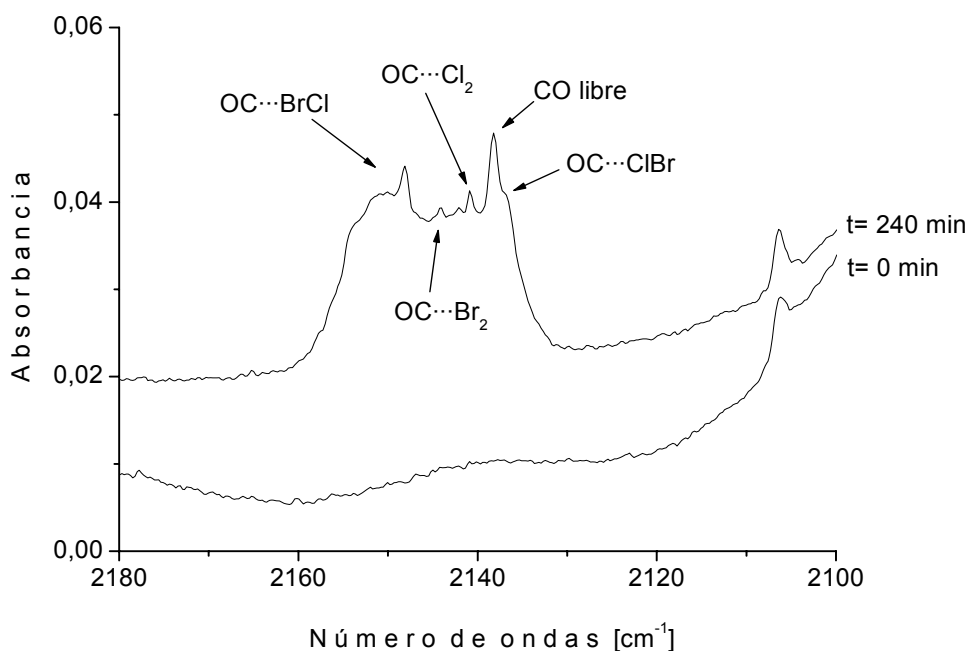


Figura 3.7. Espectros FTIR en la región de 2180 a 2100 cm⁻¹ de una matriz que contiene Cl₂, Br₂, OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

La tabla 3.2 detalla todos las absorciones nuevas que aparecieron después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Las figuras 3.8 y 3.9 muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 4 horas (240 minutos) de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 3.2. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de BrCl, OCS y Ar

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
2148,1	OC...BrCl	ν (C=O)	2148,3 ^a
2144,1	OC...Br ₂	ν (C=O)	2144,3 ^a
2140,8	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^b
2138,2	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^b
2138,0	OC...ClBr	ν (C=O)	2138,0 ^b
1877,5	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^c
1817,1 } 1815,5 } 1814,2 }	OCCl ₂	ν (C=O)	1810,12 ^d
1803,0	<i>syn</i> -BrC(O)SCl	ν (C=O)	1802,9 ^e
1799,4	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν (C=O)	1801,0 } 1799,4 } ^f
1796,5	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν (C=O)	1796,0 ^g
1806,0 } 1795,3 }	BrC(O)Cl	ν (C=O)	1805,9 } 1802,7 } 1796,2 } ^h
1800,9 } 1780,0 }	<i>syn</i> -ClC(O)SBr	ν (C=O)	1800,0 } 1796,1 } 1794,2 } 1782,3 } ^e
837,4	OCCl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl) (ν_5)	837,36 } 837,20 } ^d
812,8	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν_{as} (Cl-C-S)	812,4 ^g

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
804,2 } 793,9 }	BrC(O)Cl	ν (C-Cl)	804,8 } 796,4 } 794,1 } 792,6 }
764,4	<i>syn</i> -BrC(O)SCl	ν_{as} (Br-C-S)	764,7 ^e
758,2	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	758,2 ^f
547,2	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν (S-Cl)	547,5 ^g
544,8	BrC(O)Cl	δ_{oop}^i (C=O)	546,6 } 546,5 } 545,1 }
515,1 } 509,0 }	BrC(O)Cl	ν (Br-C)	515,0 } 510,0 }

^a Referencia 15, ^b Referencia 14, ^c Referencia 19 ^d Referencia 18, ^e Referencia 1, ^f Referencia 2, ^g Referencia 16, ^h Referencia 26, ⁱ δ_{oop} deformación fuera del plano.

Tanto el *syn* bromuro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SBr, como el *syn* cloruro de bromocarbonilsulfenilo, *syn*-BrC(O)SCl,¹ se observaron como productos de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el OCS y el BrCl aunque con bajos rendimientos. El primero se caracterizó por la observación de la absorción infrarroja debida al estiramiento carbonílico en la región de 1800/1780 cm⁻¹. El estiramiento antisimétrico Cl-C-S del *syn*-ClC(O)SBr se corresponde con una banda muy intensa alrededor de 803 cm⁻¹, pero debido al bajo rendimiento esta reacción fue solapada por la banda atribuida al modo ν (C-Cl) del BrC(O)Cl. El segundo compuesto se identificó por las bandas alrededor de 1803 y 764 cm⁻¹ pertenecientes a ν (C=O) y ν_{as} (Br-C-S) respectivamente. Por otro lado, se observó también la formación del cloro bromo fosgeno, BrC(O)Cl,²⁶ evidenciado por las absorciones a 1806,0/1795,3 cm⁻¹ [ν (C=O)], 804,2/793,9 cm⁻¹ [ν (C-Cl)], 544,8 cm⁻¹ [δ_{oop} (C=O)] y 515,1/509,0 cm⁻¹ [ν (Br-C)] y del radical cloroformilo, ClCO[•]¹⁹ alrededor de 1877 cm⁻¹ el cual al igual que en la reacción con Cl₂ puede ser el responsable de la formación de los productos con el grupo ClC(O)- en su estructura.

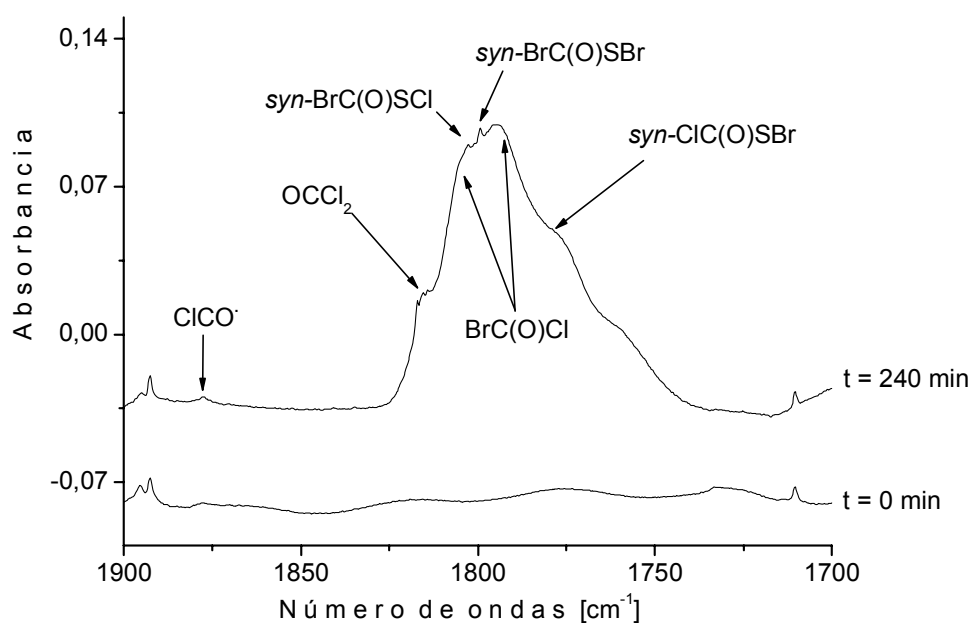


Figura 3.8. Espectros FTIR en la región de 1900 a 1700 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

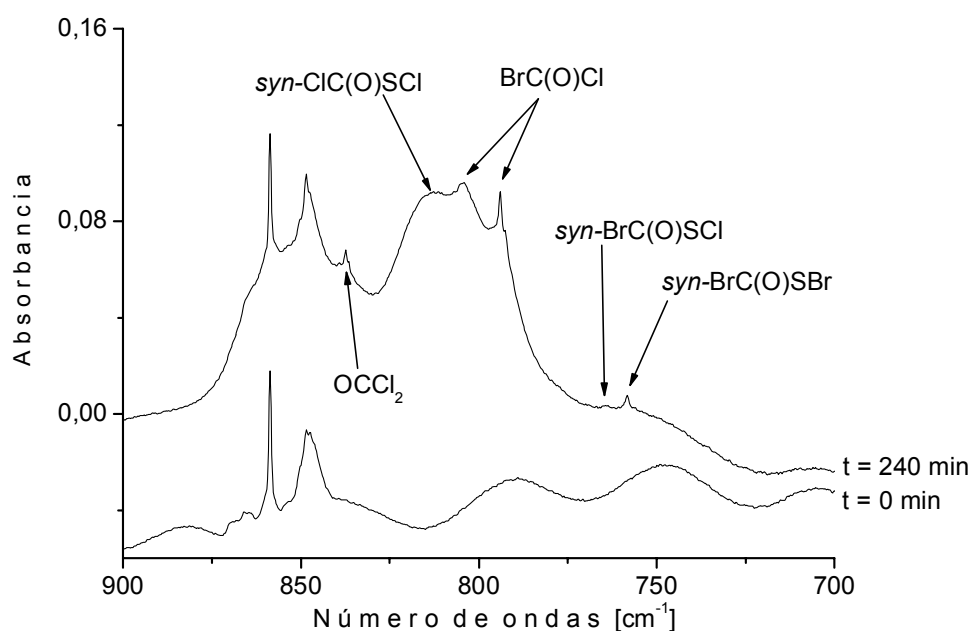


Figura 3.9. Espectros FTIR en la región de 900 a 700 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

La formación del radical BrCO^{\bullet} no fue confirmada ya que la fuerte absorción del OCS alrededor de 2050 cm^{-1} oscurece la región a 2045 cm^{-1} donde debería ser observada la débil banda característica de este radical.²⁶

Los productos esperados de la reacción fotoquímica del BrCl con OCS están todos bien estudiados y caracterizados en condiciones de matriz. No hubo evidencias de la formación de ninguno de los respectivos conformeros rotacionales (*anti*).

3.5.1. Cálculos teóricos

Todos los productos evidenciados en la reacción fotoquímica en matriz entre OCS, Cl_2 , Br_2 y BrCl han sido estudiados teóricamente en profundidad y ya fueron reportados. (Ver referencias 1, 2, 16 y 26)

3.6. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de yodo, ICl

Para estudiar la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en una matriz de argón a temperatura criogénica entre ICl y OCS se realizaron mezclas con diferentes proporciones de ICl, OCS y Ar (0,25:1:200, 0,5:1:200 y 2:1:200). Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a 15 K utilizando el método de deposición por pulsos. Una vez formada la matriz sobre la ventana fría, se midió el espectro IR del tiempo cero, en el cual se observaron las bandas atribuidas al OCS,^{12,13} y al ICl (alrededor de 370 cm^{-1}),²⁵ con evidencias además de algunas perturbaciones debidas a la presencia del yoduro de cloro.

Una vez formada la matriz y tomado el espectro inicial, se irradió con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) recolectando el espectro IR a diversos tiempos de irradiación, generalmente 1, 5, 15, 30,

120 y 240 minutos. De este modo fue posible observar cambios contundentes en la matriz a medida que ocurría el proceso fotolítico.

Al igual que en las demás reacciones con OCS, se observó primero la aparición de la banda identificada como monóxido de carbono alrededor de 2138 cm^{-1} , formada por fotodisociación del OCS. Luego, el CO interactúa con el ICl evidenciándose las bandas atribuidas a los complejos de van der Waals $\text{OC}\cdots\text{ICl}$, $\text{OC}\cdots\text{ClI}$, $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{CO}\cdots\text{ClI}$ y $\text{CO}\cdots\text{ICl}$ alrededor de $2157/2155$, 2145 , 2141 , 2137 y 2128 cm^{-1} respectivamente.^{14,15} (ver figura 3.10)

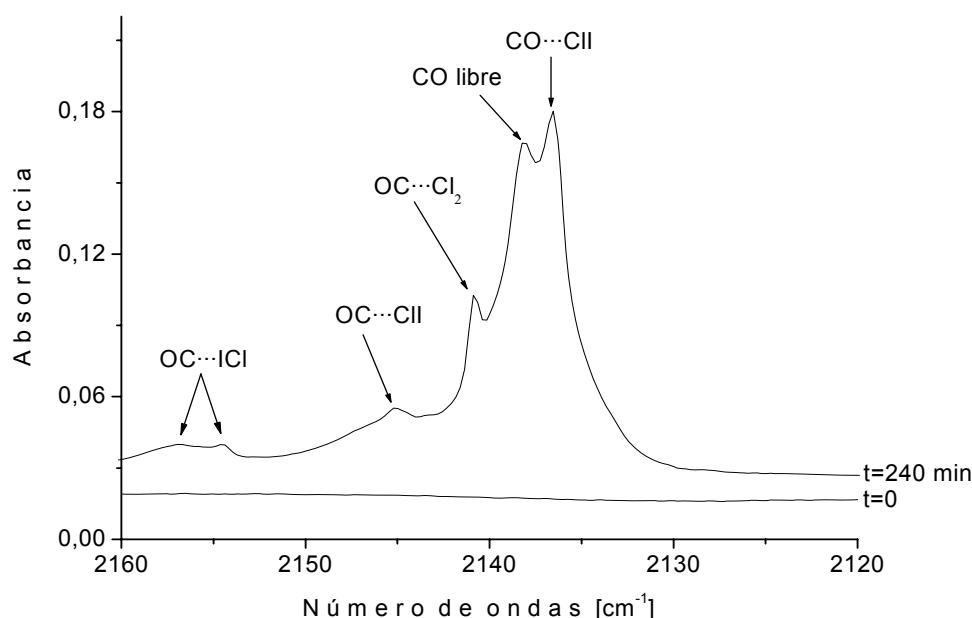


Figura 3.10. Espectros FTIR en la región de 2160 a 2120 cm^{-1} de una matriz que contiene ICl, OCS y Ar en una proporción 0,5:1:200, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

En esta experiencia el ICl fue cuidadosamente purificado, sin embargo, se observaron productos con dos átomos de cloro en su estructura tales como el complejo $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$ ¹⁴ y el OCCl_2 ¹⁸ en la matriz. Este hecho se puede explicar desde el punto de vista del proceso fotoevolutivo en la matriz, donde el ICl se disocia proporcionando átomos en Cl^\bullet y de este modo se forma también el radical ClCO^\bullet ¹⁹ el cual

posiblemente actúa también como mediador en esta reacción. Además se interpreta que el Cl^\bullet presenta cierto carácter de difusión en las condiciones de matriz utilizadas que posibilitan la existencia de especies con dos átomos de cloro.

Evidentemente, el ICl se disocia por irradiación produciendo átomos de I^\bullet y Cl^\bullet , la alta reactividad del cloro forma de manera casi inmediata el radical ClCO^\bullet al combinarse con el CO proveniente de la disociación del OCS , y nuevamente es este radical el que marca un punto de partida en la formación de los diferentes productos formados en la matriz. Se observó entonces que tanto el *syn*- ClC(O)SCl como el *syn*- ClC(O)SSCl se formaron en esta reacción, los cuales provienen de la reacción de dos moléculas de ICl ya que la muestra se purificó cuidadosamente para extraer las trazas de Cl_2 y I_2 y tal como se ha discutido ambos productos se forman a partir del radical ClCO^\bullet así como los demás productos que incorporan el fragmento ClC(O)- . Tanto el OCCl_2 como el SCl_2 también se observaron en la matriz. Este último, al igual que en la reacción con Cl_2 formado desde los primeros minutos de irradiación.

Por otro lado, también se observaron dos bandas diferentes las cuales guardaban entre sí un patrón de crecimiento similar (ver figura 3.11). Dichas bandas observadas alrededor de 1799/1797 y 751 cm^{-1} sugirieron la incorporación del fragmento ClC=O , identificándose la formación de cloro yodo fosgeno, IC(O)Cl , recientemente estudiado por Romano et al.²⁶ La tabla 3.3 lista las absorciones nuevas observadas después de 4 horas (240 minutos) de irradiación. Asimismo, la figura 3.11 ilustra los cambios ocurridos en la matriz en tres regiones diferentes del espectro.

Tabla 3.3. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de ICl, OCS y Ar

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
2156,8 } 2154,6 }	OC...ICl	ν (C=O)	2157,0 } ^a 2154,0 }
2145,0	OC...ClI	ν (C=O)	2145,6 } ^a 2144,2 }
2140,8	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^a
2138,1	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
2136,6	CO...ClI	ν (C=O)	2136,5 ^a
2128,4	CO...ICl	ν (C=O)	2128,4 ^a
1876,9	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^b
1815,2 } 1814,1 } 1810,3 }	OC ₂ Cl ₂	ν (C=O)	1815,58 } 1814,78 } 1814,26 } ^c 1813,56 } 1810,12 }
1799,1 } 1796,7 }	IC(O)Cl	ν (C=O)	1801,5 } 1799,2 } ^d 1796,7 }
1772,4	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (C=O)	1795 ^e
840,3	OC ₂ Cl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl)	837,36 } 837,20 } 836,38 } ^c 836,22 } 835,37 } 835,23 }
812,3	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν_{as} (Cl-C-S)	812,4 ^f
802,8	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν_{as} (Cl-C-S)	795 ^e
751,3	IC(O)Cl	ν_{as} (I-C-Cl)	754,2 } 753,1 } ^d 751,4 } 750,1 }
517,2	S ₂ Cl ₂	ν_{as} (Cl-S-Cl)	517,5 ^g

^a Referencia 15, ^b Referencia 19, ^c Referencia 18, ^d Referencia 26, ^e Referencia 22 (IR en fase líquida), ^f Referencia 16, ^g Referencia 20.

A la luz de este trabajo no hubo evidencias de la formación de moléculas tales como ClC(O)SI, IC(O)SCl, ISCl OCl₂ o SI₂. El esquema 3.2 muestra los productos formados después de la fotólisis.

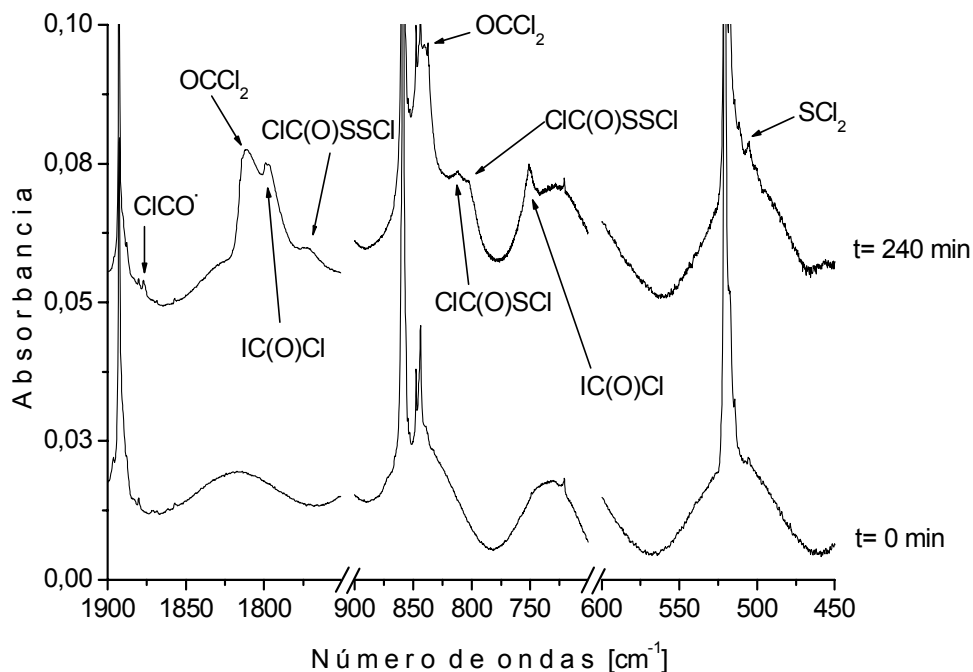
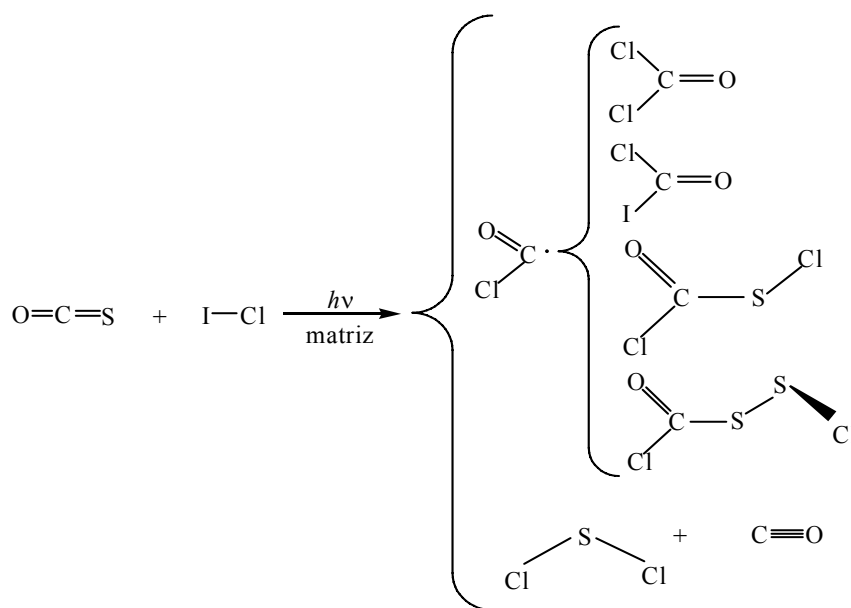


Figure 3.11. Espectros FTIR de una matriz que contiene ICl, OCS y Ar en la región de 1900 a 450 cm⁻¹ en una proporción 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación



Esquema 3.2. Productos formados por irradiación de una matriz que contiene una mezcla de ICl, OCS y Ar

Para determinar la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, así como el comportamiento de los productos durante la fotoevolución, se graficó la integral de las intensidades versus el tiempo de irradiación de las bandas que aparecieron después de la fotólisis como se muestra en la figura 3.12.

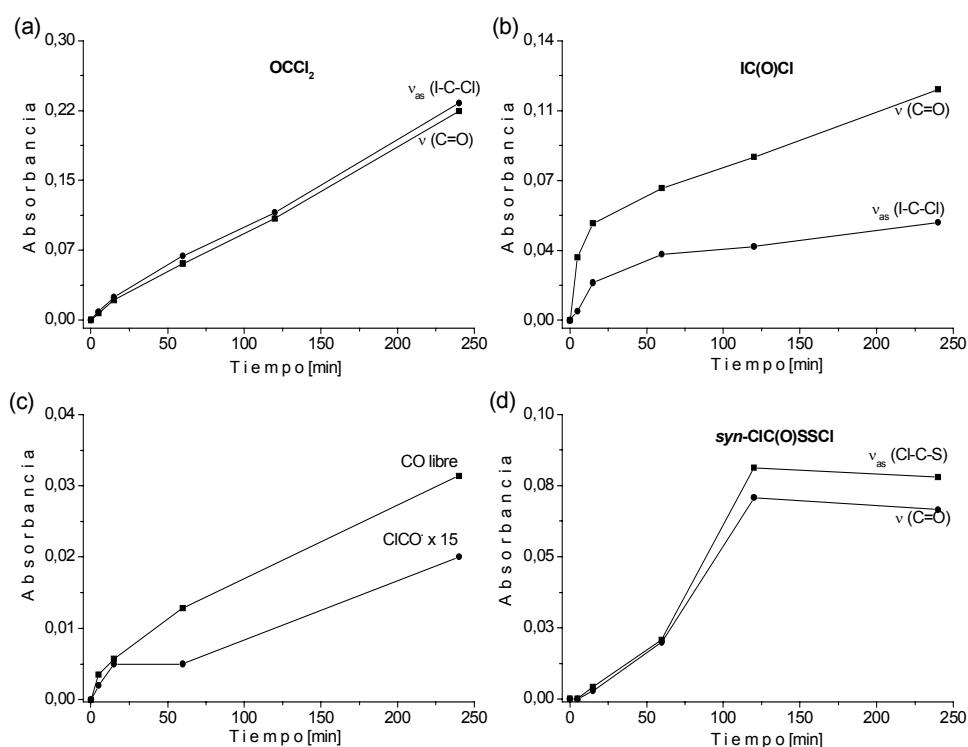


Figura 3.12. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) OCl_2 , (b) IC(O)Cl , (c) CO y ClCO^* y (d) ClC(O)SSCl en el espectro IR de una matriz cuya composición $\text{Cl}_2:\text{OCS}:\text{Ar} = 1:1:200$.

3.6.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz durante la fotorreacción del OCS y el ICl ya fueron estudiados teóricamente con profundidad, pero para descartar la formación de otros productos como por ejemplo el *syn* y *anti* yoduro de clorocarbonilsulfenilo, ClC(O)SI , *syn* y *anti* cloruro de yodocarbonilsulfenilo, IC(O)SCl , y *syn* y *anti* yoduro de

yodocarbonilsulfenilo, IC(O)SI, fue necesario calcular los espectros vibracionales de éstos.

3.6.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Cada estructura perteneciente a un mínimo de energía fue optimizada, obteniéndose de esta manera los parámetros geométricos optimizados y las frecuencias teóricas para cada uno de las conformaciones.

Tabla 3.4. Números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I para los conformeros *syn* de compuestos XC(O)SY (con X, Y = Cl ó I)

Modo de vibración	CIC(O)SI	IC(O)SCI	IC(O)SI
ν (C=O)	1853,7 (87)	1873,6 (100)	1869,8 (100)
ν_{as} (X-C-S)	798,2 (100)	713,1 (55)	702,4 (52)
ν_s (X-C-S)	570,0 (6)	544,3 (4)	530,9 (7)
δ_{oop}^a (C=O)	558,3 (1)	501,4 (<1)	500,8 (<1)
δ (X-C=O)	419,7 (4)	277,8 (1)	273,6 (<1)
ν (S-Y)	362,5 (2)	477,7 (21)	321,6 (10)
δ (X-C-S)	198,9 (<1)	170,7 (1)	121,2 (<1)
δ (C-S-Y)	109,5 (<1)	113,7 (<1)	84,5 (<1)
τ	74,7 (<1)	91,2 (<1)	64,8 (<1)

^a δ_{oop} deformación fuera del plano

Las tablas 3.4 y 3.5 detallan los números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I, para especies nuevas que podrían haberse formado en la reacción fotoquímica en matrices entre el ICl y OCS, indicándose entre paréntesis la intensidad relativa calculada para cada modo de vibración. Se tuvo en cuenta la posibilidad de que tanto la forma *syn* como la *anti* pueden haberse formado en la matriz, pero al comparar los valores obtenidos experimentalmente con los calculados no se encontró ninguna concordancia, descartándose entonces la formación de estos productos, al menos en cantidades suficientes para que fueran detectadas sus bandas en las experiencias.

Tabla 3.5. Números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I para los conformeros *anti* de compuestos XC(O)SY (con X, Y = Cl ó I)

Modo de vibración	ClC(O)SI	IC(O)SCI	IC(O)SI
ν (C=O)	1793,7 (70)	1808,7 (100)	1800,3 (72)
ν_{as} (X-C-S)	866,7 (100)	789,6 (97)	778,3 (100)
δ_{oop}^a (C=O)	555,6 (1)	494,3 (<1)	490,9 (<1)
ν_s (X-C-S)	513,0 (4)	393,4 (3)	300,1 (2)
δ (X-C=O)	431,1 (2)	327,8 (<1)	323,5 (<1)
δ (X-C-S)	354,5 (2)	114,0 (<1)	194,2 (1)
ν (S-Y)	243,9 (<1)	528,9 (8)	448,5 (4)
δ (C-S-Y)	104,3 (<1)	231,6 (3)	71,8 (<1)
τ	66,8 (<1)	80,0 (<1)	59,4 (<1)

^a δ_{oop} deformación fuera del plano

3.7. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el bromuro de yodo, IBr**

La reacción fotoquímica en matriz de argón entre OCS, y IBr se realizó de manera similar a las reacciones explicadas con anterioridad en este capítulo. Primero se prepararon mezclas con diferentes proporciones de IBr, OCS y Ar, tales como 0,5:1:200 y 0,4:2:200 y luego cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos.

Una vez realizado el depósito sobre la matriz, se tomó el espectro infrarrojo verificando que nuevamente éste se reducía a las absorciones propias del OCS libre^{12,13} y perturbado por la presencia del IBr. Las vibraciones debidas al IBr quedan fuera del rango de medida. Luego, la matriz formada se irradió con luz UV-visible de amplio espectro y se realizó un seguimiento de los cambios que ocurrían en la matriz durante la irradiación, tomando espectros IR a diferentes tiempos.

Al igual que en las demás reacciones la irradiación produjo cambios contundentes en el espectro, apareciendo bandas nuevas características en diferentes zonas del espectro. Así también el primer cambio observado fue la formación de CO, el cual interactuó con las moléculas de IBr formando, como se muestra en la figura 3.13, los ya reportados complejos de van der Waals OC...IBr, OC...BrI y CO...IBr.¹⁵ Es importante destacar que durante el proceso fotolítico no se evidenció la presencia de complejos CO...Br₂, a diferencia con la reacción de OCS con ICl donde se identificó el complejo CO...Cl₂ como producto de la fotólisis.

Adicionalmente, se observó el crecimiento de diferentes bandas alrededor de 1800 cm⁻¹ lo cual advierte la formación de diversas especies que pudieran contener el grupo C=O. Al indagar en los números de ondas observados en dicha zona y en otras zonas del espectro, se identificaron diversos productos conocidos, tales como el *syn*-BrC(O)SBr,² observado por el crecimiento de las bandas alrededor de 1801/1799 y 758 cm⁻¹; el SBr₂³ identificado en la matriz por su banda característica alrededor de 419 cm⁻¹ y la molécula recientemente estudiada en matrices bromo yodo

fosgeno, IC(O)Br , identificada por el crecimiento de las bandas alrededor de 1805 y 656 cm^{-1} .²⁶ Sin embargo, el espectro de la matriz señaló la presencia de otra especie que no pudo relacionarse con ninguna especie conocida hasta el momento; dichas bandas, alrededor de 1790, 690 y 423 cm^{-1} , con un patrón de crecimiento similar, por comparación con los cálculos computacionales realizados, se relacionaron con la nueva especie *syn*-bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*- IC(O)SBr , incorporando por primera vez una molécula con el grupo IC(O)S- a la historia de la química experimental. La tabla 3.6 especifica todos los números de ondas nuevos que aparecieron después 4 horas (240 minutos) de irradiación y las figuras 3.14 y 3.15 detallan el espectro de la matriz antes y después de la fotólisis en dos regiones diferentes.

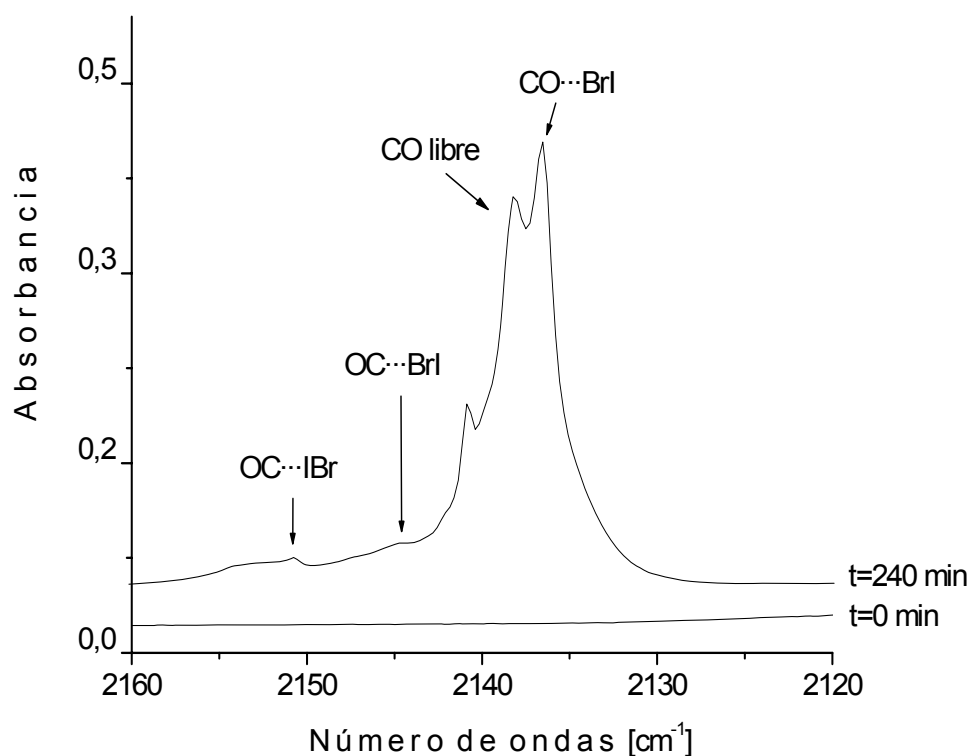


Figura 3.13. Espectros FTIR en la región desde 2160 a 2120 cm^{-1} de una matriz que contiene IBr , OCS y Ar en una proporción 0,5:1:200, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

Una de las maneras más confiables para visualizar los cambios que se llevaron a cabo en el proceso fotolítico fue por medio del gráfico de intensidades en función del tiempo de irradiación de los productos

formados en la matriz. Así entonces, se realizó una medida de las áreas de cada banda en los diferentes tiempos de irradiación graficándose cada una en función del tiempo, lo cual, además de ayudar a visualizar la manera como los diferentes productos se comportan, mostró que las bandas asignadas a la nueva molécula *syn*-IC(O)SBr se relacionan entre sí por un comportamiento similar en el transcurso del tiempo. El gráfico de tendencia de crecimiento de los diferentes productos se muestra en la figura 3.16

Tabla 3.6. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de IBr, OCS y Ar

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente		
	Molécula	Modo vibracional			
2150,8	OC...IBr	v (C=O)	2150,8 ^a		
2145,0	OC...BrI	v (C=O)	2145,5 ^a		
2138,0	CO libre	v (C=O)	2138,2 ^a		
2136,4	CO...BrI	v (C=O)	2136,5 ^a		
1805,0	IC(O)Br	v (C=O)	1806 ^b		
1801,2 } 1799,4 }	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	v (C=O)	1801,0 } 1799,4 } ^c		
1792,6 } 1789,9 } 1787,1 }				<i>syn</i> -IC(O)SBr	v (C=O)
758,3	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	v _{as} (Br-C-S)	758,2 ^b		
709,4 } 699,2 } 689,8 } 674,3 }	IC(O)Br	v _{as} (I-C-S)	658 ^b		
656,8				<i>syn</i> -IC(O)SBr	v (S-Br)
422,7					
419,2					

^a Referencia 15, ^b Referencia 26, ^c Referencia 2, ^d Referencia 3.

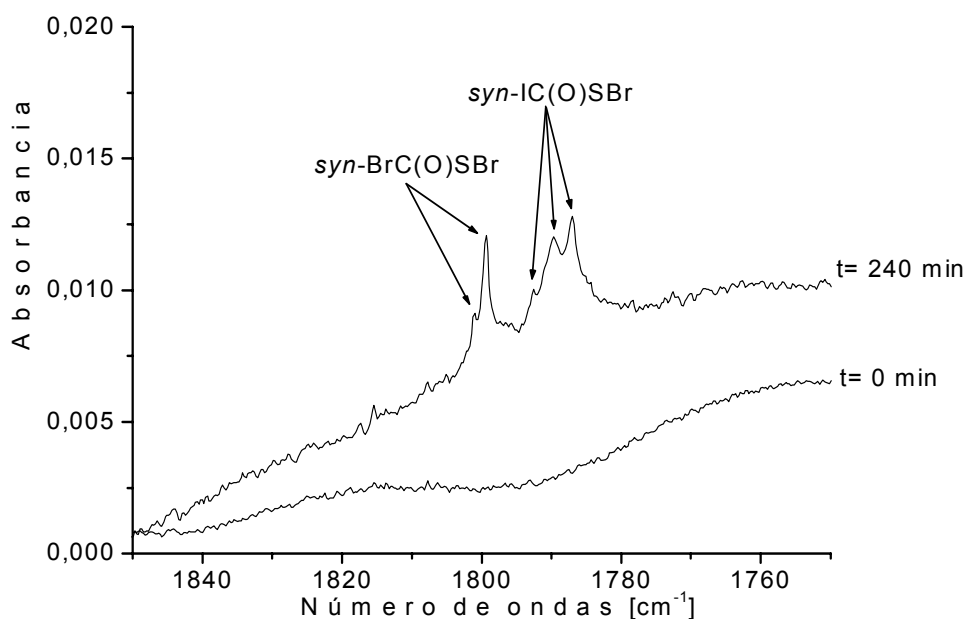


Figure 3.14. Espectros FTIR en la región 1850-1750 cm⁻¹ de una matriz que contiene IBr, OCS y Ar en una proporción aproximada de 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

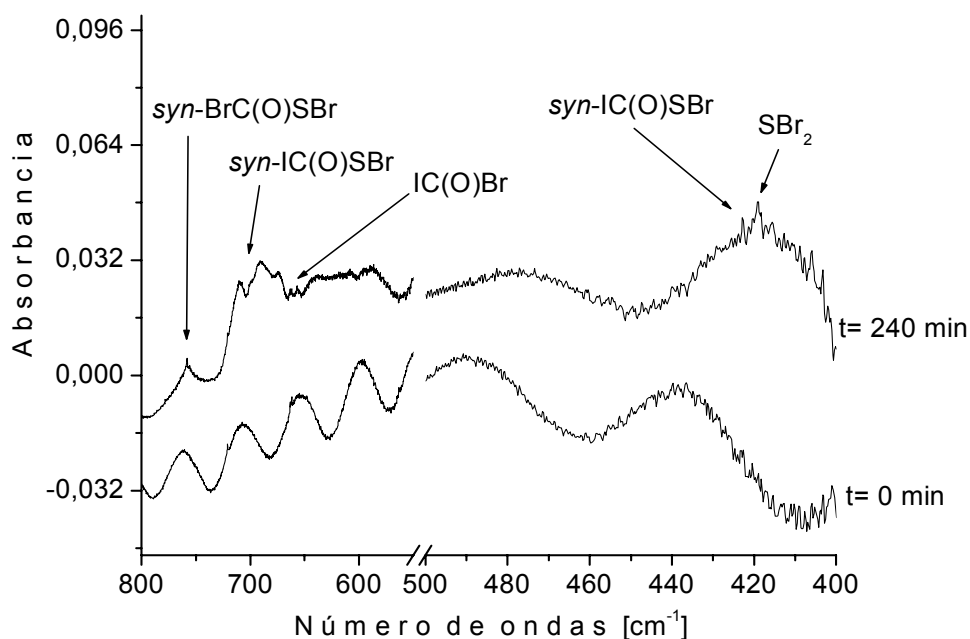


Figure 3.15. Espectros FTIR en la región 800-400 cm⁻¹ de una matriz que contiene IBr, OCS y Ar en una proporción aproximada de 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

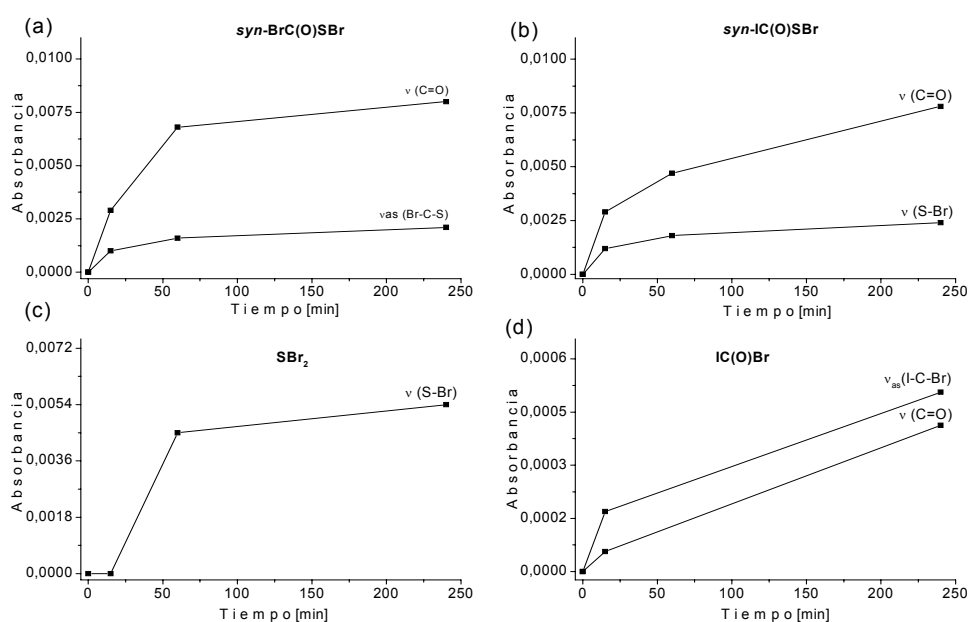


Figura 3.16. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) *syn*-BrC(O)SBr, (b) *syn*-IC(O)SBr, (c) SBr₂ y (d) IC(O)Br en el espectro IR de una matriz cuya composición IBr:OCS:Ar = 0,5:1:200

El SBr₂ comienza a ser observado sólo a partir de los 30 minutos de irradiación. Debido a su comportamiento y a las evidencias disponibles como en el caso de la reacción del OCS con Br₂, podría tratarse de un producto de degradación en este caso del *syn*-BrC(O)SBr. Los resultados obtenidos en este trabajo no permitieron identificar la formación del respectivo ISBr.

De igual manera, se graficó también la cinética de formación de los complejos de van der Waals. Como se ilustra en la figura 3.17 se presentan diversos comportamientos con el tiempo de irradiación; los complejos donde el IBr interactúa directamente con el carbono del CO ya sea, a través del yodo, OC⋯IBr, o a través del bromo, OC⋯BrI, presentaron un comportamiento irregular con la irradiación, mientras que en el complejo donde la interacción se presenta a través del oxígeno, CO⋯BrI, la curva se asemeja a la tendencia del CO libre. En estos casos, no sería ilógico pensar que de algún modo los complejos que interactúan por el carbono son el primer paso para la formación de las

demás especies, entrando de esta manera a formar parte del mecanismo por medio del cual se forman los productos que contiene el grupo C=O. En el esquema 3.3, con base en los productos observados en la matriz y el análisis realizado, se muestra el mecanismo por medio del cual los productos se forman en la matriz durante la irradiación.

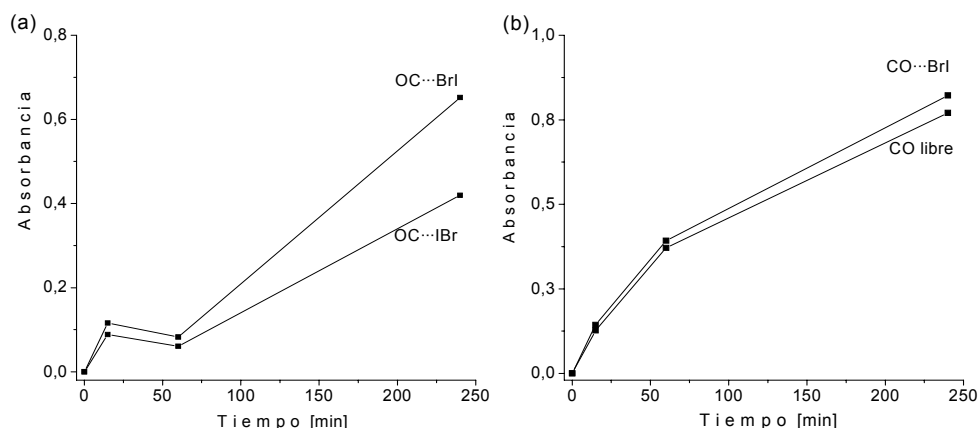
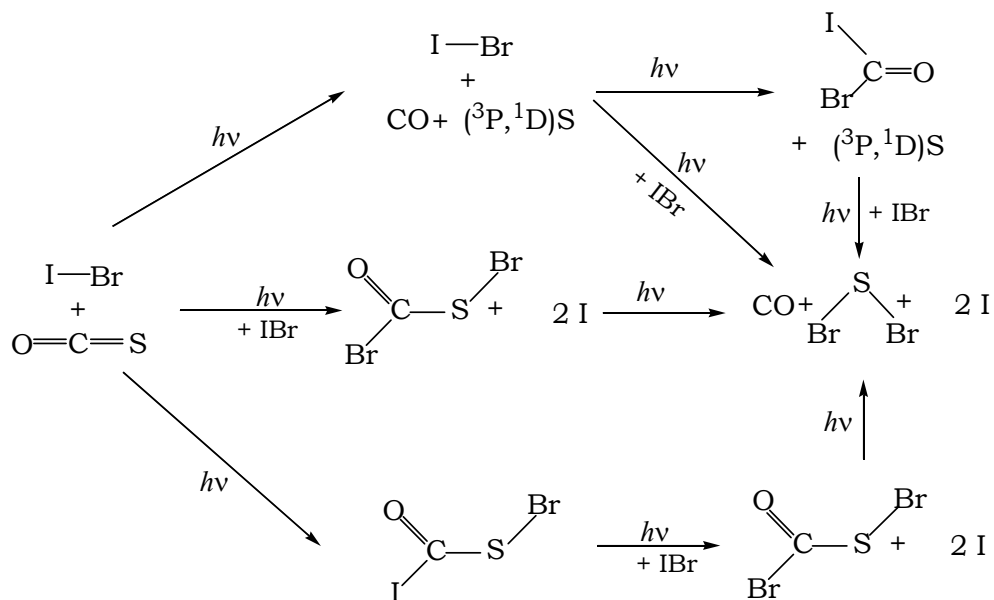


Figura 3.17. Intensidad de las absorciones versus el tiempo de irradiación de las bandas debidas a los complejos de van der Waals OC...BrI, OC...IBr y CO...BrI y el CO libre, en el espectro IR de una matriz cuya composición IBr:OCS:Ar = 0,5:1:200



Esquema 3.3. Posibles mecanismos de la reacción fotoquímica entre IBr y OCS en una matriz de Ar a ~15 K

3.7.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz en la fotorreacción del OCS y el IBr ya fueron estudiados teóricamente en profundidad, con excepción del nuevo compuesto de la familia de los carbonilsulfenílicos, el *syn* bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*-IC(O)SBr. Por lo tanto, al tratarse de una especie desconocida este trabajo se centró en el cálculo de todas las especies que podrían haberse formado en la matriz, con el fin de descartar cada uno de las posibles especies postuladas.

3.7.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica del IBr y el OCS no es de descartar la formación de diversas especies desconocidas tales como BrC(O)SI, IC(O)SBr y IC(O)SI. Con el fin de identificar el producto formado en la matriz, se realizaron inicialmente barridos variando los ángulos de torsión X-C-S-Y, determinándose que en todos los casos se presentan dos mínimos de energía, la forma *syn* y la forma *anti*. Cada mínimo de cada molécula se optimizó y se determinó el espectro vibracional usando diferentes aproximaciones. Las tablas 3.7 y 3.8 presentan los números de ondas calculados para cada especie usando métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad, en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, S y O y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie.

Analizando cada uno los números de ondas obtenidos experimentalmente en la matriz con los calculados para cada molécula, se observa, a simple vista, varias posibilidades. En primer lugar para todas las especies *anti*-XC(O)SY que pudieron ser formadas en esta reacción, tales como *anti*-BrC(O)SI, *anti*-IC(O)SBr y *anti*-IC(O)SI los cálculos MP2 para el estiramiento carbonílico mostraron que el número de ondas experimental en todos los casos recaería en la región alrededor

de 1700 y 1750 cm^{-1} , descartando, de este modo, que los números de ondas encontrados en la matriz, correspondan a cualquiera de estas especies. Sin embargo, los cálculos para las especies *syn* debieron ser analizadas detenidamente.

Como se observa en la tabla 3.9 el método MP2 es una buena aproximación para predecir el número de ondas del estiramiento carbonílico de las especies del tipo XC(O)-. En la comparación realizada en dicha tabla, se observa de manera contundente, que los resultados arrojados por dicho método se aproximan considerablemente al valor experimental para el modo ν (C=O), por tanto, se tomó este hecho como punto de partida para el análisis de los resultados obtenidos en la matriz, descartándose, en primera instancia, la formación del compuesto *syn*-IC(O)SI. El análisis de los compuestos *syn*-IC(O)SBr y *syn*-BrC(O)SI debió ser más exhaustivo pues el número de ondas predicho por el método MP2 para el estiramiento carbonílico de cada uno de ellos se encuentra cerca del observado experimentalmente, por lo tanto, se tomó en cuenta el cálculo B3LYP y HF donde se observa una mayor concordancia con los resultados experimentalmente para la molécula *syn*-IC(O)SBr, en los modos vibracionales ν_{as} (I-C-S) y ν (S-Br).

Se propuso entonces la formación de la nueva molécula de la familia de los carbonilsulfenilos, el *syn* bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*-IC(O)SBr, como producto de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el IBr y el OCS. La tabla 3.10 muestra los parámetros geométricos calculados para este compuesto con diferentes aproximaciones en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y LANL2DZ para los átomos Br y I y la figura 3.18 representa la estructura optimizada del *syn*-IC(O)SBr.

Tabla 3.7. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones teóricas para los compuestos del tipo *syn*-XC(O)SY (con X, Y = Br ó I), empleando un conjunto de funciones bases 6-31+G*

Modo vibracional	<i>syn</i> -IC(O)SBr			<i>syn</i> -BrC(O)SI			<i>syn</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=O)	1836,6 (100)	1871,9 (100)	1785,6 (100)	1832,9 (81)	1865,9 (100)	1796,3 (80)	1828,5 (100)	1869,8 (100)	1775,9 (89)
ν_{as} (X-C-S)	744,2 (84)	706,8 (62)	770,4 (95)	791,0 (100)	745,9 (81,4)	803,7 (100)	741,6 (95)	702,4 (52)	775,2 (100)
ν_s (X-C-S)	522,8 (5)	537,0 (6)	554,7 (5)	530,6 (2)	543,1 (7)	557,5 (5)	517,1 (6)	530,9 (7)	551,1 (4)
δ_{oop}^{α} (C=O)	504,4 (1)	499,0 (<1)	518,3 (<1)	536,0 (5)	526,1 (<1)	542, 0 (<1)	506,8 (1)	500,8 (<1)	520,2 (<1)
ν (S-Y)	426,0 (7)	398,5 (14)	379,9 (6)	364,1 (2)	345,9 (10)	364,0 (3)	349,0 (2)	321,6 (10)	350,0 (4)
δ (X-C=O)	300,5 (<1)	276,6 (1)	299,7 (1)	352,4 (<1)	322,1 (<1)	338,7 (1)	299,5 (<1)	273,6 (<1)	303,1 (1)
δ (X-C-S)	141,4 (<1)	138,6 (<1)	145,3 (<1)	153,1 (<1)	148,3 (<1)	159,5 <1)	125,5 (<1)	121,2 (<1)	133,0 <1)
δ (C-S-Y)	112,4 (<1)	101,1 (<1)	108,2 (<1)	104,4 (<1)	98,2 (<1)	106,3 (<1)	95,5 (<1)	84,5 (<1)	97,6 (<1)
τ	65,1 (<1)	74,2 (<0,1)	72,7 (<1)	60,0 (<1)	71,5 (<1)	68,4 (<1)	56,2 (<1)	64,8 (<1)	65,1 (<1)

α δ_{oop} Deformación fuera del plano

Tabla 3.8. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para los conformeros de compuestos del tipo *anti*-XC(O)SY (con X, Y = Br ó I), empleando un conjunto de funciones bases 6-31+G*

Modo vibracional	<i>anti</i> -IC(O)SBr			<i>anti</i> -BrC(O)SI			<i>anti</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=O)	1798,9 (100)	1805,1 (94)	1725,8 (63)	1806,1(100)	1801,6 (72)	1750,2 (61)	1800,0 (100)	1800,3 (72)	1728,7 (56)
ν_{as} (X-C-S)	797,5 (77)	783,4 (100)	833,9 (100)	833,7 (97)	818,3 (100)	850,9 (100)	782,3 (97)	778,3 (100)	821,9 (100)
δ_{oop}^a (C=O)	495,5 (1)	493,1 (<1)	504,4 (<1)	530,4 (2)	523,8 (<1)	529,7 (<1)	494,5 (1)	490,9 (<1)	503,1 (<1)
ν_s (X-C-S)	302,5 (3)	353,2 (3)	340,2 (1)	322,1 (2)	460,7 (5)	483,0 (4)	302,3 (2)	300,1 (2)	305,5 (2)
ν (S-Y)	491,1 (3)	476,5 (4)	475,4 (3)	475,3 (3)	322,0 (2)	369,0 (<1)	463,0 (4)	448,5 (4)	471,9 (3)
δ (X-C=O)	325,4 (<1)	324,1(<1)	332,2 (1)	379,3 (<1)	368,9 (1)	323,5 (3)	323,7 (<1)	323,5 (<1)	334,3 (1)
δ (X-C-S)	216,5 (1)	212,5 (2)	216,7 (1)	217,9 (<1)	216,6 (<1)	220,4 (<1)	195,6 (<1)	194,2 (1)	202,5 (<1)
δ (C-S-Y)	88,5 (<1)	85,8 (<1)	89,1 (<1)	86,9 (<1)	81,7 (<1)	89,5 (<1)	75,3 (<1)	71,8 (<1)	77,8 (<1)
τ	49,6 (<1)	72,0 (<1)	68,2 (<1)	40,5 (<1)	67,1 (<1)	58,8 (<1)	36,3 (<1)	59,4 (<1)	57,7 (<1)

^a δ_{oop} Deformación fuera del plano

Tabla 3.9. Comparación del número de ondas experimental y calculado para el estiramiento C=O en diferentes moléculas por el método MP2 usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, S y O y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Especie	MP2	Matriz de Ar ^a	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] ^b
OBr ₂	1823,6	1816,6 } 1814,3 } ^c	- 9,3
BrC(O)Cl	1813,8	1805,9 } 1802,7 } 1796,2 } ^c	- 17,6
IC(O)Br	1812,1	1806 ^c	- 6,1
OCCL ₂	1810,3	1818,3 } 1817,1 } 1815,6 } 1814,2 } 1810,0 } ^c	+ 3,9
<i>syn</i> -BrC(O)SCl	1808,2	1802,9 ^d	- 5,3
<i>syn</i> -BrC(O)SBr	1804,3	1801,0 } 1799,4 } ^e	- 4,9
IC(O)Cl	1797,7	1801,5 } 1799,2 } 1796,7 } ^c	- 1,0
<i>syn</i> -ClC(O)SCl	1794,7	1813,1 } 1811,9 } 1806,9 } 1806,5 } 1798,6 } 1796,0 } 1794,8 } 1792,4 } ^f	+ 1,3
<i>syn</i> -ClC(O)SBr	1790,9	1800,0 } 1796,1 } 1794,2 } 1782,3 } ^d	+ 9,1
ClC(O)S [•]	1762,5	1774,8 ^g	+ 12,3

^a La absorción más intensa con la cual se realiza el cálculo de la diferencia entre el valor experimental y el teórico, se muestra en negrita.

^b Diferencia entre los números de ondas experimentales y teóricos ($\Delta\nu = \nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$) en cm⁻¹.

^c Referencia 26, ^d Referencia 1, ^e Referencia 2, ^f Referencia 16, ^g Referencia 17.

Tabla 3.10. Parámetros geométricos calculados con diferentes aproximaciones para el *syn*-IC(O)SBr con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y LANL2DZ para los átomos Br y I

Parámetros geométricos ^a	HF	B3LYP	MP2
r C=O	1,1592	1,1833	1,2025
r I-C	2,1842	2,2406	2,1941
r C-S	1,7718	1,7654	1,7544
r S-Br	2,1839	2,2337	2,2915
α I-C-S	109,0	104,9	107,4
α I-C-O	122,4	123,7	123,6
α O-C-S	128,6	131,4	129,1
α C-S-Br	102,1	103,3	102,4
τ I-C-S-Br	180,0	180,0	180,0

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados.

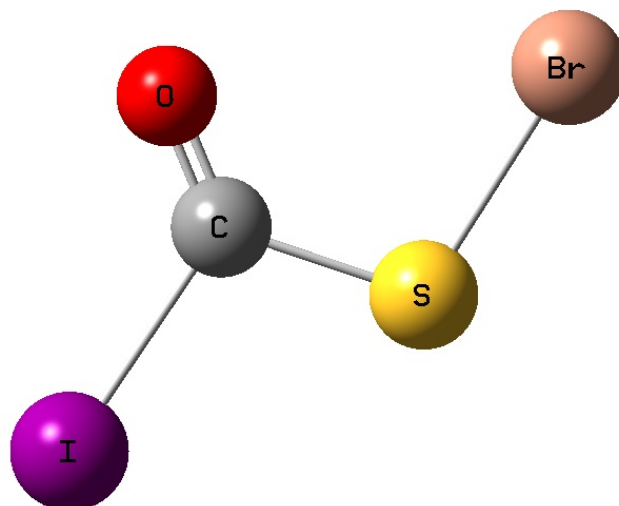


Figura 3.18. Estructura optimizada del *syn*-IC(O)SBr usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I

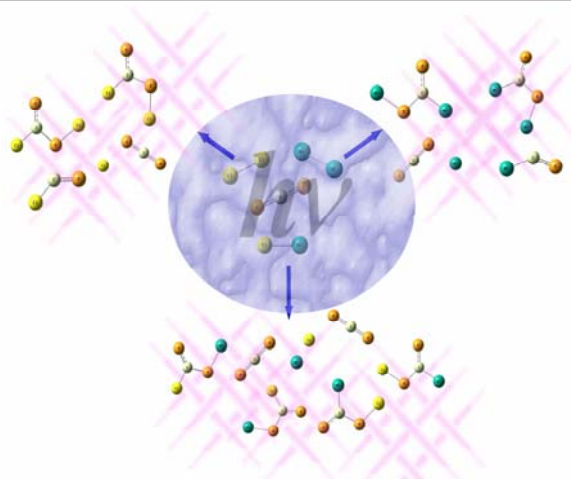
REFERENCIAS

1. Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A.; Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
2. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. *J. Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2638-2639.
3. Feuerhahn, M.; Vahl, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 5-8.
4. Clark, R. J. H.; Foley, L. J.; Price, S. D. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 10675-10682.
5. Bahou, M.; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriever, A.; Chaquin, P. *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 105-118.
6. Khalil, M. A.; Rasmunssen, R. A. *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 1805-1813.
7. Crutzen, P. J. *Geophys. Res. Lett.* **1976**, *3*, 73-76.
8. Bedjanian, Y.; Poulet, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4639-4655.
9. Schriver-Mazzuoli, L.; Abdelaoui, O.; Lugez, C.; Schriver, A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 519-526.
10. Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F.; Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117-1119.
11. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
12. Verderame, F. D.; Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 43-48.
Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3326-3334.
13. Lang, V. I.; Winn, J. S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5270-5274.
14. Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P.; Bahou, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624-2631.
15. Romano, R. M.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298-5305.
16. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 514-519.
17. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
18. Mincu, I.; Allouche, A.; Cossu, M.; Aycard, J.-P.; Porcin, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 349-362.

-
19. Schnockel, H.; Eberlein, R. A.; Plitt, H. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4-7.
 20. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36*, 989-995.
 21. Abdelaoui, O; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriver, A. *J. Molec. Struc.* **1992**, 268-335.
 22. Böhme, H.; Brinkmann, M.; Steudel, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1244-1251.
 23. Barany, G.; Mott, A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1043-1051.
 24. Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250.
 25. (a) Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250. (b) Hawkins, M.; Andrews, L.; Downs, A. J.; Drury, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3076-3082.
 26. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J.; Tobón, Y. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.

CAPÍTULO 4

Reacciones Fotoquímicas en Matriz de Argón entre el CS₂ y Cl₂, Br₂, BrCl, ICl ó IBr



4.1. Introducción

Las reacciones fotoquímicas realizadas en condiciones de matriz entre el sulfuro de carbonilo, OCS y moléculas halógenas e interhalógenas XY (con X, Y = Cl, Br y I) permitieron proponer vías para explicar los diferentes canales de fotoevolución cuando reaccionan fotoquímicamente en condiciones de matriz, debido a la alta capacidad que tiene una matriz rígida para mantener especies altamente inestables y reactivas por largos periodos de tiempo (ver capítulo 3). Dichas reacciones fueron la base para proponer el estudio de las reacciones fotoquímicas en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y moléculas halógenas e interhalógenas XY (con X, Y = Cl, Br y I) las cuales buscan la

formación de compuestos del tipo halogenuro de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY . De este modo, es posible realizar un paralelo de comparación entre las reacciones realizadas con ambas especies, OCS y CS_2 , determinando la eficiencia en la formación de cada producto, en especial de los respectivos halogenuros de halogenocarbonilsulfenilos, XC(O)SY , y halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilos, XC(S)SY , repectivamente. Además, las reacciones con OCS en su gran mayoría, siguen una o más de las vías descritas en la figura 3.1, confirmando de este modo la hipótesis que se planteó inicialmente. Sin embargo, la pregunta a responder en este caso es si el CS_2 , compuesto análogo al OCS , al reaccionar con moléculas halógenas e interhalógenas, emplea canales de fotoevolución similares a los encontrados en dichas reacciones.

El sulfuro de carbono, CS_2 , es un líquido volátil, incoloro y altamente inflamable. En el medio ambiente, pequeñas cantidades de CS_2 tienen su origen en volcanes y pantanos. Además se encuentra de manera natural en aguas litorales y oceánicas. Su importancia desde el punto de vista atmosférico radica principalmente en que su oxidación conlleva a la formación de sulfuro de carbonilo, OCS .¹

En este capítulo se describe el estudio de los mecanismos de reacción fotoquímica entre el sulfuro de carbono, CS_2 , y moléculas halógenas e interhalógenas como el cloro, Cl_2 , bromo, Br_2 , cloruro de bromo, BrCl , cloruro de yodo, ICl y bromuro de yodo, IBr , utilizando la técnica de la fotoquímica de matrices, posibilitando la determinación de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante el proceso fotoquímico. También se realizaron cálculos teóricos sobre las moléculas libres determinando las propiedades conformacionales de las diferentes especies aisladas, el espectro vibracional y los parámetros geométricos para cada una de ellas, prestando especial atención en las especies nuevas o poco estudiadas.

4.2. Preparación de la muestras

Las muestras comerciales de Cl₂, Br₂, ICl y IBr se purificaron realizando condensaciones repetidas trampa a trampa en vacío para remover las impurezas. El BrCl se preparó realizando una mezcla equimolar de Cl₂ y Br₂, produciendo una mezcla que contiene las tres especies en equilibrio.² El CS₂ (Aldrich) y el gas argón (BOC, grado investigación) se usaron sin ser purificados de manera previa. Las mezclas de los gases se prepararon usando métodos manométricos estándares de manera similar a la descripción experimental detallada en las reacciones con OCS y XY (ver capítulo 3, numeral 3.2). Luego, la mezcla se depositó sobre una ventana de CsI enfriada a 15 K por medio de un criostato (Air Products, model CS202) usando la técnica de deposición por pulsos.

El espectro IR de la matriz se registró con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 256 scans, usando un instrumento FTIR Nicolet Magna-IR 560 equipado con detectores MCTB o DTGS (Para un rango de 4000-400 cm⁻¹ o de 600-250 cm⁻¹ respectivamente). Con el fin de determinar la cantidad de depósitos suficientes para formar una matriz en la cual fuera posible observar claramente los fotoproductos, se tomaron espectros IR a medida que se realizaban las deposiciones de la mezcla. 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 Hg-Xe de 800 W, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua para absorber las radiaciones infrarrojas y además minimizar algunos efectos causados por calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento de nuevas bandas.

4.3. Cálculos teóricos

Se llevaron a cabo cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad, (B3LYP) y ab initio (HF y MP2) en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, O y S y un conjunto de bases LANL2DZ³ el cual incluye un potencial core efectivo (ECP) para los átomos de Br y I, haciendo uso del programa Gaussian 98.

De manera similar al trabajo realizado en las reacciones con OCS, se realizaron barridos de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y, con el fin de obtener los mínimos de energía global y local, considerándose todas las estructuras que corresponden a mínimos de energía. Luego se realizaron las optimizaciones de cada mínimo y se calcularon los espectros vibracionales teóricos de aquellas especies desconocidas o poco estudiadas, asegurando además, que no se encuentran frecuencias imaginarias. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron empleando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

4.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para todas las moléculas del tipo XC(S)SY que pueden formarse en estas experiencias se realizaron curvas de energía potencial variando el ángulo de torsión alrededor de los átomos X-C-S-Y utilizando los métodos B3LYP y HF en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Los mínimos encontrados se optimizaron y se calcularon los parámetros geométricos usando los mismos métodos. Para las demás especies nuevas o poco estudiadas formadas en los diferentes procesos fotoevolutivos, se calcularon los parámetros geométricos y las propiedades vibracionales y en los casos donde fue necesario se realizaron barridos de energía potencial en función de ángulos o

distancias para conocer los mínimos de energía, con la subsiguiente optimización de la geometría y el cálculo de las propiedades vibracionales. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron utilizando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

Los compuestos halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY, presentan, al igual que los compuestos XC(O)SY, dos mínimos de energía correspondientes a las formas *syn* y *anti* con respecto al tiocarbonilo. Excepto para la molécula ClC(S)SI cuyo cálculo B3LYP predice como más estable a la forma *anti*, la forma *syn* constituye el mínimo global y la forma *anti* a un mínimo local, pero en comparación con los compuestos XC(O)SY, la diferencia de energía calculada entre las dos formas es más pequeña. La tabla 4.1 compara la diferencia de energía y la barrera de energía entre las conformaciones *syn* y *anti* de los compuestos XC(O)SY y XC(S)SY, calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Tabla 4.1. Comparación de la diferencia de energía y la barrera de energía entre las conformaciones *syn* y *anti* de los compuestos XC(O)SY y XC(S)SY, calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Molécula	ΔE <i>anti-syn</i> (kcal mol⁻¹)	Barrera de energía (kcal mol⁻¹)
ClC(O)SCl	2,6	12,5
ClC(S)SCl	0,4	12,4
BrC(O)SBr	3,6	12,1
BrC(S)SBr	0,3	11,2
ClC(O)SBr	2,9	11,3
ClC(S)SBr	0,2	10,9

Molécula	ΔE anti-syn (kcal mol⁻¹)	Barrera de energía (kcal mol⁻¹)
BrC(O)SCl	3,8	13,8
BrC(S)SCl	1,4	13,7
ClC(O)SI	3,5	11,0
ClC(S)SI	-0,9	10,6
IC(O)SCl	4,3	13,7
IC(S)SCl	2,0	14,4
BrC(O)SI	4,9	11,9
BrC(S)SI	1,0	11,3
IC(O)SBr	4,8	12,8
IC(S)SBr	2,2	13,4
IC(O)SI	6,3	12,8
IC(S)SI	2,9	12,9

Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a mínimos de energía potencial en los cuales no se encontró ninguna frecuencia imaginaria. Los números de ondas de las vibraciones fundamentales calculadas con la aproximación de HF se escalaron por un factor de 0,9 teniendo en cuenta la sobreestimación conocida que caracteriza a dicho método.

4.4. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloro, Cl₂

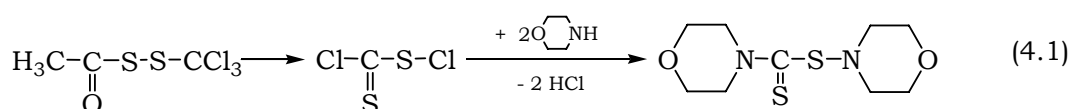
Para estudiar la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en condiciones de matriz entre CS₂ y Cl₂, se prepararon mezclas de Cl₂, CS₂ y Ar en diferentes proporciones, tales como 0,5:1:200 y 2:1:200. Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, realizando en cada

experiencia 20 pulsos en promedio para permitir que se forme una matriz lo suficientemente gruesa y tener mayores probabilidades de observar todas las especies formadas, aun aquellas con bajo rendimiento. La absorción IR correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ libre (1528,6 cm⁻¹)^{4,5} es muy intensa, por ello, al alcanzar el espesor deseado de la matriz, dicha banda satura el espectro. Una vez formada la matriz, se procedió a tomar el espectro IR del tiempo cero en el cual se observa la banda atribuida al CS₂ libre, una banda débil atribuida al complejo de van der Waals CS₂⋯Cl₂ (1526,6 cm⁻¹), otra a 654,5 cm⁻¹ la cual corresponde al estiramiento simétrico del CS₂ originalmente inactivo al infrarrojo y otras bandas a 536,2, 528,9 y 521,8 cm⁻¹ atribuidas al $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯³⁵Cl₂), $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯^{35/37}Cl₂) y $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯³⁷Cl₂) respectivamente. En estado libre, tanto el modo del estiramiento simétrico del CS₂ como el estiramiento Cl₂ son inactivos en infrarrojo, pero debido a la formación del complejo, es posible observar las bandas en el espectro atribuidas a dichos modos en ambas moléculas. Por otro lado dicho complejo causa el rompimiento de la degeneración en el modo δ (CS₂) observándose por tanto dos absorciones adicionales en el espectro a 399,9 y 399,7 cm⁻¹.⁶

La matriz así formada, fue sometida a una radiación con luz UV-visible de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) controlando los cambios sufridos en la matriz con la medida del espectro infrarrojo en diferentes tiempos de irradiación, generalmente 1, 5, 15, 30, 60 y 240 minutos. La matriz mostró cambios importantes desde el primer minuto de irradiación, observándose el decaimiento y crecimiento de absorciones en diferentes regiones del espectro. Las primeras bandas después de un minuto de irradiación se observaron alrededor de 1481, 1145 y 1088 cm⁻¹, una zona característica en general de la absorción del grupo C=S. La banda a 1481,5 cm⁻¹ presenta un corrimiento de -46,5 cm⁻¹ con respecto al estiramiento antisimétrico del CS₂ lo cual sugiere la formación de un complejo molecular que involucra la interacción del CS₂ con un átomo de Cl[•] formado como consecuencia del proceso fotoevolutivo en el cual se disocia la molécula de Cl₂. El complejo Cl[•]⋯SCS ya ha sido estudiado con anterioridad, pero no en condiciones de matriz sino por espectroscopía

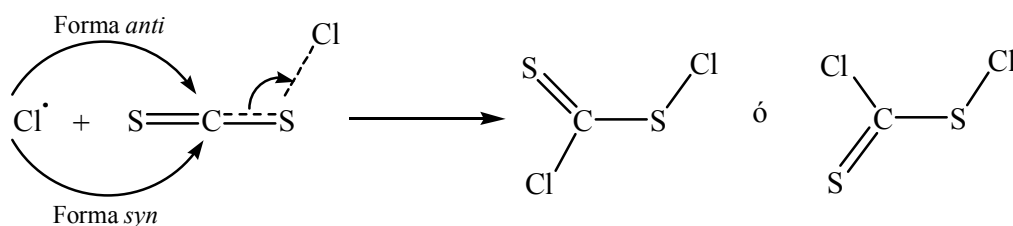
Raman de una solución 1M de CS₂ en CCl₄.^{7,8} Además, en estos trabajos se reportan cálculos teóricos donde se investiga las diferentes estructuras que puede tener el complejo, encontrándose que la más estable es aquella en la que el átomo de Cl• se encuentra interaccionando directamente con el átomo de S del CS₂ con una distancia aproximada de 2,55 Å y un ángulo de enlace alrededor de 107° (UB3LYP/cc-PVDZ).⁷ Las otras dos bandas en la región ν(C=S), 1145 y 1088 cm⁻¹, como se mostrará más adelante, se relacionan con la formación de las nuevas moléculas *syn* y *anti* cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(S)SCl y *anti*-ClC(S)SCl, respectivamente.

A medida que se continuaba con el proceso de fotólisis, se observaron dos grupos de bandas cuyos números de ondas en un principio no pudieron relacionarse con ninguna especie conocida. Uno de ellos con bandas centradas en 1145/1144/1143, 809, 540, 503, y 414/411 cm⁻¹ y el otro a 1088/1085, 889/885, 516/512, 449 y 446 cm⁻¹. Ambos grupos de bandas presentaron un comportamiento similar de crecimiento en diferentes regiones del espectro, lo cual dio la idea de compuestos que insertaban los fragmentos Cl-C=S y -S-Cl.^{9,10,11} Para sustentar la formación de nuevos productos, se realizaron cálculos teóricos usando diferentes métodos, los cuales resultaron bastante acertados en cuanto a la predicción de los números de ondas de los nuevos compuestos *syn* y *anti* cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(S)SCl y *anti*-ClC(S)SCl respectivamente. (ver la tabla 4.2). Si bien el compuesto ClC(S)SCl se ha propuesto en un trabajo anterior como un producto intermediario de la reacción que se ilustra en la ecuación 4.1,¹² no se reportaron evidencias directas que permitieran la identificación concreta de dicho compuesto.



A diferencia de las reacciones realizadas con el análogo OCS, en las experiencias con CS₂, se observó la formación de ambos conformeros rotacionales *syn* y *anti*. No hay evidencia que sugiera que un conformero

se forma primero que el otro o que da lugar al otro como consecuencia de la irradiación, como si se evidenció en trabajos previos, cuando se irradió una matriz que contenía *syn*-ClC(O)SCl el cual produjo su isómero rotacional *anti*.¹³ El comportamiento observado en las reacciones con CS₂ se atribuye probablemente a la formación previa del complejo Cl[•]...SCS el cual sería el precursor de ambas conformaciones. Tal y como se ilustra en el esquema 4.1, uno de los átomos de cloro interactúa primero con uno de los azufres del sulfuro de carbono formando dicho complejo molecular. Esta interacción origina una alteración en la nube electrónica provocando un alargamiento del enlace C=S. El acercamiento del segundo átomo de cloro, esta vez hacia el carbono perturbado, provoca la evolución hacia las formas *syn* o *anti* del ClC(S)SCl, formando los enlaces S-Cl y Cl-C.



Esquema 4.1. Mecanismo posible para la formación de los conformeros *syn* y *anti* del ClC(S)SCl en una matriz de argón a 15 K

Por otro lado se observaron también gran cantidad de bandas nuevas en el espectro atribuidas a especies conocidas. Entre ellas, se observó un grupo de bandas centradas en 1130/1124, 812, 785/784/778, y 498/493 cm⁻¹, las cuales fueron reconocidas como los modos ν_1 , ($\nu_2 + \nu_5$), ν_4 y ν_2 de la conocida molécula tiosulfuro, SCS₂.⁹ Otro grupo de absorciones se relacionó con la formación de tetracloruro de carbono, CCl₄, 789/787/786 y 767/765/764/762 cm⁻¹, identificadas como los modos ν_3 y ($\nu_1 + \nu_4$) respectivamente.¹⁴ Además de estos productos, también se identificaron otras especies igualmente conocidas tales como el cloruro de azufre, SCl₂,¹⁰ el carbeno :CCl₂,¹⁵ y los radicales, ClCS[•]¹¹ y •CCl₃¹⁶ los cuales se reconocieron por las transiciones vibracionales a 513-521, 746,5, 1189,1, y 898,1 cm⁻¹, respectivamente.

Después de 15 minutos de irradiación, comenzó a discernirse una banda a $914,6\text{ cm}^{-1}$, la cual mostró una tendencia de crecimiento diferente, pero muy significativa para la discusión del mecanismo, ya que comenzó a crecer al tiempo en el cual se observó que los productos *syn* y *anti* ClC(S)SCl comenzaban a decrecer. Este comportamiento, no puede ser otro que el de una especie producida por la descomposición fotoquímica de ambos conformeros. Aunque los diferentes cálculos realizados no fueron muy contundentes para la asignación ya que se observó gran diferencia entre ellos, los cálculos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (B3LYP y BPW91) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* dan una buena concordancia para proponer que la banda observada se debe a la formación del radical ClC(S)S•.

La tabla 4.2 detalla todos las absorciones nuevas que aparecieron después de la irradiación, así como también los datos reportados en la literatura en condiciones similares para moléculas conocidas que se formaron en la fotorreacción, como es el caso del complejo Cl•...SCS,⁷ los radicales ClCS•¹¹ y •CCl₃,¹⁶ y el SCl₂,⁹ el SCl₂,¹⁰ el CCl₄,¹⁴ y el :CCl₂.¹⁵ La excepción se presenta en la asignación de la banda alrededor de 1481 cm^{-1} al complejo Cl•...SCS, el cual se basó en el número de onda reportado en solución 1M de CCl₄ y en los cálculos computacionales realizados.⁷ Además en las figuras 4.1 y 4.2 se muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 15 y 240 minutos de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 4.2. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a 15 K que contiene una mezcla de Cl₂, CS₂ y Ar

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1481,5	Cl•...SCS	ν _{as} (S=C=S)	1468 ^a
1189,1	ClCS•	ν (C=S)	1189,3 ^b

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1145,5 } 1145,0 } 1144,3 } 1143,4 }	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v (C=S)	
1129,7 } 1123,9 }	SCCl ₂	v (C=S) (v ₁)	1130,0 } 1123,8 } ^c
1088,5 } 1084,7 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v (C=S)	
914,6	ClC(S)S [•]	v (C=S)	
898,1	•CCl ₃	v _{as} (CCl ₃) (v ₃)	898,4 ^d
889,4 } 884,9 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	
812,0	SCCl ₂	(v ₂ + v ₅)	810,0 ^c
808,8	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	
788,6 } 787,4 } 786,4 }	CCl ₄	v _{as} (C-Cl) (v ₃)	789,1 } 787,9 } 786,7 } 785,8 } 784,6 } ^e
785,4	SCCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (v ₄)	785,0 ^c
783,7	SCCl ₂	v _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (v ₄)	782,6 ^c
778,2	SCCl ₂	v _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁷ Cl) (v ₄)	776,8 ^c
767,0 } 764,8 } 763,9 } 761,6 }	CCl ₄	(v ₁ + v ₄)	767,4 } 765,9 } 764,5 } 762,1 } 761,1 } 759,5 } 758,0 } ^e
746,5	:CCl ₂	v _{as} (Cl-C-Cl)	745,7 ^f
540,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v (S-Cl)	
520,6	SCl ₂	v _s (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	520,2 ^g
517,1	SCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	517,5 ^g
516,2 } 511,9 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v (S-Cl)	
514,7	SCl ₂	v _s (³⁵ Cl-S- ³⁷ Cl)	515,2 ^g
513,3	SCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-S- ³⁷ Cl)	512,8 ^g

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
503,4	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν_s (Cl-C-S)	
498,1	SCCl ₂	ν_s (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν_2)	499,5 ^c
493,2	SCCl ₂	ν_s (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν_2)	495,25 ^c
449,3	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν_s (Cl-C-S)	
445,6	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	δ_{oop} (C=S) ^h	
414,3 411,5	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	δ_{oop} (C=S) ^h	

^a Referencia 7 (Espectro Raman de una solución de CCl₄), ^b Referencia 11, ^c Referencia 9, ^d Referencia 16, ^e Referencia 14, ^f Referencia 15, ^g Referencia 10.

^h δ_{oop} deformación fuera del plano.

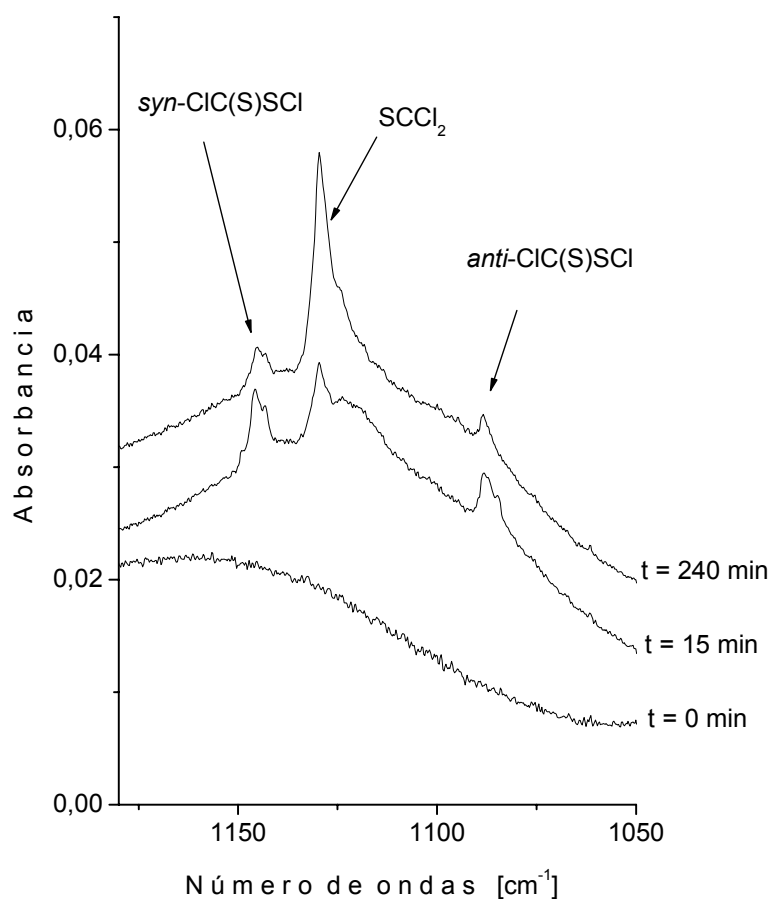


Figure 4.1. Espectros FTIR en la región de 1180 a 1050 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl₂, CS₂ y Ar en una proporción 0,5:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

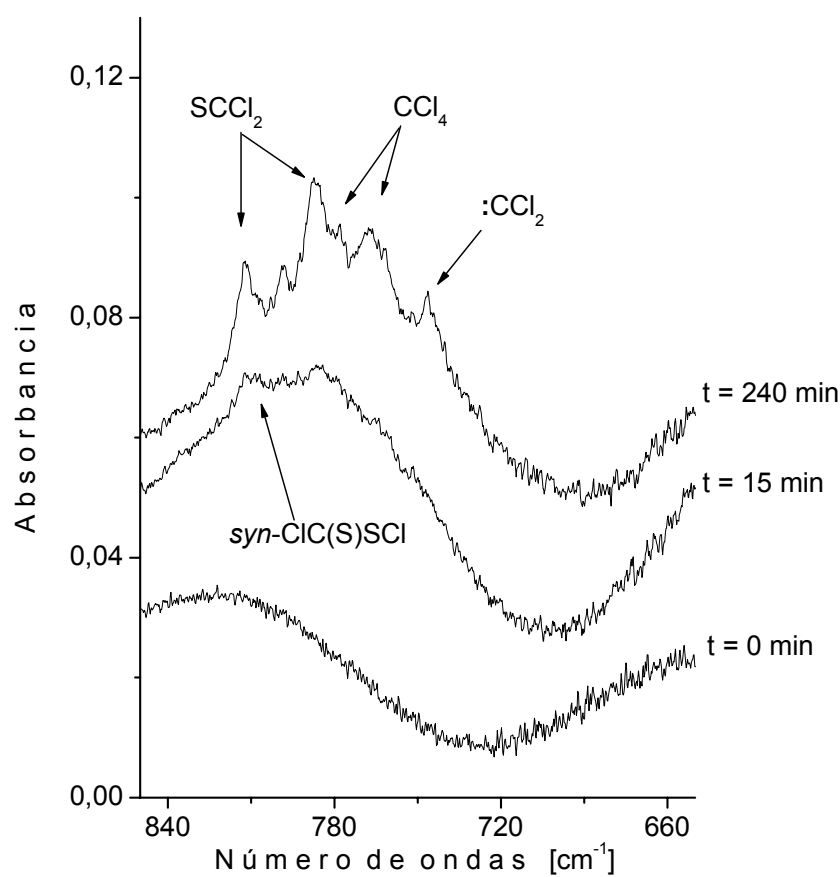


Figure 4.2. Espectros FTIR en la región de 850 a 650 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , CS_2 y Ar en una proporción 0.5:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

A diferencia de lo ocurrido en las reacciones con OCS, donde se observó que las reacciones se iniciaban con la disociación previa en CO y S en su estado excitado ^1D , el CS_2 no es la especie a la que se debe la iniciación de la reacción, pues en nuestros experimentos no se observó la fotodisociación de éste en CS y S, o la ionización para dar el radical catión CS_2^+ tal y como fue reportado en trabajos anteriores^{17,18} la cual ocurre únicamente bajo la acción de radiación UV en vacío (147 nm con aproximadamente 10^{15} fotones/segundo). En nuestros experimentos no hubo ningún indicio de alguna absorción alrededor de 1280 cm^{-1} , la cual pudiera ser atribuida a la molécula CS.¹⁹ Por tanto, aunque muchas de las especies formadas en esta reacción pudieron haber sido formadas a

partir de la ruptura de uno o ambos enlaces C=S del CS₂, tales como ClCS[•], SClCl₂, :CCl₂, •CCl₃, y CCl₄, como se mencionó anteriormente, no hay razones suficientes para creer que sólo la fotodisociación del CS₂ juega un papel importante en los canales fotoevolutivos observados, siendo el Cl₂ o los átomos de Cl[•] los iniciadores responsables del proceso, los cuales actúan coordinando o fotosensibilizando el CS₂ debilitando los enlaces C=S.

Es muy probable, que especies tales como ClCS[•] y SClCl₂ evolucionen en primer lugar a partir de los complejos Cl₂⋯SCS y Cl[•]⋯SCS, formando de manera simultánea átomos de Cl[•] y S. Por otra parte, también es probable, que los compuestos clorocarbonados se formen de manera similar a partir de complejos tales como ClCS[•]⋯Cl[•] o Cl[•]⋯SCCl₂ a pesar de que no hubo evidencias claras de la formación de estas especies intermediarias en la matriz. Aunque es bien sabido que tanto los átomos de Cl[•] como los de S son relativamente inmóviles en la matriz a la temperatura de 15 K,²⁰ la aplicación de energía extra suministrada por la radiación puede provocar de algún modo la movilización de dichos átomos, pudiéndose por tanto, observar productos que involucran más átomos de los esperados, como es el caso del CCl₄, y el •CCl₃.

Con el fin de ayudar a la determinación de la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, se graficaron las intensidades de algunas de las bandas versus el tiempo de irradiación como se ilustra en la figura 4.3. La tendencia de crecimiento y decaimiento de los diferentes productos en este experimento mostró detalles interesantes que sirvieron como fundamentos importantes para proponer los diferentes mecanismos fotoevolutivos. De este modo se observó que tanto las formas *syn* como *anti* del ClC(S)SCl se formaron rápida y simultáneamente desde los primeros minutos de irradiación, pero después de 15 minutos del proceso, las bandas mostraron un decaimiento progresivo con el tiempo, mientras que las bandas asignadas al radical ClC(S)S[•] comienza a aumentar a dicho tiempo (15 minutos). Además, como se mencionó

anteriormente, es improbable que se forme el radical ClCS[•] directamente a partir del CS₂, siendo más racional pensar en un producto de fotoevolución del radical ClC(S)S[•], el cual a su vez proviene de la fotoevolución de las conformaciones *syn* y *anti* del ClC(S)SCl, al contrario de lo hallado con las especies XC(O)SY donde el compuesto al ser irradiado evoluciona hacia el respectivo XSY y CO.^{13,21}

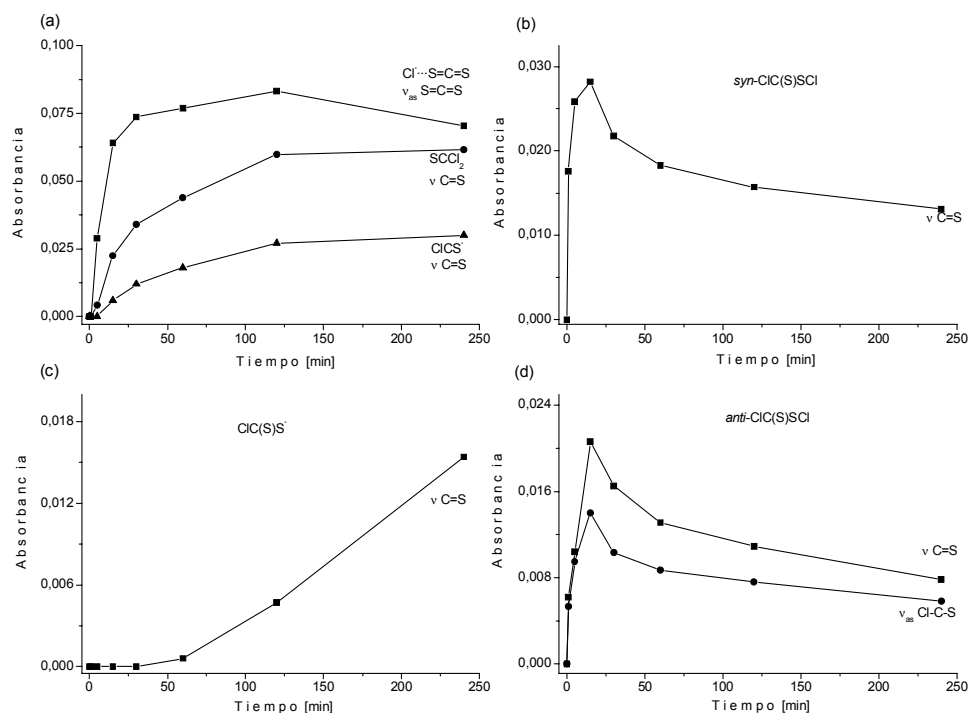
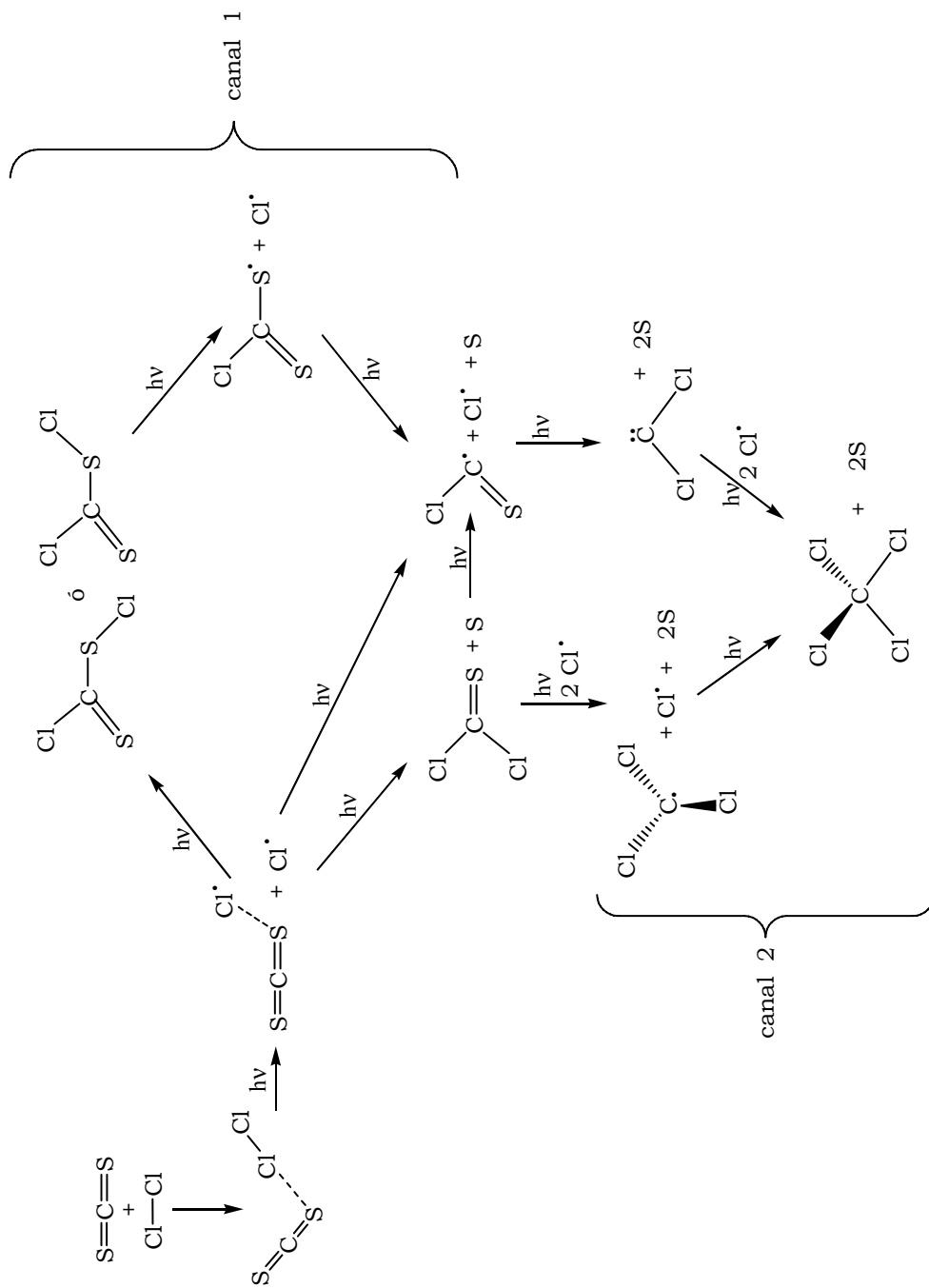


Figura 4.3. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) Cl[•]...SCS, SCl₂, y ClCS[•], (b) *syn*-ClC(S)SCl, (c) ClC(S)S[•] y (d) *anti*-ClC(S)SCl en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl₂:CS₂:Ar = 0,5:1:200

Por otra parte se observó que la producción relativa de SCl₂ y *syn*- y *anti*-ClC(S)SCl se vio favorecida cuando la concentración de Cl₂ en la matriz fue menor, mientras que los experimentos donde la concentración relativa del Cl₂ era mayor que la de CS₂ se favoreció la formación de CCl₄. Como se muestra en el esquema 4.2, se puede plantear que en presencia de un exceso relativo de CS₂ con respecto al Cl₂ se favorece la reacción descrita en la vía 1, mientras que un exceso relativo de Cl₂ favorece la reacción descrita en la vía 2.

Esquema 4.2. Mecanismos posibles en la reacción fotoquímica que ocurre en una matriz de argón a 15 K entre Cl_2 y CS_2



4.4.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre el Cl₂ y CS₂ se caracterizaron tres especies desconocidas, el *syn*-ClC(S)SCl, el *anti*-ClC(S)SCl y el radical ClC(S)S[•]. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya han sido caracterizadas experimentalmente y estudiadas teóricamente en profundidad. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas especies usando los métodos *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

4.4.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica que se llevó a cabo en una matriz de argón entre el CS₂ y el Cl₂ se esperaba la formación de la especie desconocida cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)SCl. En dicha reacción, se identificaron dos grupos de bandas que no pudieron ser relacionadas con ningún compuesto conocido, por tanto, surgió la necesidad de investigar si dichas bandas podrían corresponder a las conformaciones *syn* y *anti* del ClC(S)SCl. Además de ello, se identificó una banda pequeña, cuyo crecimiento no acompañó ninguna otra absorción, lo cual obligó a pensar en alguna otra especie a la que pudiera ser asignada. El hecho de que se tratara de una banda poco intensa pero definida y que según el análisis de tendencia de crecimiento con el tiempo provenía de un producto de fotoevolución de las especies ClC(S)SCl, llevó a concluir que podría tratarse de una especie intermediaria tal como el radical ClC(S)S[•].

Para investigar la especie ClC(S)SCl, se realizó una curva de energía potencial variando el ángulo de torsión Cl-C-S-Cl, utilizando el método B3LYP determinándose que al igual que en los compuestos XC(O)SY, se presentan dos mínimos de energía, la forma *syn* y la forma *anti*. Cada mínimo se optimizó y se determinó el espectro vibracional

usando los métodos ab initio (HF y MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP).

Luego, los números de ondas calculados para cada conformero se compararon con los observados experimentalmente. La tabla 4.3 muestra el espectro vibracional de cada uno de los conformeros del ClC(S)SCl y entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie. Los números de ondas calculados, así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente. Teniendo en cuenta el buen acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos, se propuso la formación de la nueva especie ClC(S)SCl presente en su dos conformaciones *syn* y *anti*, como producto de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el Cl₂ y el CS₂.

En la tabla 4.4 se presentan los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 y la figura 4.4 muestra las estructuras optimizadas de estas especies usando el método B3LYP.

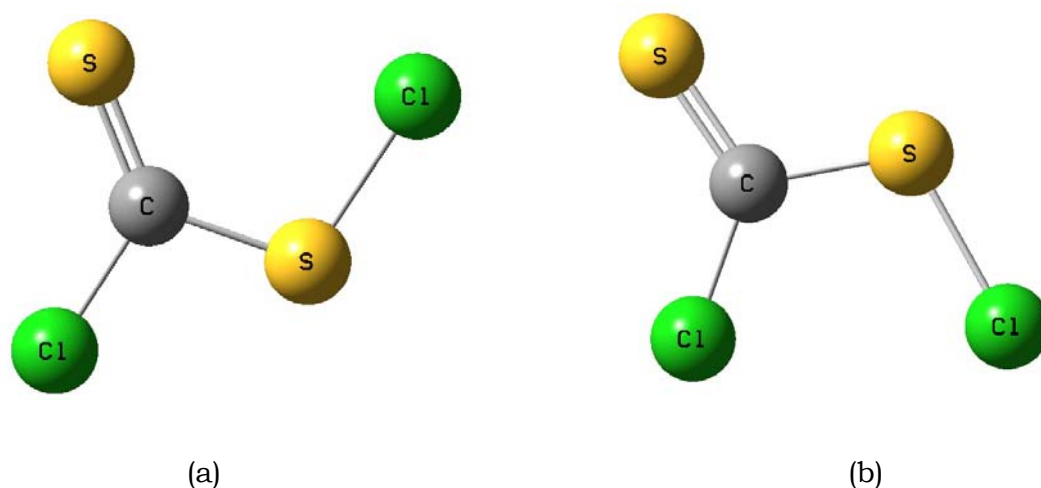


Figura 4.4. Estructuras optimizadas del *syn*-ClC(S)SCl (a) y del *anti*-ClC(S)SCl (b) usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G*

Tabla 4.3. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de clorotiocarbonil sulfenilo, C1C(S)S1. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	<i>syn</i> -C1C(S)S1			<i>anti</i> -C1C(S)S1			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	HF	B3LYP	
1145,5							
1145,0	1117,4 (100)	1145,1 (100)	1188,9 (100)	1088,5 (100)	1078,0 (100)	1148,8 (100)	ν (C=S)
1144,3				1084,7			
1143,4							
808,8 (48)	801,5 (37)	723,1 (46)	802,5 (67)	889,4 (58)	873,0 (42)	900,5 (93)	ν _{as} (Cl-C-S)
				884,9			
540,0 (25)	547,0 (11)	520,4 (20)	561,0 (18)	516,2 (9)	528,0 (11)	524,7 (25)	ν (S- ³⁵ Cl)
	542,1	515,9	555,5	511,9	523,3	519,8	ν (S- ³⁷ Cl)
503,4 (7)	497,8 (5)	500,5 (2)	521,3 (4)	449,3 (13)	472,3 (6)	495,1 (14)	ν _s (Cl-C-S)
414,3 (5)	455,0 (<1)	458,9 (1)	435,9 (2)	445,6 (17)	458,5 (<0.1)	432,2 (1)	δ _{oop} (C=S) ^b
411,5							
	320,7 (<1)	315,5 (1)	334,0 (1)		311,3 (1)	326,8 (1)	δ (Cl-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.4. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de clorotiocarbonil sulfenilo, ClC(S)SCl, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G*

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -ClC(S)SCl			<i>anti</i> -ClC(S)SCl		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5943	1,6101	1,6099	1,6062	1,6306	1,6224
r (C-Cl)	1,7444	1,7865	1,7578	1,7151	1,7404	1,7273
r (C-S)	1,7563	1,7616	1,7573	1,7567	1,7440	1,7494
r (S-Cl)	2,0112	2,0559	2,0253	2,0256	2,0925	2,0465
α (Cl-C-S)	106,1	103,6	105,2	119,4	120,0	119,1
α (Cl-C=S)	123,6	124,7	124,7	124,0	125,7	125,1
α (S=C-S)	130,2	131,6	130,1	116,6	114,2	115,8
α (C-S-Cl)	104,2	104,2	102,9	107,4	109,0	107,6
τ (Cl-C-S-Cl)	180,0	180,1	180,1	0,0	0,1	-0,1

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados.

De igual manera se llevaron a cabo cálculos computacionales para el radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•], con el fin de encontrar su geometría optimizada y sus números de ondas. Sin embargo, los cálculos ab initio, especialmente el método MP2, no mostraron una buena correlación con los resultados obtenidos experimentalmente, mientras que los cálculos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad (B3LYP y BPW91) se aproximan de una manera bastante cercana a los resultados obtenidos experimentalmente y ambos métodos concuerdan con que la absorción más intensa recae en la región cercana a 900 cm⁻¹. Las tablas 4.5 y 4.6 listan los resultados descritos anteriormente y la figura 4.5 muestra la estructura optimizada.

Tabla 4.5. Números de ondas experimentales y calculados para la radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•] (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^a				Modo vibracional
	HF	B3LYP	BPW91	MP2	
	1199,0 (100)	956,9 (2)	997,3 (12)	1635,2 (100)	ν _{as} (S-C=S)
914,6	956,1 (10)	917,2 (100)	879,3 (100)	1009,0 (3)	ν (C-Cl)
	500,5 (<1)	499,0 (13)	484,6 (15)	529,6 (<1)	ν _s [Cl-C(S)-S]
	503,0 (<1)	463,8 (<1)	457,2 (1)	527,7 (<1)	δ _{oop} (C=S) ^b
	277,6 (<1)	274,6 (<1)	266,4 (1)	298,6 (<1)	δ (Cl-C=S)
	261,8 (<1)	253,2 (<1)	237,9 (<1)	270,2 (<1)	δ (S-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.6. Parámetros geométricos para la radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•] calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G*

Parámetros geométricos ^a	Cálculos teóricos			
	HF	B3LYP	BPW91	MP2
r(C=S)	1,6508	1,6667	1,6741	1,6572
r(C-Cl)	1,7153	1,7511	1,7598	1,7328
r(C-S)	1,6506	1,6667	1,6732	1,6573
α (Cl-C-S)	123,3	121,6	121,2	122,0
α (Cl-C=S)	123,3	121,6	121,0	122,0
α (S=C-S)	113,4	116,8	117,8	116,0

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α , en grados.

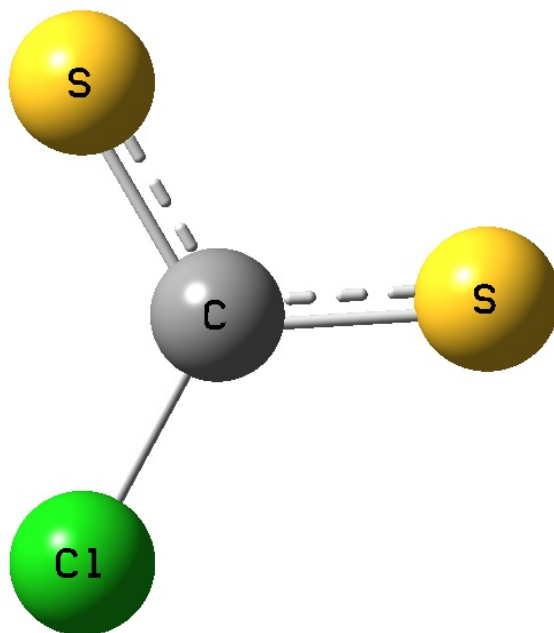


Figura 4.5. Estructura optimizada del radical ClC(S)S[•] usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G*

4.5. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromo, Br₂

Estudios similares a los realizados con cloro se realizaron usando Br₂, CS₂ y argón generalmente en la proporción 2:1:200 torr. El espectro IR de la matriz inmediatamente después de la deposición mostró sólo las absorciones correspondientes al CS₂ libre^{4,5} y perturbado por la presencia del Br₂, el cual forma el complejo de van der Waals con el CS₂ recientemente estudiado, observado por la formación de una banda a 1524,5 cm⁻¹. Además de ello se observa la activación del estiramiento simétrico del CS₂ a 656,2 cm⁻¹, la activación del estiramiento del bromo a 310 cm⁻¹ y la pérdida de la degeneración de las deformaciones del CS₂ observado por las bandas a 395,9 y 393,7 cm⁻¹.⁶

La exposición de la matriz a la radiación produjo cambios notables en el diferentes regiones del espectro. En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran los cambios observados en las regiones 1230 a 900 y 850 a 400 cm⁻¹ y en la figura 4.8 se ilustra la región dominada por el ν_{as} (CS₂) donde se observó la aparición de una nueva banda conforme se desarrollaba la irradiación, que como se explicará más adelante se asignó a un nuevo complejo formado por un átomo de bromo y el sulfuro de carbono. La tabla 4.7 lista los número de ondas nuevos que aparecen después de la fotólisis.

Tabla 4.7. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a 15 K que contiene una mezcla de Br₂, CS₂ y Ar

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1499,4	Br [•] ... S=C=S	ν_{as} (³² S=C= ³² S)	
1493,7	Br [•] ... S=C=S	ν_{as} (³⁴ S=C= ³² S)	

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1190,6	BrCS*	ν (C=S)	
1140,4 } 1138,9 }	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
1108,8 } 1107,6 }	SCBr ₂	ν (C=S) (ν_1)	1109,0 ^a
1086,8 } 1084,1 }	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
823,2	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
767,0	•CBr ₃	ν_{as} (CBr ₃) (ν_3)	773 ^b
713,4	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
691,3 } 686,8 }	SCBr ₂	ν_{as} (Br-C-Br) (ν_4)	688,5 ^a
674,7	CBr ₄	ν_{as} (C-Br) (ν_3)	675 ^b
663,1	SCBr ₂	ν_{as} (Br- ¹³ C-Br) (ν_4)	664,2 ^a
466,1	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_s (Br-C-S)	
436,2 } 434,7 }	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	
416,8 } 415,9 }	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	

^a Referencia 9, ^b Referencia 15.

Al igual que los experimentos con cloro, la reacción se inicia, probablemente, con la fotodisociación del Br₂ para dar átomos de Br[•]. Las dos nuevas bandas observadas que se desarrollan desde el primer minuto de irradiación a 1499,4 y 1493,7 cm⁻¹, con corrimientos de -28,7 y -30,8 cm⁻¹ respectivamente con respecto al CS₂ libre sugieren, en analogía con los experimentos de Cl₂/CS₂, la formación del complejo Br[•]⋯SCS, el cual no se ha reportado con anterioridad. En este trabajo se realizaron cálculos computacionales para determinar los parámetros geométricos y el espectro vibracional para tal complejo, los cuales

resultaron estar en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente. Como se muestra en la tabla 4.8 los corrimientos predichos por los cálculos computacionales para cada especie isotópica concuerdan de manera excepcional con los corrimientos observados experimentalmente. El estudio teórico completo para esta especie se amplía en la sección de cálculos teóricos, numeral 4.9.

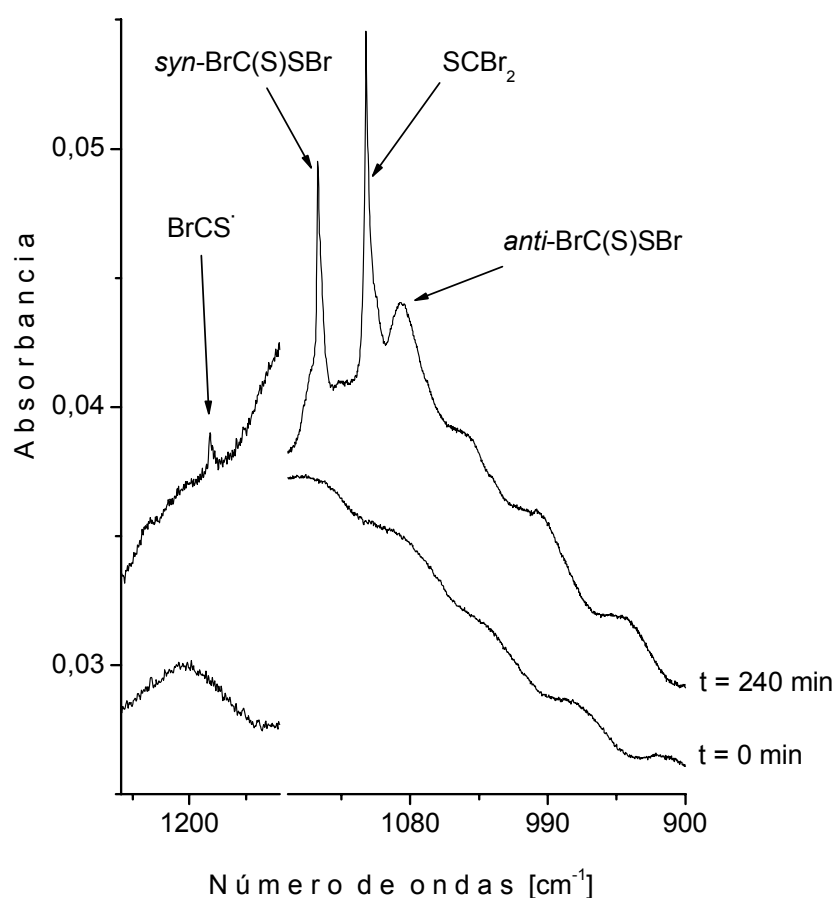


Figure 4.6. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br₂, CS₂ y Ar (Br₂:CS₂:Ar = 2:1:200) en la región de 1230 a 900 cm⁻¹ inmediatamente después de la deposición (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

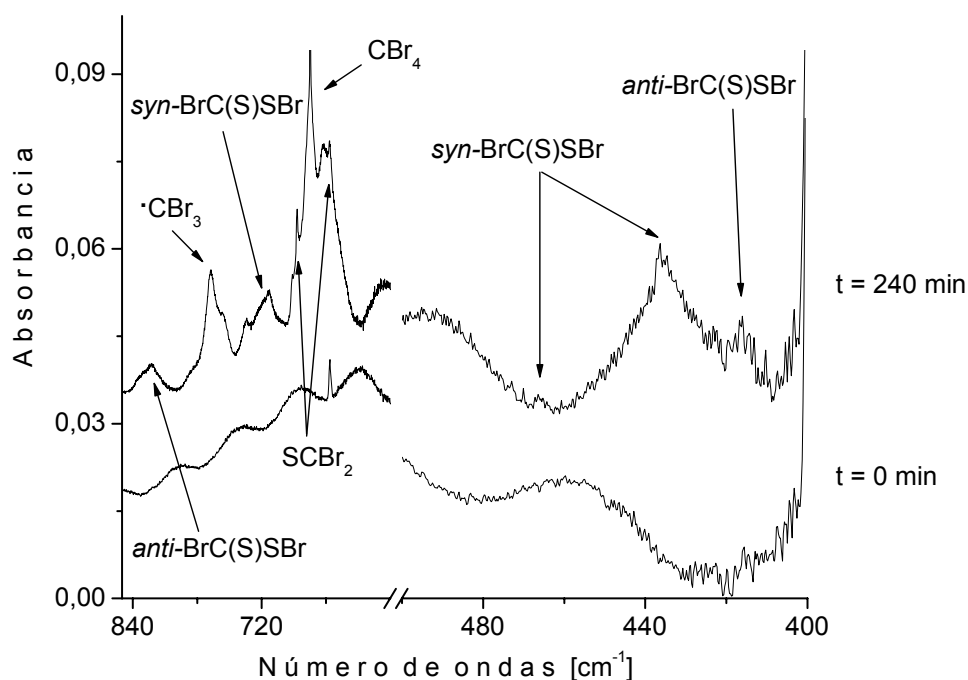


Figura 4.7. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br_2 , CS_2 y Ar ($\text{Br}_2:\text{CS}_2:\text{Ar} = 2:1:200$) en la región de 850 a 400 cm^{-1} inmediatamente después de la deposición (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

Table 4.8. Números de ondas experimentales y calculados y corrimientos (en cm^{-1}) para el $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{C}=\text{S}$ del complejo $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$

Especies	B3LYP ^a		Matriz de Ar	
	$\nu_{\text{as}} (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\Delta\nu (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\nu_{\text{as}} (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\Delta\nu (\text{S}=\text{C}=\text{S})$
$\text{Br}^{\bullet}\cdots \text{S}=\text{C}=\text{S}$	1521,0	-28,2	1499,4	-28,7
$\text{Br}^{\bullet}\cdots {}^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1517,7	-27,9	1493,7	-30,8
$\text{Br}^{\bullet}\cdots \text{S}=\text{C}={}^{34}\text{S}$	1516,7	-28,9		
$\text{Br}^{\bullet}\cdots {}^{34}\text{S}=\text{C}={}^{34}\text{S}$	1513,7	-28,3		

^a Se realizó en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

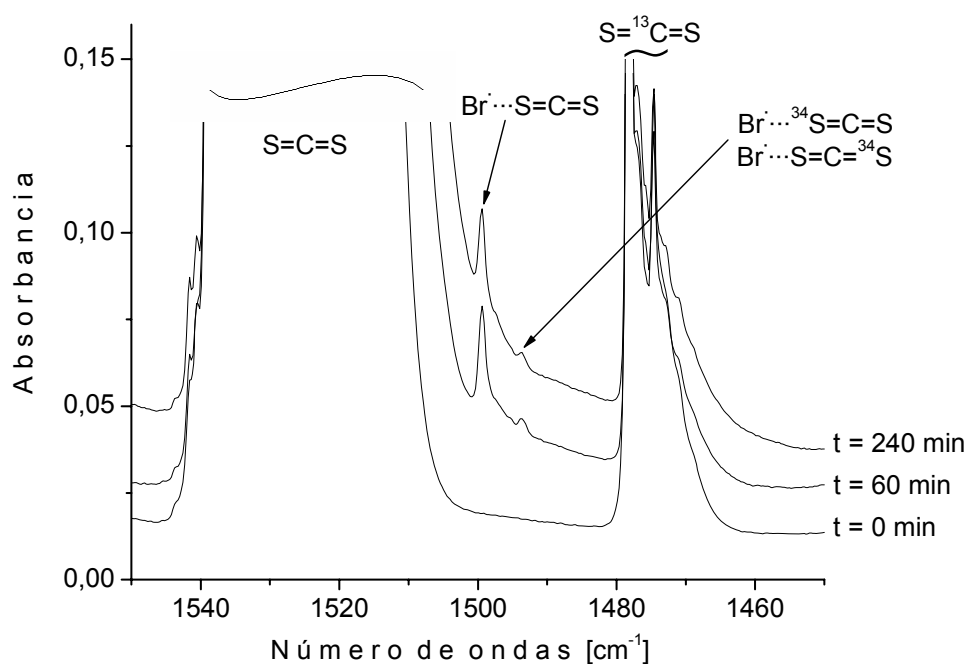


Figura 4.8. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br₂ y CS₂ (Br₂:CS₂:Ar = 2:1:200) en la región de 1550 a 1450 cm⁻¹ inmediatamente después de la deposición (inferior), después de 60 minutos de irradiación (medio) y pasados 240 minutos de irradiación (superior)

En la figura 4.8 se ilustran las bandas atribuidas a esta nueva especie. La banda más intensa corresponde obviamente al isotópomo más abundante Br[•]...³²S=C=³²S, mientras que la banda más débil corresponde a los isotópomos Br[•]...³²S=C=³⁴S y Br[•]...³⁴S=C=³²S cuyos números de ondas tienen valores muy cercanos, observándose por tanto una sola banda como producto de la suma de estas dos especies. La banda atribuida a la especie Br[•]...³⁴S=C=³⁴S no se observa ya que es demasiado débil quedando en el orden del ruido.

Los cambios sufridos en la matriz fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación. El espectro IR mostró diferentes grupos de absorciones ajenas a cualquier especie reportada previamente en la literatura. Un grupo de estas bandas se observaron alrededor de 1140/1139, 713, 466 y 436/435 cm⁻¹. Las bandas alrededor de 1140 son

indudablemente atribuidas a el estiramiento C=S, mientras que la banda a 713 cm^{-1} da la idea de por lo menos un enlace Br-C. Pero las bandas observadas alrededor de 436 y 435 cm^{-1} revelaron la identidad de la molécula que presenta dichas absorciones en infrarrojo, ya que es evidente el desplazamiento isotópico típico del $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ observado en el modo ν (S-Br).^{21,22} De todas maneras, para confirmar la formación de esta nueva especie, BrC(S)SBr, y determinar cual es la conformación (*syn* o *anti*) se realizaron cálculos computacionales utilizando diferentes métodos teóricos, cuyos resultados mostraron que dichas absorciones corresponden probablemente a la conformación *syn* del BrC(S)SBr. Un segundo conjunto de bandas centradas alrededor de $1087/1084$, 823 y $417/416\text{ cm}^{-1}$ se formaron de manera simultánea a las anteriormente descritas para el *syn*-BrC(S)SBr. Este segundo grupo de bandas se asignó al conformero rotacional *anti*-BrC(S)SBr las cuales son también absorciones atribuidas a los estiramiento C=S, Br-C y S-Br. En dicho grupo de bandas también se hace evidente el desplazamiento isotópico típico del $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ el cual presenta un $\Delta\nu$ cercano a 1 cm^{-1} . Los cálculos computacionales apoyaron también dicha asignación, mostrando que el enlace C=S es más largo mientras que el enlace Br-C más corto para la especie *anti*, y de allí que el número de ondas del ν C=S disminuya desde 1140 cm^{-1} (en la forma *syn*) a 1086 cm^{-1} (en la forma *anti*) y el número de ondas del modo ν_{as} (Br-C-S) aumente desde 713 cm^{-1} (en la forma *syn*) a 823 cm^{-1} (en la forma *anti*). Estos resultados se detallan en las tablas 4.10 y 4.11.

Al igual que en las reacciones con cloro, ambos conformeros se observaron en la matriz de manera simultánea y a la luz de las experiencias realizadas no es posible determinar con certeza que especie se forma primero. Dicho comportamiento se atribuye a la formación de los complejos $\text{Br}_2\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$ y $\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$ los cuales siguen el mecanismo propuesto en el esquema 4.3 siendo el Br_2 la especie que provoca la fotosensibilización del CS_2 .

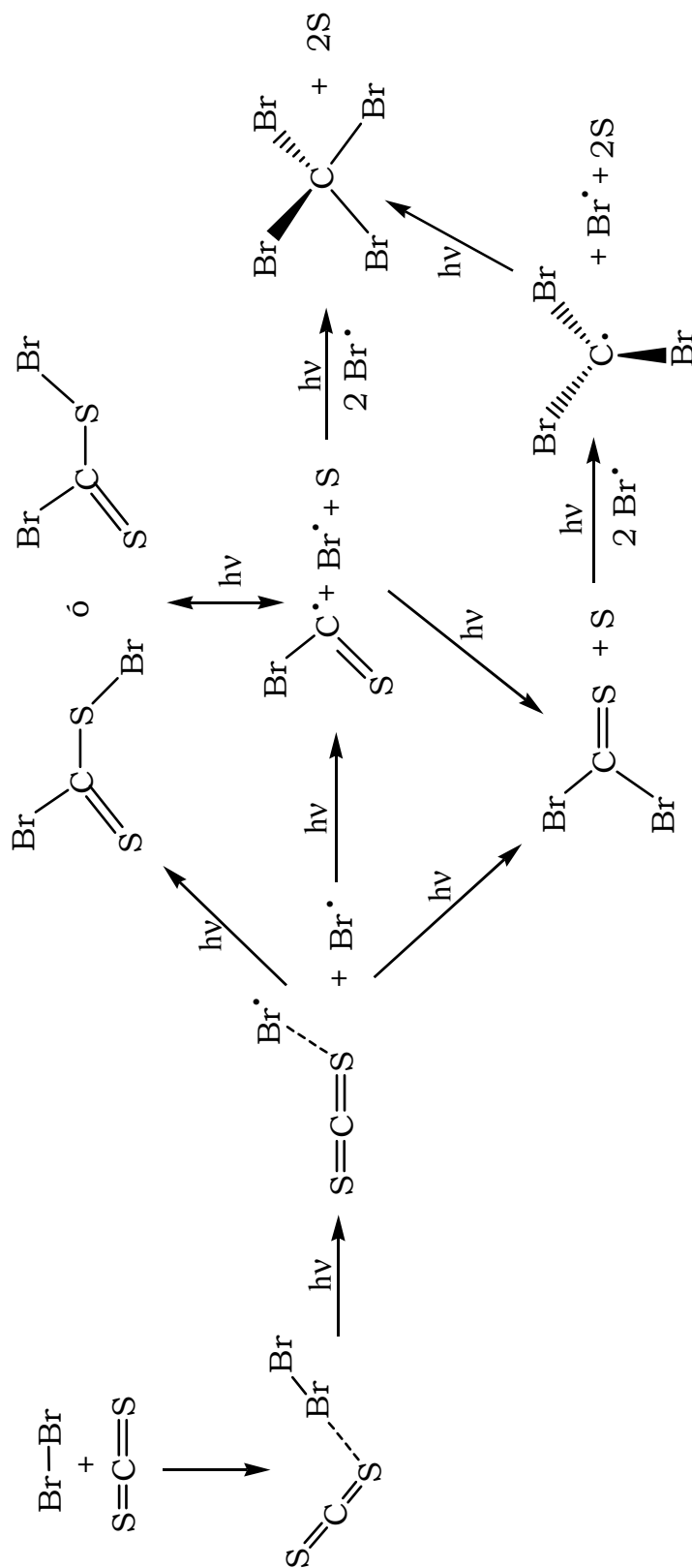
No obstante, se detectó también la formación de una banda muy débil alrededor de 1190 cm^{-1} , no asociada con ninguna otra absorción. El

valor del número de ondas, sin duda alguna, incorpora una especie con el grupo C=S. Luego de un minucioso análisis de las especies que pudieron haber sido formadas en la matriz durante el proceso fotoevolutivo, así como los resultados de los cálculos teóricos, se pensó en que posiblemente dicha banda se asocia al radical BrCS[•], el cual no ha sido reportado con anterioridad. Por otro lado en estas experiencias no se detectó ningún indicio de la formación del radical BrC(S)S[•] como posible precursor del radical BrCS[•], como ocurrió en la reacción de CS₂ con Cl₂ donde ambas especies análogas se detectaron en el proceso fotoevolutivo.

En otra instancia, la reacción fotoquímica entre el CS₂ y el Br₂ produjo también otras especies conocidas tales como el SBr₂ identificado por los modos ν_1 y ν_4 alrededor de 1109/1108 y 691/687 cm⁻¹ respectivamente,⁹ el radical •CBr₃ y el CBr₄ identificados por las bandas alrededor de 767 y 675 cm⁻¹ respectivamente.¹⁵

A diferencia con la reacción que involucra Cl₂, en estas experiencias no se detectó la formación de el carbeno :CBr₂,¹⁵ o de las especies SBr o SBr₂,²³ pero dichas omisiones no pueden ser confirmadas ya que las fuertes absorciones de algunos productos pueden haberlos enmascarado. Una diferencia notable con relación a tal reacción con cloro fue que el rendimiento de los diferentes productos observados en la matriz no dependen de la concentración de las especies de partida, pues todos los productos aumentaron su rendimiento al aumentar la concentración de Br₂ en la matriz. Este comportamiento puede explicarse debido a que el mayor volumen de la molécula de Br₂ puede limitar el número de moléculas dihalógenas que se acomodan en un mismo sitio de matriz con la molécula de CS₂. De este modo, solo es posible que la energía absorbida por los átomos de Br[•] permitan que estos ingresen al sitio de matriz y se adicionen uno a uno a la reacción principal obteniendo de este modo los productos •CBr₃ y el CBr₄. Teniendo en cuenta los diferentes productos observados en la matriz y su comportamiento en el proceso fotoevolutivo (ver figura 4.9) se proponen los canales de fotorreacción descritos en el esquema 4.3.

Esquema 4.3. Mecanismos posibles de la reacción fotoquímica entre Br₂ y CS₂ que ocurre en una matriz de argón a 15 K



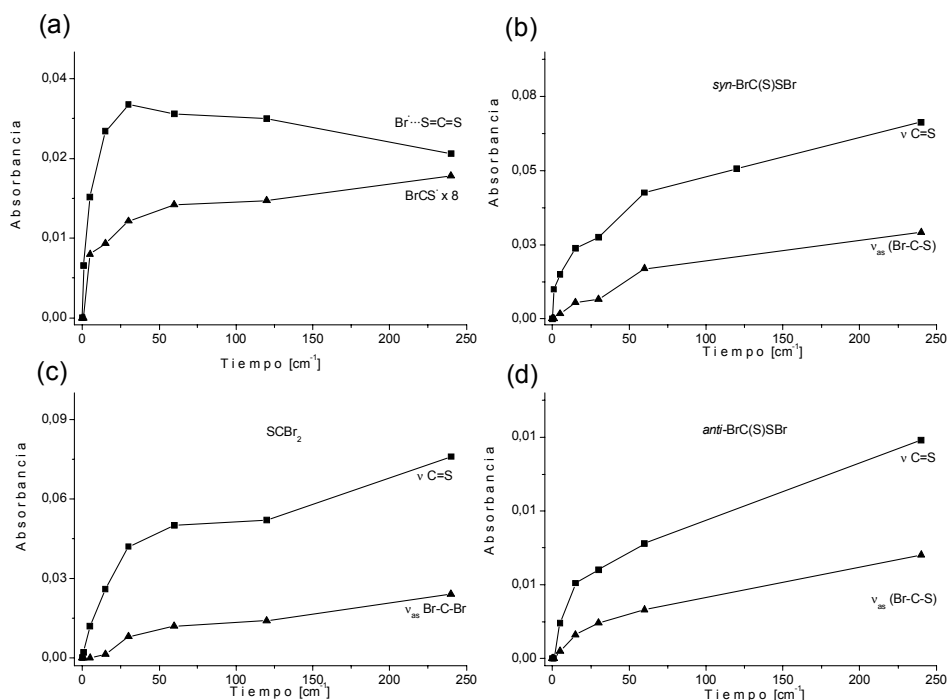


Figura 4.9. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) Br[•]...SCS y BrCS[•], (b) *syn*-BrC(S)SBr, (c) SCBr₂, and (d) *anti*-BrC(S)SBr en el espectro IR de una matriz cuya composición Br₂:CS₂:Ar = 2:1:200

Como se mencionó en párrafos anteriores tanto la forma *syn* como la *anti* se generan probablemente por adición de un átomo de Br[•] al complejo Br[•]...SCS, pero dichas moléculas evolucionan con la irradiación generando el radical BrCS[•], el cual puede recombinarse nuevamente con los átomos de Br y S, manteniéndose en el mismo sitio de matriz regenerando la especie BrC(S)SBr o formando el SCBr₂.

4.5.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre Br₂ y CS₂ se caracterizaron cuatro especies desconocidas, el *syn*-BrC(S)SBr, el *anti*-BrC(S)SBr, el radical BrCS[•] y el complejo Br[•]...SCS. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya han sido caracterizadas y estudiadas teóricamente en profundidad. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas especies utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los

Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br.

4.5.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Entre las absorciones IR observadas que se forman en la reacción fotoquímica en matrices entre el CS₂ y el Br₂ se identificaron diversos productos conocidos. Sin embargo, algunas absorciones no habían sido asignadas a ninguna especie. En esta reacción es esperable que se produzca el bromuro de bromotiocarbonilsulfenilo, BrC(S)SBr, por tanto se inició un estudio teórico con el fin de descartar o avalar la posible formación de este. En primer lugar se realizó un barrido de energía potencial en función del ángulo de torsión Br-C-S-Br, encontrando dos mínimos de energía, *syn* y *anti*. Cada mínimo se optimizó y se determinó el espectro vibracional usando los métodos ab initio (HF y MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP).

Los números de ondas calculados para cada conformero se compararon con los observados experimentalmente. La tabla 4.9 muestra el espectro vibracional de cada uno de los conformeros del BrC(S)SBr y entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie. Para ambos conformeros, los números de ondas calculados así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente, por tanto se propuso la formación de ambas formas en esta reacción.

En la tabla 4.10 se presentan los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 para ambas conformaciones y la figura 4.10 muestra las estructuras optimizadas de estas especies usando el método B3LYP.

Tabla 4.9. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	<i>syn</i> -BrC(S)SBr			<i>anti</i> -BrC(S)SBr			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	HF	B3LYP	
1140,4 1138,9	1104,0 (100)	1148,5 (100)	1192,7 (100)	1086,8 1084,1	1057,0 (100)	1061,0 (100)	1122,0 (91) ν (C=S)
713,4 (44)	732,6 (32)	665,5 (34)	703,7 (35)	823,2 (41)	822,9 (39)	833,0 (76)	843,0 (100) ν _{as} (Br-C-S)
466,1 (4)	456,7 (<1)	461,2 (4)	462,2 (6)		373,7 (4)	374,1 (9)	345,8 (11) ν _s (Br-C-S)
	456,8 (<1)	456,7 (1)	433,5 (2)		467,6 (<1)	471,6 (1)	426,4 (2) δ _{oop} (C=S) ^b
436,2 434,7	449,5 (9) 448,5	430,7 429,1	396,1 (9) 394,7	416,8 (11) 415,9	459,5 (6) 458,7	414,5 (27) 413,7	400,0 (20) ν (S- ⁷⁹ Br) 399,3 (20) ν (S- ⁸¹ Br)
	250,5 (<1)	237,6 (1)	237,2 (2)		259,5 (<1)	259,8 (1)	262,1 (3) δ (Br-C-S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.10. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SBr, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SBr			<i>anti</i> -BrC(S)SBr		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5924	1,6065	1,6044	1,6052	1,6301	1,6211
r (C-Br)	1,9063	1,9601	2,0056	1,8741	1,8982	1,9488
r (C-S)	1,7511	1,7493	1,7398	1,7541	1,7413	1,7347
r (S-Br)	2,1730	2,2143	2,2864	2,1834	2,2398	2,3145
α (Br-C-S)	105,6	102,1	104,0	120,6	120,6	121,3
α (Br-C=S)	123,6	125,1	124,0	123,6	125,6	124,5
α (S=C-S)	130,8	132,9	131,9	115,8	113,8	114,2
α (C-S-Br)	104,7	104,5	105,0	108,4	109,4	111,1
τ (Br-C-S-Br)	180,0	180,0	179,9	0,0	0,0	0,2

^a Las distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados

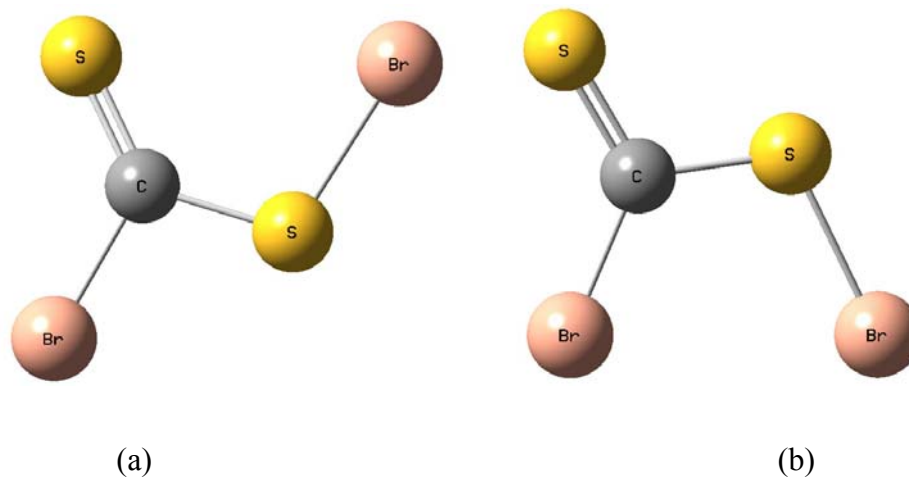


Figura 4.10. Estructuras optimizadas de las nuevas especies, calculadas con el método B3LYP en combinación un con conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.
(a) *syn*-BrC(S)SBr y (b) *anti*-BrC(S)SBr

Además de ello, se identificaron dos absorciones débiles en la región del estiramiento antisimétrico del CS₂ y otra alrededor de 1190 cm⁻¹. Estas bandas no identificadas con ninguna especie conocida, por analogía con los experimentos con Cl₂, se relacionaron con el complejo Br[•]⋯SCS y el radical BrCS[•] respectivamente. Por tanto, los cálculos se concentraron en estas dos especies.

Con el fin de encontrar la geometría optimizada y los números de ondas de estas especies se realizaron barridos de energía potencial en función de dos parámetros a la vez: el ángulo Br-S=C y la distancia Br-S para el complejo Br[•]⋯SCS y el ángulo Br-C-S y la distancia Br-C para el radical BrCS[•]. Para el complejo Br[•]⋯SCS se observó que el mínimo de energía en la superficie corresponde a la estructura cuya distancia se encuentra alrededor de 2,8 Å y el ángulo alrededor de 100°. Mientras que para el radical BrCS[•] la distancia Br-C esta alrededor de 1,8 Å y el ángulo Br-C-S alrededor de 135°. Este radical presenta una estructura angular y la distancia entre el Br y el C es una distancia de enlace y no de

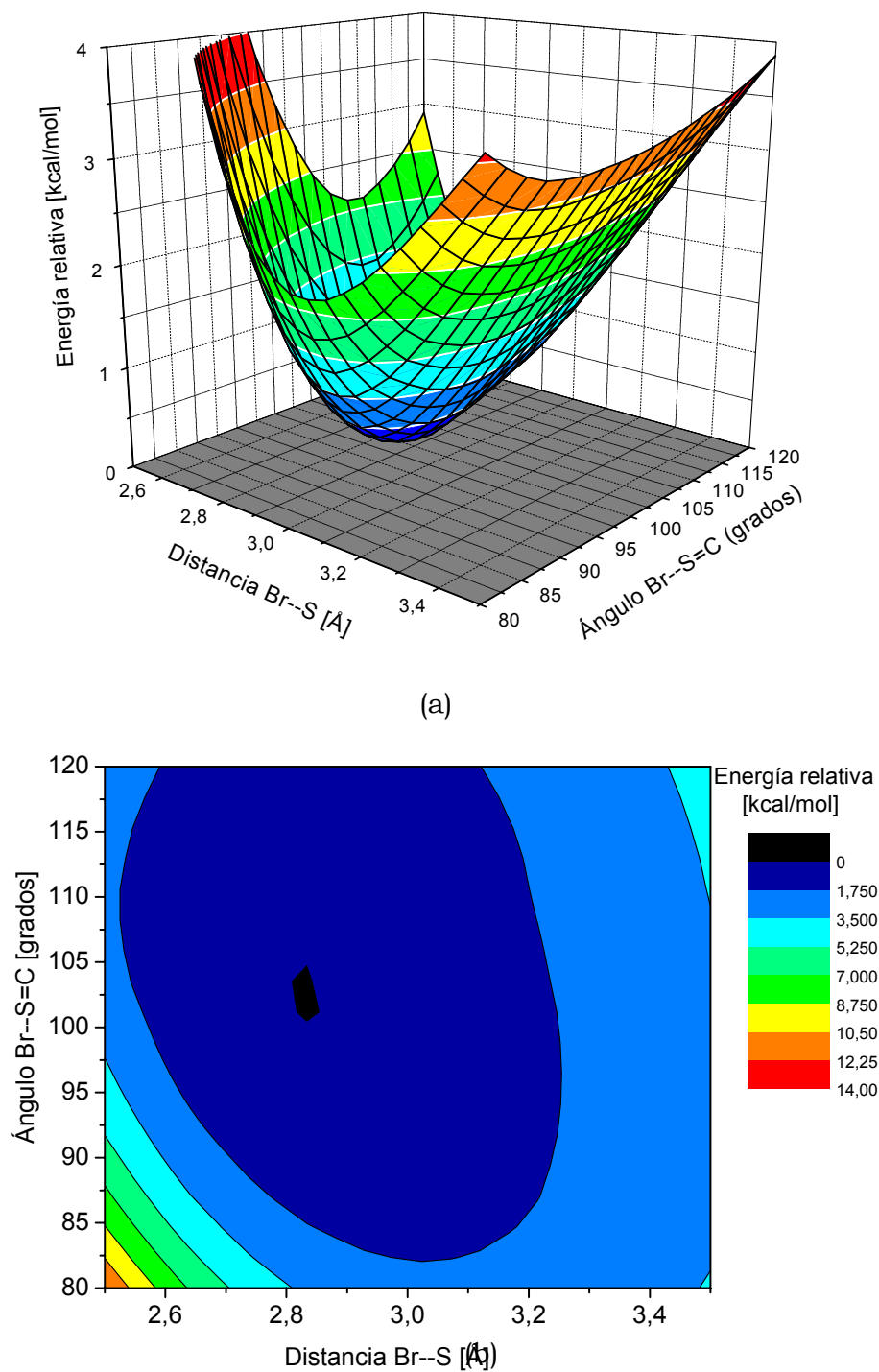


Figura 4.11. Variación de la energía potencial del complejo $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ en función de la distancia del enlace Br-S y del ángulo Br-S=C, usando el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

(a) superficies, (b) gráfico de contorno

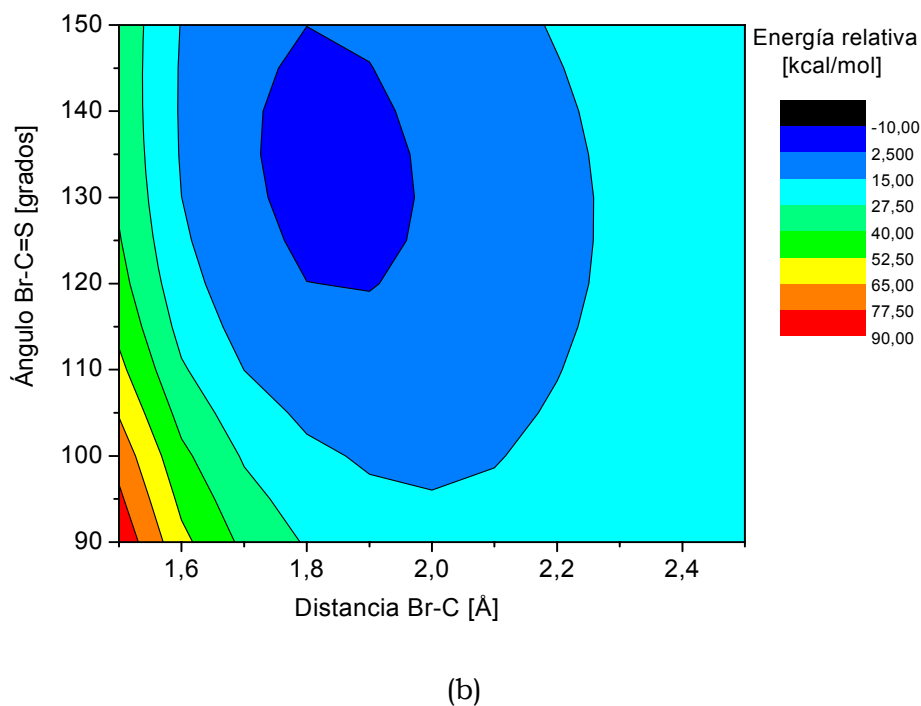
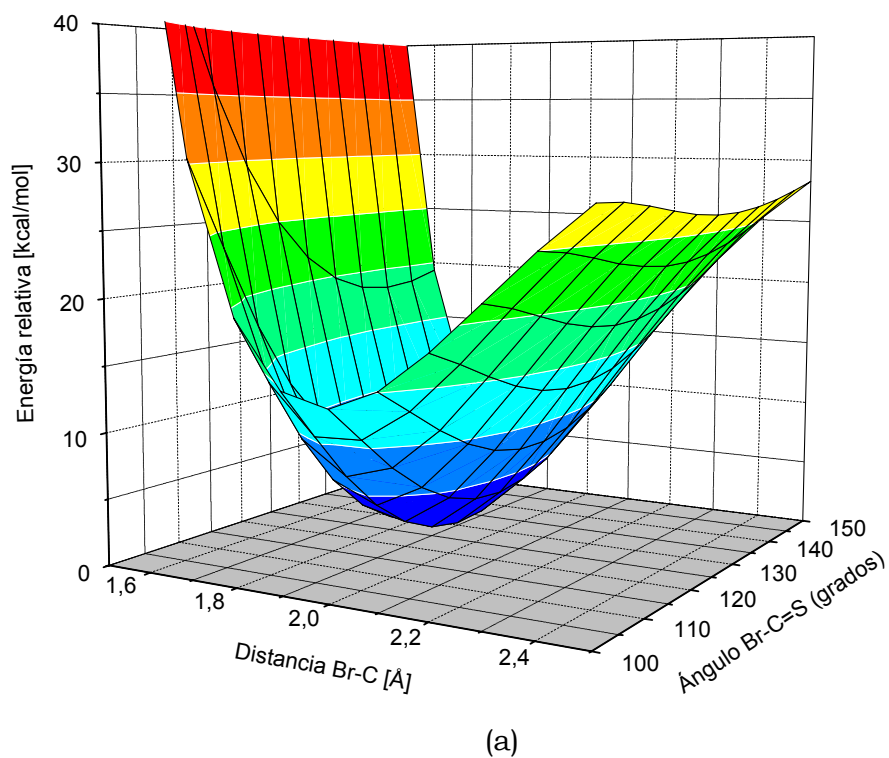


Figura 4.12. Variación de la energía potencial de la especie $BrCS^{\bullet}$ en función de la distancia del enlace Br-C y del ángulo Br-C=S, usando el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.
(a) superficies, (b) gráfico de contorno

interacción, a diferencia de su homólogo el radical BrCO• recientemente estudiado,²⁴ el cual posee una estructura lineal y fue descrito mejor como un complejo de van der Waals y no como un radical propiamente dicho. En las figuras 4.11 y 4.12 se presentan dichas superficies de energía potencial en función de la distancia y el ángulo simultáneamente para ambas especies, simuladas con el modelo B3LYP.

El mínimo encontrado para cada especie se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando diferentes aproximaciones teóricas. Dichos resultados se listan en las tablas 4.11 a 4.14 y en la figura 4.13 se muestra las estructuras optimizadas usando el método B3LYP. Los resultados teóricos están en buen acuerdo con las absorciones experimentales asignadas a estas especies. En el caso del complejo Br•...SCS, para los Δv con respecto al CS₂ libre, se tuvieron en cuenta todos los isotopómeros (³²S=C=³²S, ³²S=C=³⁴S, ³⁴S=C=³²S, ³⁴S=C=³⁴S) y las abundancias debidas a cada uno de ellos, encontrando una muy buena correlación experimental y teórica como se trató en la tabla 4.8.

Tabla 4.11. Números de ondas experimentales y calculados^a para el radical bromotiocarbonilo, BrCS• (Entre paréntesis se detallan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	
1190,6	1019,8 (100)	1195,4 (100)	1683,4 (100)	v (C=S)
	491,3 (84)	491,1 (24)	416,0 (7)	v (C-Br)
	254,4 (<1)	262,0 (<1)	241,7 (2)	δ (Br-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S LANL2DZ para el átomo de Br.

Tabla 4.12. Parámetros geométricos para el radical bromotiocarbonilo, BrCS[•], calculados con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos ^a	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5799	1,5765	1,5143
r (C-Br)	1,8478	1,8730	1,8696
α (Br-C=S)	137,2	136,6	138,5

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y el ángulo, α , en grados

Tabla 4.13. Números de ondas experimentales y calculados para el complejo bromo- disulfuro de carbono, Br[•]...SCS (Entre paréntesis se detallan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^a			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	
1499,4] 1493,7]	1413,7 (100)	1521,0 (100)	1632,5 (100)	v _{as} (S=C=S)
	651,6 (<1)	666,6 (<1)	684,2 (<1)	v _s (S=C=S)
	392,9 (<1)	393,9 (<1)	384,4 (1)	δ (S=C=S)
	391,8 (<1)	374,7 (1)	382,3 (1)	δ (S=C=S)
	24,3 (<1)	114,1 (<1)	42,9 (<1)	v (S-Br)
	14,3 (<1)	45,3 (<1)	6,7 (<1)	δ (Br-S=C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

Tabla 4.14. Parámetros geométricos para el complejo bromo-disulfuro de carbono, $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$, calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
$r(\text{Br}\cdots\text{S})$	4,2797	2,7883	3,6564
$r(\text{S}=\text{C})$	1,5462	1,5716	1,5639
$r(\text{C}=\text{S})$	1,5425	1,5554	1,5612
$\alpha(\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C})$	76,1	104,5	110,2

^aLas distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y el ángulo, α , en grados

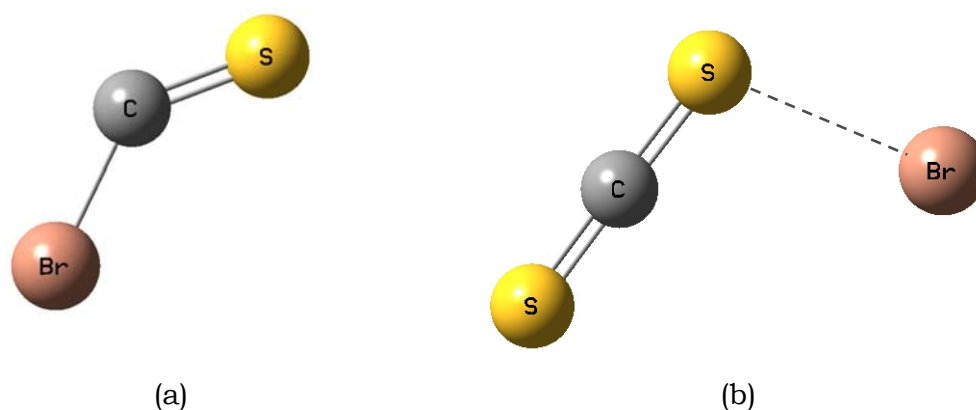


Figura 4.13. Estructuras optimizadas de las nuevas especies calculadas con el método B3LYP usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br. (a) BrCS^{\bullet} y (b) $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$

4.6. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl

Para la realización de la reacción fotoquímica en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl, fue necesario primero preparar el BrCl, mezclando de manera equimolar Cl₂ más Br₂ para producir un equilibrio entre las tres especies (Br₂, Cl₂ y BrCl).² El BrCl no puede separarse de dicha mezcla, por tanto, cuando se realiza la deposición sobre la ventana para formar la matriz, en realidad se están depositando una mezcla de 5 especies (Br₂, Cl₂, BrCl, CS₂ y Ar). Ahora bien, si se piensa que en un mismo sitio de matriz hay una molécula dihalógena y una molécula de CS₂, entonces se tendría cualquiera de las siguientes combinaciones: CS₂ + Cl₂, CS₂ + Br₂ y CS₂ + BrCl en diferentes sitios y por tanto, es probable que se observen productos provenientes de las tres reacciones.

La mezcla gaseosa de Cl₂, Br₂, CS₂ y Ar se preparó en una proporción de 2:2:1:200 torr y luego se realizaron 20 depósitos sobre la ventana de CsI enfriada a ~15 K para formar la matriz. El espesor de la matriz se supervisó registrando el espectro infrarrojo en el cual se observaron las bandas características tanto del CS₂ libre^{4,5} como del BrCl libre (alrededor de 420 cm⁻¹).²⁵ Además, como era de esperar, se detectaron tanto las bandas atribuidas a los complejos de van der Waals Cl₂...SCS y Br₂...SCS, como las atribuidas al complejo ClBr...SCS a 1471,7 cm⁻¹ [ν_{as} (¹³CS₂)], 655,7 cm⁻¹ [ν_s (CS₂)], 420 cm⁻¹ [ν (BrCl)], 396 cm⁻¹ [δ_{oop} (CS₂)] y 394 cm⁻¹ [δ (CS₂)] reportados reciente.⁶

Una vez formada la matriz, se procedió a irradiar con luz ultravioleta visible de amplio espectro. Los cambios sufridos en la matriz a los diferentes tiempos de fotólisis se inspeccionaron registrando el espectro infrarrojo en cada tiempo de irradiación. De este modo fue posible observar el decaimiento y crecimiento de nuevas bandas así como la tendencia adoptada por cada una de ellas con el tiempo de irradiación. Los primeros cambios observados en la matriz fueron la aparición de

bandas a 1473,8, 1499,4/1493,8 y 1481,7 cm^{-1} . La primera banda se reportó recientemente como el complejo menos estable $\text{BrCl}\cdots\text{SCS}$ el cual se forma por irradiación de la matriz.⁶ Las demás bandas ya fueron discutidas en este trabajo en las reacciones con Cl_2 y Br_2 habiendo sido asignadas a los complejos $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ y $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ respectivamente. Ya se discutió en este capítulo que la molécula de halógeno X_2 es la desencadenante de la fotosensibilización del CS_2 y de este modo de la reacción fotoquímica en la matriz. En este caso, no es la excepción aunque los átomos de Cl y Br que forman los complejos pueden provenir de cualquiera de las tres especies depositadas en la matriz.

Al continuar con el proceso de irradiación se observaron gran cantidad de bandas nuevas en diferentes regiones representativas del espectro. La tabla 4.15 lista las nuevas absorciones desarrolladas en la matriz, así como las asignaciones correspondientes y las figuras 4.14 y 4.15 muestran dos de las diferentes partes del espectro donde se observaron la mayoría de los cambios. Algunas de las bandas nuevas se identificaron como productos conocidos pero además se observaron otras que no pudieron relacionarse con alguna especie previamente reportada.

Un primer grupo de bandas, centradas alrededor de 1129, 801, 556 y 453/452 cm^{-1} dio la idea de una molécula que indudablemente incorporaba un grupo $\text{C}=\text{S}$ y probablemente un grupo $\text{S}-\text{Br}$ ya que presentaba el desplazamiento isotópico típico del $\text{S}-^{79}\text{Br}$, $\text{S}-^{81}\text{Br}$ con un $\Delta\nu \sim 1 \text{ cm}^{-1}$. La molécula $\text{BrC}(\text{S})\text{SBr}$ ya fue estudiada en este trabajo y por tanto se conocen los números de ondas para este compuesto en sus dos conformaciones, las cuales no concuerdan con las absorciones analizadas. Por tanto, se investigó la formación de la nueva molécula bromuro de clorotiocarbonilsulfenilo, $\text{ClC}(\text{S})\text{SBr}$, encontrándose, por medio de diferentes cálculos computacionales realizados, una buena concordancia con el conformero *syn* de dicho compuesto (ver tabla 4.15).

Tabla 4.15. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a 15 K que contenía una mezcla de Cl₂, Br₂, y CS₂

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1499,4	Br [•] ... S=C=S	v _{as} (³² S=C= ³² S)	
1493,8	Br [•] ... S=C=S	v _{as} (³⁴ S=C= ³² S)	
1481,7	Cl [•] ... S=C=S	v _{as} (S=C=S)	1468 ^a
1473,8	BrCl [•] ... S=C=S	v _{as} (S=C=S)	1473,8 ^b
1188,8	ClCS [•]	ν (C=S)	1189,3 ^c
1190,0	BrCS [•]	ν (C=S)	
1144,8	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
1143,4	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν (C=S)	
1139,9	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
1129,9	SCCl ₂	ν (C=S) (ν ₁)	1130,0 ^d 1123,8 ^d
1128,6	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν (C=S)	
1120,0	BrC(S)Cl	ν (C=S)	1106 ^e
1108,7	SCBr ₂	ν (C=S) (ν ₁)	1109,0 ^d
1104,2	<i>anti</i> -ClC(S)SBr	ν (C=S)	
1088,7	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
1054,7	<i>anti</i> -BrC(S)SCl	ν (C=S)	
914,5	ClC(S)S [•]	ν (C=S)	
883,6	<i>anti</i> -ClC(S)SBr	v _{as} (Cl-C-S)	
808,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
801,2	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν_{as} (Cl-C-S)	
785,4	SCCl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl) (ν_4)	785,0 ^d
777,7	BrCCl ₃	ν_{as} (CCl ₃)	777,8 ^f
751,6	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν_{as} (Br-C-S)	
738,6	:CBrCl	ν_{as} (Br-C-Cl)	739 ^g
737,6	BrC(S)Cl	ν_{as} (Br-C-Cl)	742 ^e
724,7	BrCCl ₃	ν_s (CCl ₃)	725,7 ^f 723,9 ^f
713,8	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
691,3	SCBr ₂	ν_{as} (Br-C-Br) (ν_4)	688,5 ^d
556,0	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν_s (Cl-C-S)	
528,2	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν (S-Cl)	
518,9	<i>anti</i> -BrC(S)SCl	ν (S-Cl)	
472,3 ^a 466,9 ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν_s (Br-C-S)	
453,4 ^a 451,9 ^a	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	
436,2 ^a 434,7 ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	

^a Referencia 7, ^b Referencia 6 ^c Referencia 11, ^d Referencia 9, ^e Referencia 26 (Espectro IR del líquido), ^f Referencia 14, ^g Referencia 15.

De igual manera, el crecimiento de un segundo grupo de bandas cuyas absorciones se centraban alrededor de 1143, 752, 528 y 472/467 cm⁻¹ se observó en la matriz. Nuevamente la existencia de los grupos C=S, X-C y S-Y eran evidentes, pero el desplazamiento isotópico observado brindó la evidencia necesaria para asignar, sin ninguna duda, que el cloro era el átomo que estaba unido directamente al azufre (S-³⁵Cl,

$S-^{37}Cl = \Delta\nu \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ con una relación de intensidades 3:1). Al igual que en el caso anterior, los números de onda no coincidían con la molécula $ClC(S)SCl$, identificada previamente en este trabajo, por tanto, se realizaron cálculos computacionales con diferentes aproximaciones teóricas lográndose atribuir dichas bandas, con una buena concordancia, a la nueva especie *syn* cloruro de bromotiocarbonilsulfenilo, *syn*- $BrC(S)SCl$ (ver tabla 4.16). Además de estos grupos de transiciones vibracionales, se evidenciaron 4 bandas débiles cercanas a 1104, 1055, 884 y 519 cm^{-1} .

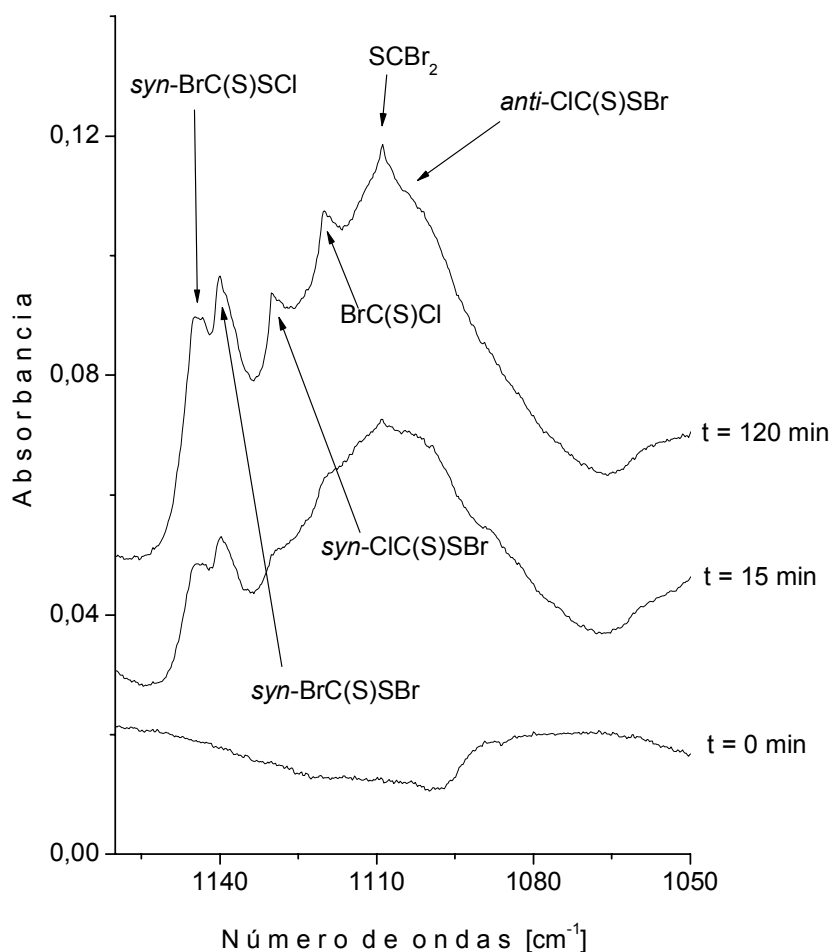


Figura 4.14. Espectros FTIR en la región de 1150 a 1050 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , CS_2 y Ar en una proporción 2:2:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 120 minutos de irradiación (superior)

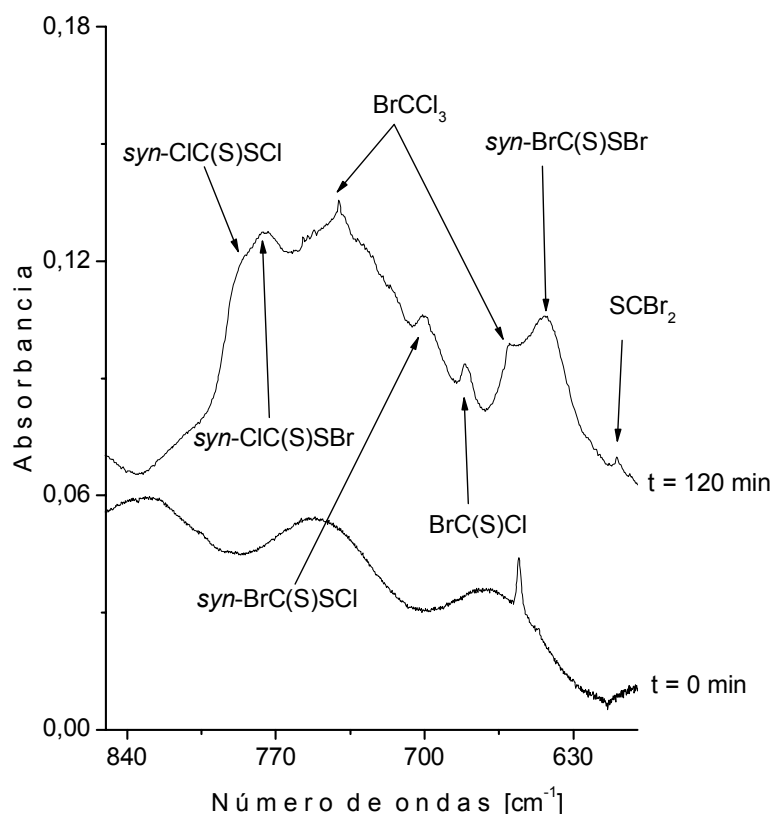


Figura 4.15. Espectros FTIR en la región de 850 a 600 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , CS_2 y Ar en una proporción 2:2:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 120 minutos de irradiación (superior)

La experiencia obtenida con las reacciones de Cl_2 y Br_2 , donde se observó la formación de ambos conformeros rotacionales, llevaron a considerar la formación del *anti*-CIC(S)SBr y el *anti*-BrC(S)SCl. Los cálculos computacionales fueron una buena base para relacionar las bandas situadas a 1104,2 y 883,6 cm^{-1} a la formación del *anti* del CIC(S)SBr, mientras que las absorciones a 1054,7 y 518,9 cm^{-1} mostraron una buena concordancia con los cálculos realizados para la molécula *anti*-BrC(S)SCl (ver tablas 4.15 y 4.16). Sin embargo, para esta última especie llamó la atención que una de las absorciones más intensas, la banda atribuida al estiramiento antisimétrico Br-C-S, no se observó en el espectro y debería situarse alrededor de 830 cm^{-1} según los

cálculos computacionales. Esta absorción se presume que podría estar enmascarada por las intensas absorciones debidas a las otras especies formadas, las cuales se extienden en la zona que va desde 840 hasta 700 cm⁻¹. Por otro lado, los demás modos vibracionales, para ambos conformeros, son más débiles y en relación a la absorción más intensa, el ν C=S, se encuentran a nivel del ruido, justificando, de algún modo, su ausencia en el espectro.

Como se mencionó anteriormente, el espectro mostró además la formación de especies conocidas. Entre ellas, se identificó la presencia del carbeno :CBrCl¹⁵ por la presencia de una banda a 738,6 cm⁻¹ y el tetrahalometano BrCCl₃¹⁴ por las bandas a 777,7 y 724,7 cm⁻¹. Además de ello, se observaron dos bandas alrededor de 1120 y 738 cm⁻¹, las cuales se identificaron como los modos ν (C=S) y ν_{as} (Br-C-Cl) del cloruro de bromotiocarbonilo, BrC(S)Cl, un compuesto sintetizado por Diderrich y Haas en 1976,²⁶ pero cuyos números de ondas fueron reportados en fase líquida. Por tanto, la realización de cálculos computacionales jugaron un papel importante en esta instancia, ya que como es sabido, los números de ondas se pueden ver afectados por las diferentes interacciones existentes en dicha fase provocando corrimientos en los número de ondas observados en fase gaseosa o matrices. Dichos cálculos estuvieron en perfecto acuerdo con los resultados experimentales ofreciendo un buen soporte para la asignación de dichas bandas a esta molécula conocida. Las asignaciones se muestran en la tabla 4.19.

Como era de esperar, dada las diferentes combinaciones que podían existir en cada sitio de matriz, se observó la formación, pero en baja cantidad, de *syn*-ClC(S)SCl, *anti*-ClC(S)SCl, *syn*-BrC(S)SBr, SCl₂ y SBr₂. La formación de la especie *anti*-BrC(S)SBr solo puede inferirse por la presencia de hombros, dada que su producción fue muy baja. Por otro lado, los radicales ClCS•, ClC(S)S• y BrCS• también se observaron en la matriz, los cuales se presumen pueden provenir de cualquiera de las tres reacciones que se dan en cada sitio de matriz.

Con el fin de determinar la secuencia de los cambios en la matriz, se graficaron las intensidades integradas de algunas bandas versus el tiempo de irradiación como se muestra en la figura 4.16. El comportamiento de las diferentes especies con el tiempo de irradiación sugiere que en el proceso fotoquímico entre las especies BrCl/CS_2 , al igual que en los sistemas Cl_2/CS_2 y Br_2/CS_2 , está mediado por la formación de los complejos $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ y $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$. Por tanto, la evidencia de las especies formadas en la matriz y la respuesta de cada especie con el tiempo de irradiación, lleva a proponer el mecanismo de reacción resumido en el esquema 4.4

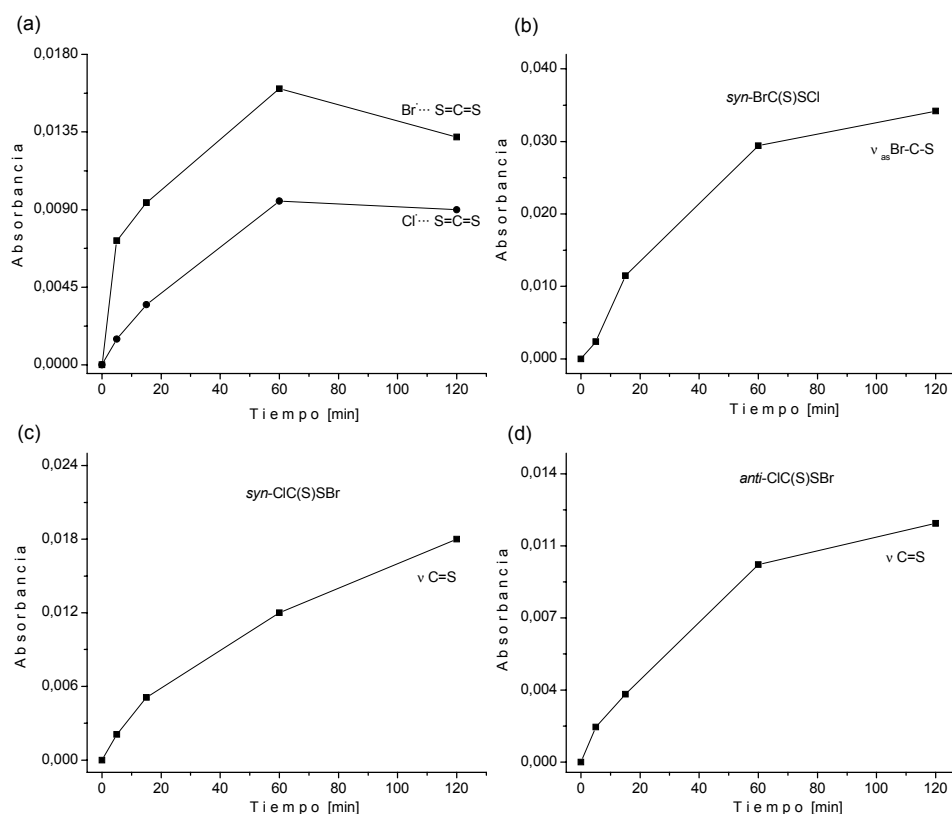
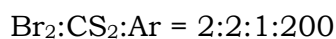
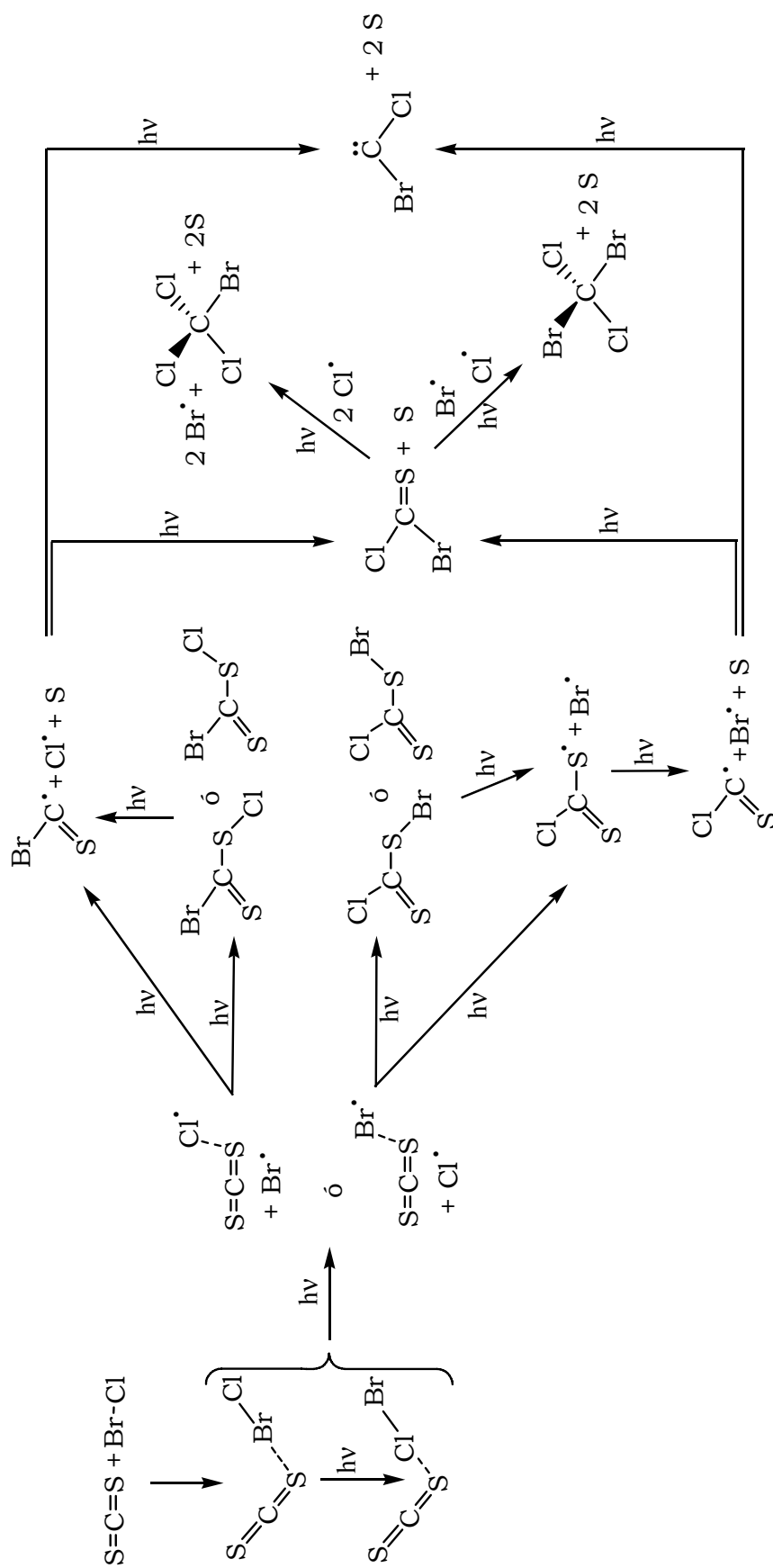


Figura 4.16. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$, y $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$, (b) syn-BrC(S)SCL , (c) syn-ClC(S)SBr y (d) anti-ClC(S)SBr en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl_2 :



Esquema 4.4. Mecanismos posibles de la reacción fotoquímica entre Cl₂, Br₂ y CS₂ que ocurre en una matriz de argón a 15 K



4.6.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre BrCl y CS₂ se caracterizaron cuatro especies desconocidas, el *syn* y el *anti* del ClC(S)SBr, y el *syn* y el *anti* del BrC(S)SCl. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya se estudiaron tanto en trabajos anteriores con excepción del cloro bromo tiofosgeno, BrC(S)Cl, que a pesar de que se trata de una molécula conocida no ha sido estudiada teóricamente. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas cinco especies utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br.

4.6.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el BrCl y el CS₂ se observaron gran cantidad de bandas nuevas que no se pudieron asignar a ningún producto conocido hasta el momento. En dicha reacción era esperable la formación de uno más de los compuestos de la familia de los tiocarbonilsulfenilos, por tanto, se investigó en primera instancia a dichas moléculas halogenadas correspondientes.

Se realizaron curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión para los compuestos ClC(S)SBr y BrC(S)SCl utilizando el método B3LYP, con el fin de obtener para cada molécula los mínimo locales y el mínimo global encontrándose para ambas especies que el confórmero *syn* era el más estable. Una vez obtenidos los mínimos de energía se optimizó cada estructura y se calculó el espectro vibracional de cada uno de ellos, utilizando los métodos HF, B3LYP y MP2.

Los número de ondas calculados para cada conformero se compararon con aquellos observados experimentalmente. Las tablas 4.16 y 4.18 muestran el espectro vibracional de cada uno de los conformeros de las moléculas ClC(S)SBr y BrC(S)SCl respectivamente. Entre paréntesis se proporcionan las intensidades IR relativas experimentales y calculadas para cada especie. Para todas las moléculas calculadas los números de ondas teóricos así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente, por tanto, se propuso que tanto el compuesto ClC(S)SBr, como su isómero constitucional BrC(S)SCl se formaron en esta reacción, pudiéndose observar además las conformaciones rotacionales de cada una de ellas.

Los parámetros geométricos de las especies optimizadas por diferentes métodos teóricos se presentan en las tablas 4.17 y 4.19 para el ClC(S)SBr y BrC(S)SCl respectivamente y en la figura 4.17 se muestran las estructuras de estas especies optimizadas usando el método B3LYP.

El conocido compuesto BrC(S)Cl,²⁶ también es un producto que pudo formarse en la matriz como consecuencia del proceso fotoevolutivo. Sin embargo, dicho producto no pudo asignarse por comparación directa de los números de ondas ya que en la literatura se reportan las absorciones IR en fase líquida, y como es sabido, debido a las interacciones intermoleculares que se generan en dicha fase, los números de ondas sufren corrimientos que los hacen diferir a los observados en fase gaseosa. Debido a este hecho, y al hecho de que no existen tampoco estudios teóricos reportados para esta especie, se realizó una optimización de la estructura y se calculó el espectro vibracional, el cual ayudó con la asignación de las bandas en la matriz, utilizando las aproximaciones teóricas HF, B3LYP y MP2. Las tablas 4.20 y 4.21 muestran el espectro vibracional y los parámetros geométricos calculados respectivamente y la figura 4.18 muestra la estructura optimizada por el método B3LYP.

Tabla 4.16. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de clorotiocarbonil sulfenilo, ClC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

		<i>syn</i> -ClC(S)SBr				<i>anti</i> -ClC(S)SBr				Modo vibracional						
Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]		HF	B3LYP	MP2	Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]		HF	B3LYP	MP2							
1128,6	(100)	1113,8	(100)	1142,2	(100)	1188,1	(100)	1104,2	(100)	1074,5	(100)	1141,9	(80)	ν (C=S)		
801,2	(80)	794,6	(43)	717,7	(50)	768,8	(68)	883,6	(90)	869,9	(45)	863,9	(80)	903,9	(100)	ν_{as} (Cl-C-S)
556,0	(1)	501,2	(3)	500,2	(7)	520,6	(7)	486,0	(1)	476,8	(7)	497,1	(6)	497,1	(6)	ν_s (Cl-C-S)
		466,4	(<1)	467,3	(1)	443,6	(1)	468,0	(<1)	469,2	(1)	436,4	(1)	436,4	(1)	δ_{oop} (C=O) ^b
453,4	(5)	462,2	(4)	453,9	(9)	420,6	(5)	439,3	(9)	409,2	(26)	485,3	(14)	485,3	(14)	ν (S- ⁷⁹ Br)
451,9		461,3		452,6		419,8		438,5		408,4		384,6		384,6		ν (S- ⁸¹ Br)
		309,5	(<1)	304,1	(1)	315,1	(<1)	301,8	(<1)	303,0	(2)	307,9	(4)	307,9	(4)	δ (Cl-C=S)

^aTodos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.17. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de clorotiocarbonil sulfenilo, CIC(S)SBr, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -CIC(S)SBr			<i>anti</i> -CIC(S)SBr		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
<i>r</i> (C=S)	1,5946	1,6102	1,6105	1,6066	1,6306	1,6241
<i>r</i> (C-Cl)	1,7426	1,7878	1,7611	1,7147	1,7409	1,7260
<i>r</i> (C-S)	1,7574	1,7630	1,7551	1,7570	1,7448	1,7421
<i>r</i> (S-Br)	2,1690	2,2049	2,2793	2,1836	2,2401	2,3133
α (Cl-C-S)	105,9	103,5	104,5	119,6	120,0	120,1
α (Cl-C=S)	123,4	124,6	124,1	123,8	125,5	125,0
α (S=C-S)	130,7	132,0	131,4	116,6	114,5	114,9
α (C-S-Br)	104,6	104,3	104,5	108,3	109,6	109,8
τ (Cl-C-S-Br)	180,0	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0

^a Las distancias, *r*, están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados

Tabla 4.18. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SCl. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	<i>syn</i> -BrC(S)SCl			Matriz de Ar ν [cm^{-1}]			<i>anti</i> -BrC(S)SCl			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	
1143,4 (100)	1108,8 (100)	1153,0 (100)	1191,9 (100)	1054,7(100)	1058,5(100)	1130,2 (100)	1065,4 (100)	1130,2 (100)	1130,2 (100)	ν (C=S)
751,6 (50)	741,9 (27)	675,5 (33)	716,7 (37)		822,2 (35)	835,6 (77)	833,6 (70)	835,6 (77)	835,6 (77)	ν_{as} (Br-C-S)
528,2 (10)	534,7 (13) 529,6	497,4 (20) 491,3	542,4 (17) 536,0	518,9 (50)	525,2 (14) 520,1	521,2 (32) 514,7	457,4 (42) 452,8	521,2 (32) 514,7	521,2 (32) 514,7	ν (S- ³⁵ Cl) ν (S- ³⁷ Cl)
472,3 466,9	462,7 (2)	468,9 (9)	472,4 (8)		386,1 (4)	373,3 (10)	384,4 (9)	373,3 (10)	373,3 (10)	ν_{s} (Br-C-S)
	463,4 (<1)	464,5 (1)	430,5 (2)		459,6 (<1)	427,2 (2)	464,3 (1)	427,2 (2)	427,2 (2)	δ_{oop} (C=O) ^b
	255,6 (<1)	242,7 (2)	243,3 (2)		275,8 (1)	288,1 (2)	275,9 (2)	288,1 (2)	288,1 (2)	δ (Br-C-S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.19. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SCl, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SCl			<i>anti</i> -BrC(S)SCl		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5920	1,6063	1,6044	1,6049	1,6293	1,6199
r (C-Br)	1,9045	1,9576	1,9958	1,8743	1,8974	1,9507
r (C-S)	1,7502	1,7477	1,7442	1,7542	1,7409	1,7416
r (S-Cl)	2,0136	2,0639	2,0312	2,0250	2,0921	2,0466
α (Br-C-S)	105,6	101,9	104,6	120,2	120,5	120,0
α (Br-C=S)	123,8	125,3	124,6	123,7	125,7	124,5
α (S=C-S)	130,6	132,7	130,8	116,1	113,9	115,5
α (C-S-Cl)	104,1	104,3	103,3	108,1	109,5	108,0
τ (Br-C-S-Cl)	180,0	180,0	180,0	0,0	0,0	0,4

^a Las distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados

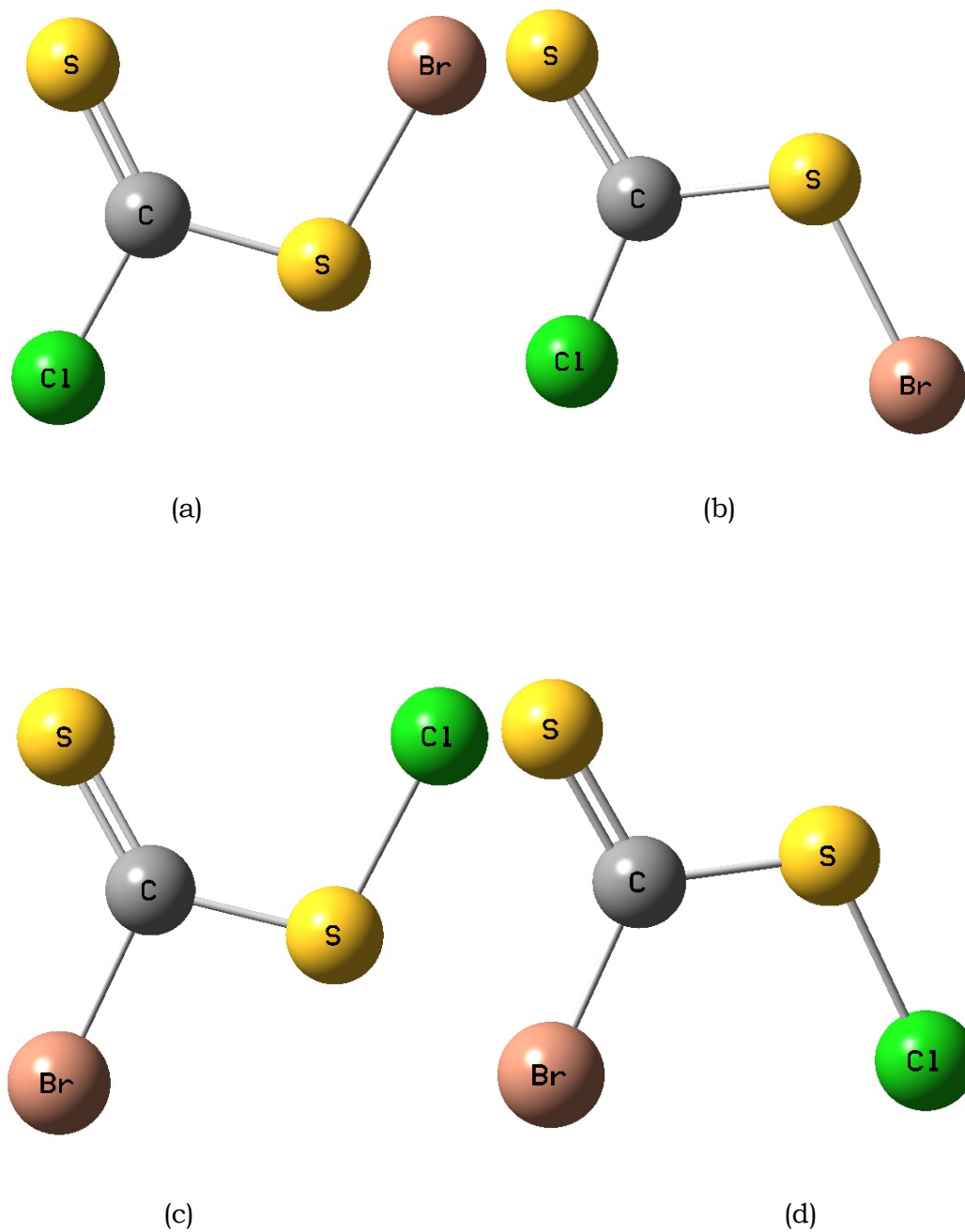


Figura 4.17. Estructuras optimizadas de las nuevas especies XC(S)SY , con $\text{X, Y} = \text{Cl, Br}$, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br. (a) *syn*-ClC(S)SBr, (b) *anti*-ClC(S)SBr, (c) *syn*-BrC(S)SCl, (d) *anti*-BrC(S)SCl

Tabla 4.20. Números de ondas experimentales y calculados para el cloro bromo tiofosgeno, BrC(S)Cl, (Entre paréntesis se dan las intensidades relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Valores Reportados ^a v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^b			Modo vibracional
		HF	B3LYP	MP2	
1120,0 (100)	1106	1117,9 (100)	1124,0 (100)	1167,8 (100)	v (C=S)
737,6 (90)	742	785,7 (53)	724,7 (80)	769,8 (91)	v _{as} (Br-C-Cl)
		487,2 (<1)	498,7 (1)	454,5 (1)	δ _{oop} (C=S) ^c
		434,9 (3)	433,5 (6)	433,5 (9)	v _s (Br-C-Cl)
		261,8 (<1)	263,2 (<1)	262,8 (1)	δ (Cl-C=S)
		237,6 (<1)	243,6 (<1)	250,3 (<1)	δ (Br-C-Cl)

^a Referencia 26 (Espectro IR del líquido).

^b Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y u LANL2DZ para el átomo de Br.

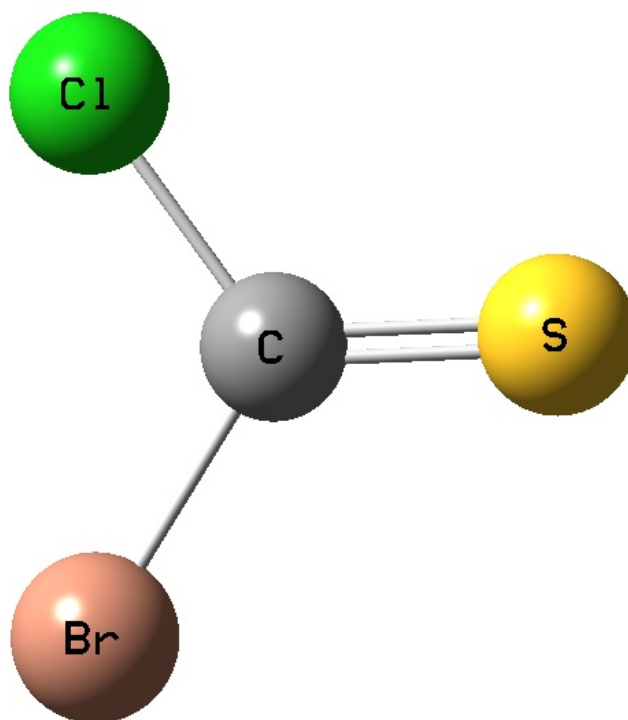
^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.21. Parámetros geométricos para el cloro bromo tiofosgeno, ClC(S)Br, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5894	1,6075	1,6054
r (C-Br)	1,8828	1,9109	1,9569

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C-Cl)	1,7218	1,7476	1,7276
α (Br-C-Cl)	112,4	111,4	111,9
α (Br-C=S)	124,2	124,6	123,8
α (Cl-C=S)	123,4	124,0	124,4

^aLas distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α , en grados



(e)

Figura 4.18. Estructura optimizada del BrC(S)Cl calculada con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el Br

4.7. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl

La reacción fotoquímica en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl, se llevó a cabo de manera similar a las reacciones anteriormente descritas, preparando mezclas con diferentes proporciones de ICl, CS₂, Ar, por ejemplo 1:1:200 y 0,5:1:200 torr. Cada mezcla preparada se depositó sobre la ventana enfriada a ~15 K, realizando entre 10 y 30 deposiciones. La matriz formada se analizó tomando su espectro IR, el cual se identificó como tiempo cero.

La banda intensa atribuida al estiramiento antisimétrico del CS₂ libre es evidente, además de las bandas débiles provocadas por la interacción de van der Waals CS₂⋯ICl,⁶ estudiado recientemente, identificado por las bandas alrededor de 1519, 1470, 655, 399, 394 y 362 cm⁻¹ asignadas a los modos $\nu_{as}(S=C=S)$, $\nu_{as}(S=^{13}C=S)$, $\nu_s(S=C=S)$, $\delta(S=C=S)$, $\delta_{oop}(S=C=S)$, $\nu(I-Cl)$ respectivamente. Como era de esperar, la formación del complejo provocó la activación del estiramiento simétrico del sulfuro de carbono, además del rompimiento de la degeneración de las deformaciones de éste. El complejo formado por interacción a través del cloro, CS₂⋯ClI,⁶ también estudiado recientemente, es menos estable y se observa solo después de la irradiación la aparición de dos bandas débiles alrededor de 1520 y 1471 cm⁻¹ correspondientes a los modos $\nu_{as}(S=C=S)$, $\nu_{as}(S=^{13}C=S)$ respectivamente.

La matriz formada se expuso a radiación UV visible de amplio espectro y se registró el espectro IR a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear los cambios que se producen en la matriz. De este modo, se tomaron espectros IR a 1, 5, 15, 30, 60, 120 y 240 minutos de irradiación. El seguimiento de los cambios sufridos por la matriz dejó en evidencia importantes cambios en regiones relevantes del espectro (1200 y 800 cm⁻¹) los cuales demostraron que hubo reacción fotoquímica y formación de compuestos que contienen los grupos C=S y XC(S) en su estructura.

La tabla 4.22 muestra las bandas nuevas observadas después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Además, las figuras 4.19 y 4.20 ilustran dos regiones diferentes del espectro IR a diferentes tiempos de irradiación.

Tabla 4.22. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a 15 K que contiene una mezcla de ICl, CS₂ y Ar

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1520,4	CS ₂ ...CII	ν _{as} (S=C=S)	1520,4 ^a
1470,8	CS ₂ ...CII	ν _{as} (S= ¹³ C=S)	1470,8 ^a
1481,9	Cl [•] ...SCS	ν _{as} (S=C=S)	1468 ^b
1145,6 } 1142,9 }	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	1130,0 } 1123,8 } ^c
1129,9 } 1127,7 } 1125,8 }	SCCl ₂	ν (C=S)	
1088,7	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
811,1	SCCl ₂	(ν ₂ + ν ₅)	
808,9	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν _{as} (Cl-C-S)	
788,8 } 787,3 }	CCl ₄	ν _{as} (C-Cl) (ν ₃)	789,1 } 787,9 } 786,7 } ^d 785,8 } 784,6 }
785,4	SCCl ₂	ν _{as} (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν ₄)	785,0 ^c
783,7	SCCl ₂	ν _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν ₄)	782,6 ^c
766,9 } 764,0 } 761,5 }	CCl ₄	(ν ₁ + ν ₄)	767,4 } 765,9 } 764,5 } 762,1 } ^d 761,1 } 759,5 } 758,0 }

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
745,5	:CCl ₂	ν _{as} (Cl-C-Cl)	745,7 ^e
541,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (S-Cl)	
520,5	SCl ₂	ν _s (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	520,2 ^f

^a Referencia 6, ^b Referencia 7 (Espectro Raman de una solución de CCl₄),
^c Referencia 9, ^d Referencia 14, ^e Referencia 15, ^f Referencia 10.

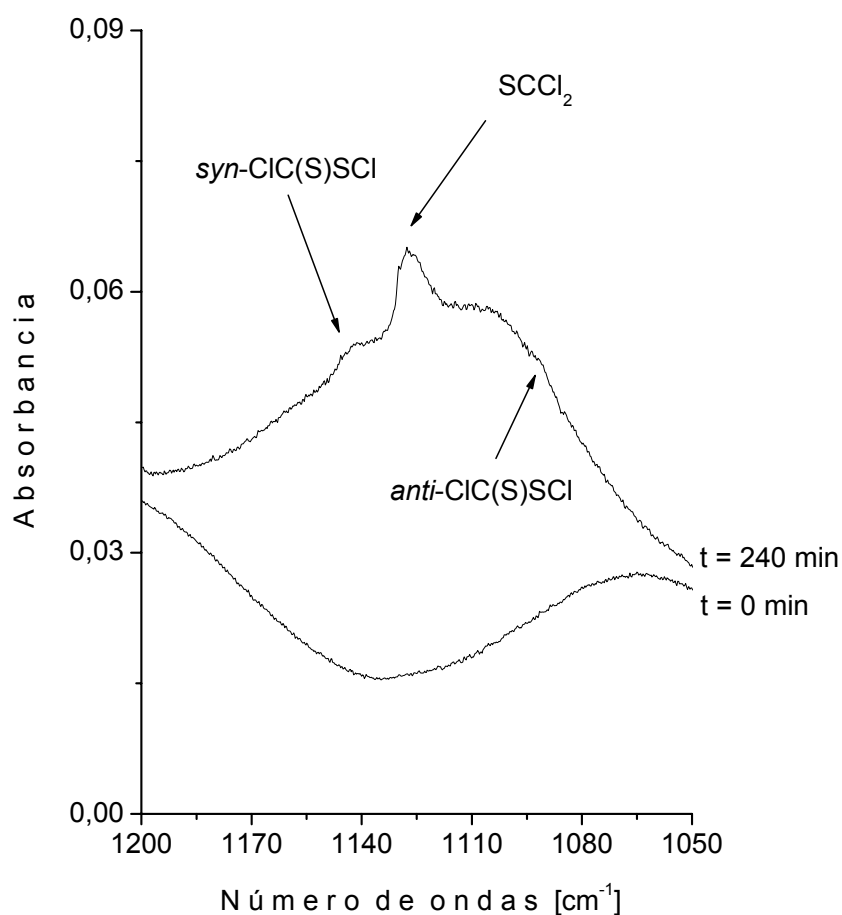


Figura 4.19. Espectros FTIR en la región de 1200 a 1050 cm⁻¹ de una matriz que contiene ICl, CS₂ y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

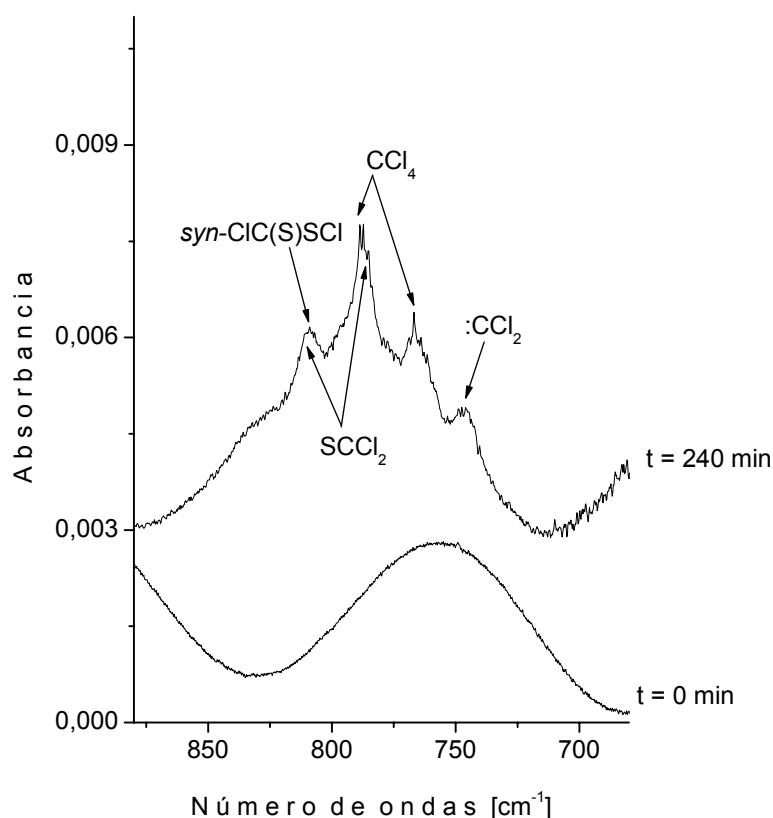


Figura 4.20. Espectros FTIR en la región de 880 a 650 cm^{-1} de una matriz que contiene ICl, CS_2 y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

Aunque en esta reacción se esperaba obtener los nuevos compuestos ClC(S)SI , IC(S)SICI y IC(S)Cl , no hubo ninguna banda que llevara a pensar en la formación de alguno de estos compuestos. Después de 5 minutos de irradiación se observaron tres bandas en el espectro alrededor de 1482, 1146 y 1128 cm^{-1} . La banda a 1481,9 cm^{-1} se identificó en las reacciones con Cl_2 y BrCl como el complejo $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$.⁷ La débil absorción infrarroja a 1145,6/1142,9 cm^{-1} se vio acompañada por el crecimiento de otras bandas a 808,9 y 541,0 cm^{-1} . Dichas bandas, tal como se observó en la reacción con Cl_2 , evidenciaron la formación del compuesto *syn*- ClC(S)SICI . La forma *anti* de este compuesto se evidenció por una pequeña banda alrededor de 1089 cm^{-1} que como se ha observado en las demás reacciones ambas especies se forman simultáneamente. La muestra de ICl, fue cuidadosamente purificada

para eliminar las impurezas de I₂ y Cl₂ que pudiera contener, además, no se identificó el complejo que forma el CS₂ con el Cl₂ después de la deposición, por tanto, los compuestos *syn* y *anti* del ClC(S)SCl debieron ser formados por el desprendimiento de átomos de cloro provenientes de dos moléculas de ICl. Al igual que en las demás reacciones descritas en este capítulo, la reacción se inicia por la disociación de la molécula dihalógena, ICl, en átomos de I y Cl. La interacción de los átomos de cloro con el CS₂ forma inicialmente los complejos de van der Waals descritos en párrafos anteriores. De este modo, un átomo de cloro con alta energía puede escapar del sitio de matriz y migrar hacia otro y de este modo formar el ClC(S)SCl. De igual manera se explica la formación del conocido compuesto SCl₂, cuyas bandas características a 1129,9/1127,7/1125,8, 811,1, 785,4 y 783,7 cm⁻¹ se observaron en la matriz. Además de estos productos, también se identificaron otras especies igualmente conocidas tales como el cloruro de azufre, SCl₂,¹⁰ y el carbeno :CCl₂,¹⁵ los cuales se reconocieron por las transiciones vibracionales alrededor de 521, 747 cm⁻¹, respectivamente, y el tetracloruro de carbono, CCl₄, identificado por los modos ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ cercanos a 789/787/786 y 767/765/764/762 cm⁻¹ respectivamente.¹⁴

4.7.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre ICl y CS₂ se encontró que todas las especies que se producen como consecuencia del proceso fotoevolutivo ya han sido caracterizadas y estudiadas teóricamente. Los respectivos halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY (X, Y = I, Cl) no se detectaron en la matriz a pesar de que su formación era esperada teniendo en cuenta el comportamiento observado en las experiencias realizadas con cloro, bromo y cloruro de bromo. Sin embargo, para descartar que el espectro obtenido experimentalmente haya sido malinterpretado debido a que los números de ondas de estas nuevas moléculas pudieran recaer en la misma región de las especies reconocidas, se realizó un estudio teórico de las posibles especies nuevas

que eran esperables se formaran en la matriz (*syn* y *anti*-ClC(S)SI, *syn* y *anti*-IC(S)SCL, *syn* y *anti*-IC(S)SI, IC(S)Cl y SCI₂) optimizando las estructuras y calculando los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada especie utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de I.

4.7.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Cl, I, se graficaron las curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y respectivo usando la aproximación B3LYP. Al igual que en las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Cl, Br, descritas anteriormente en este capítulo, se encontraron dos mínimos de energía para las tres especies, correspondientes a las conformaciones *syn* y *anti*. Para la molécula ClC(S)SI, el cálculo mostró un comportamiento diferente con respecto a las demás moléculas de la familia. En este caso, el mínimo global lo constituyó la forma *anti* y no la *syn* como en las demás especies. Debido a esta divergencia en los resultados obtenidos con el método B3LYP para esta molécula, se realizaron cálculos usando la aproximación HF y MP2. Con ambas aproximaciones la estructura más estable encontrada es la conformación *syn*.

Cada mínimo de energía se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando los métodos HF, B3LYP y MP2. De este modo, se pudo confirmar que ninguno de estos productos se formaron en la fotorreacción, ya que los cálculos computacionales predicen números de ondas más bajos que los observados experimentalmente, es decir, los espectros vibracionales calculados no son comparables al de alguno de los productos identificados. Dichos resultados se muestran en las tablas 4.23 y 4.24 y las estructuras optimizadas se muestran en la figura 4.21.

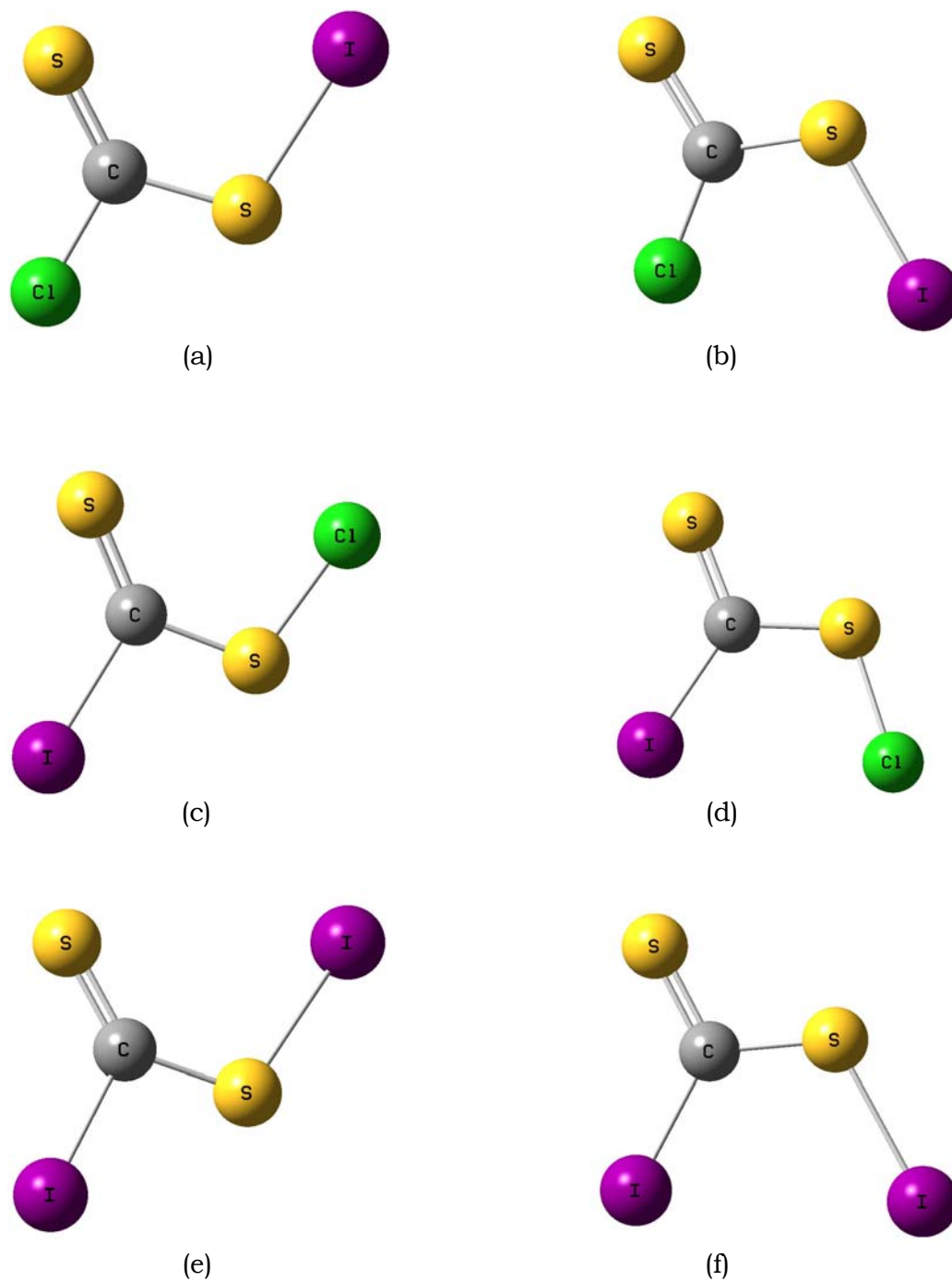


Figura 4.21. Estructuras optimizadas de las nuevas especies $XC(S)SY$, con $X, Y = Cl, I$, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I. (a) *syn*-ClC(S)SI, (b) *anti*-ClC(S)SI, (c) *syn*-IC(S)SCl, (d) *anti*-IC(S)SCl, (e) *syn*-IC(S)SI y (f) *anti*-IC(S)SI

Tabla 4.23. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo *syn*-XC(S)SY, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibraciona	<i>syn</i> -CIC(S)SI			<i>syn</i> -IC(S)SCI			<i>syn</i> -IC(S)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1105,6 (100)	1139,6 (100)	1183,1 (100)	1099,7 (100)	1171,5 (100)	1176,7 (100)	1095,3 (100)	1175,9 (100)	1174,8 (100)
ν_{as} (X-C-S)	790,8 (44)	709,4 (45)	787,5 (73)	697,7 (75)	634,0 (22)	705,5 (33)	683,8 (21)	621,2 (13)	695,4 (30)
ν_s (X-C-S)	496,4 (2)	497,5 (7)	519,2 (7)	442,3 (4)	439,7 (17)	461,8 (10)	431,0 (2)	420,9 (7)	449,5 (5)
δ_{oop}^b (C=S)	465,1 (<1)	464,2 (1)	446,0 (1)	415,6 (1)	412,5 (2)	416,2 (3)	416,3 (<1)	412,2 (1)	422,8 (2)
ν (S-Y)	391,3 (2)	381,8 (7)	397,9 (4)	523,5 (11)	472,6 (17)	531,0 (18)	354,1 (3)	322,6 (16)	350,5 (8)
δ (X-C-S)	304,7 (<1)	296,2 (<1)	313,5 (<1)	212,9 (<1)	189,5 (1)	212,6 (1)	212,4 (<1)	186,9 (1)	212,1 (<1)
δ (X-C-S)	196,1 (<1)	193,8 (<1)	203,0 (<1)	184,7 (<1)	177,0 (2)	190,9 (1)	124,4 (<1)	120,5 (<1)	128,7 (<1)
δ (C-S-Y)	111,5 (<1)	103,2 (<1)	111,7 (<1)	135,6 (<1)	118,5 (<1)	136,4 (<1)	102,6 (<1)	91,9 (<1)	102,2 (<1)
τ	63,0 (<1)	73,2 (<1)	71,9 (<1)	79,3 (<1)	91,9 (<1)	88,2 (<1)	57,2 (<1)	74,9 (<1)	65,9 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.24. Número de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo *anti*-XC(S)SY, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>anti</i> -ClC(S)SI			<i>anti</i> -Ic(S)SCI			<i>anti</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1071,2 (100)	1068,4 (85)	1136,9 (72)	1047,4 (100)	1056,5 (100)	1108,9 (100)	1040,0 (100)	1041,8 (91)	1096,7 (72)
ν_{as} (X-C-S)	860,9 (59)	872,0 (100)	894,2 (100)	781,1 (30)	802,8 (68)	823,9 (85)	768,6 (49)	802,7 (100)	818,2 (100)
ν_s (X-C-S)	478,0 (1)	477,1 (10)	495,6 (5)	339,6 (3)	328,7 (9)	345,1 (8)	295,5 (2)	286,9 (8)	296,8 (5)
δ_{oop}^b (C=S)	459,8 (<1)	461,3 (1)	436,4 (1)	408,5 (<1)	409,9 (2)	409,3 (3)	405,7 (<1)	406,4 (2)	409,2 (2)
ν (S-Y)	371,3 (5)	342,7 (22)	367,3 (10)	521,2 (15)	454,5 (43)	514,6 (38)	396,7 (6)	356,3 (42)	382,5 (22)
δ (X-C-S)	297,3 (1)	292,9 (9)	307,4 (3)	207,3 (<1)	203,6 (1)	271,8 (2)	230,4 (<1)	230,4 (3)	239,1 (2)
δ (X-C-S)	199,1 (<1)	193,0 (<1)	202,4 (<1)	260,0 (1)	259,5 (4)	214,6 (1)	171,5 (<1)	168,4 (<1)	176,8 (<1)
δ (C-S-Y)	111,9 (<1)	97,1 (1)	108,9 (<1)	122,6 (<1)	114,3 (1)	123,6 (1)	78,8 (<1)	70,2 (<1)	77,1 (<1)
τ	30,7 (<1)	62,1 (<1)	47,1 (0)	46,2 (<1)	79,2 (<1)	59,0 (<1)	23,1 (<1)	64,1 (<1)	48,9 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Para las moléculas IC(S)Cl y SCI₂ se calcularon también los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada una de ellas utilizando diferentes aproximaciones teóricas. Ninguno de los grupos de números de ondas que describen estas especies teóricamente están acordes a las absorciones observadas experimentalmente en esta experiencia. Los resultados se describen en la tabla 4.25 y las estructuras optimizadas por el método B3LYP se muestran en la figura 4.22.

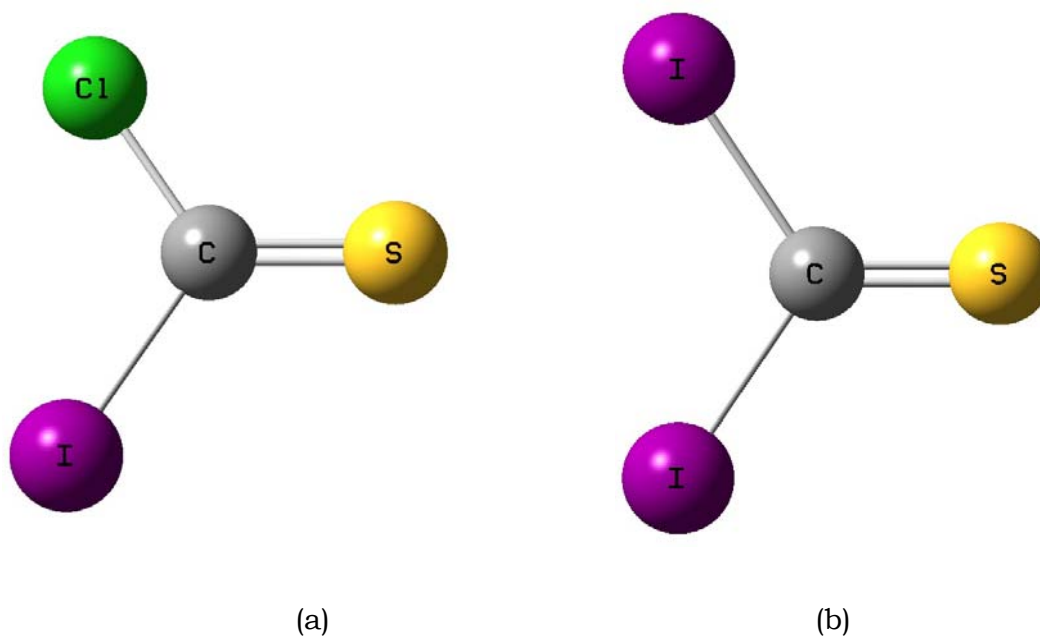


Figura 4.22. Estructuras optimizadas de las nuevas especies XC(S)Y, con X, Y = Cl, I, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I. (a) IC(S)Cl y (b) IC(S)I

Tabla 4.25. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo XC(S)Y, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	IC(S)Cl			SCI ₂		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1109,6 (100)	1117,2 (100)	1147,7 (97)	1090,8 (100)	1104,7 (100)	1116,0 (100)
ν_{as} (X-C-Y)	742,1 (55)	686,3 (82)	753,3 (100)	605,5 (48)	553,7 (74)	609,7 (83)
δ_{oop}^b (C=S)	423,0 (1)	429,3 (1)	433,2 (2)	377,4 (1)	385,8 (2)	393,0 (4)
ν_s (X-C-Y)	399,8 (3)	398,0 (6)	414,1 (8)	282,3 (1)	280,2 (3)	290,7 (4)
δ (X-C=S)	223,1 (<1)	220,7 (1)	232,6 (1)	200,0 (<1)	197,5 (1)	208,4 (1)
δ (X-C-Y)	206,6 (<1)	212,9 (<1)	221,5 (<1)	125,2 (<1)	128,5 (<1)	135,5 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

4.8. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr**

La reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr, se realizó de manera similar a las reacciones detalladas con anterioridad en este capítulo. Se prepararon mezclas con diferentes proporciones de IBr, CS₂, Ar y luego cada mezcla se depositó sobre la ventana enfriada a ~15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos.

Una vez realizado el depósito sobre la matriz, se tomó el espectro infrarrojo observando las absorciones atribuidas al CS₂ libre además de las bandas débiles identificadas como el complejo de van der Waals CS₂⋯IBr estudiado recientemente.⁶ Dicho complejo se reconoció por el ν_{as} (S=C=S) a 1519,7, el ν_{as} (S=¹³C=S) a 1470,2 cm⁻¹, la activación del ν_s (S=C=S) a 655 cm⁻¹ y la δ_{op} (S=C=S) a 393,6 cm⁻¹.

La matriz formada se irradió con luz UV-visible de amplio espectro y se realizó un seguimiento de los cambios que ocurrían en la matriz durante la irradiación tomando espectros IR a diferentes tiempos, tales como 1, 5, 30, 60, 120 y 240 minutos. El espectro mostró pocos cambios, aún en tiempos largos de irradiación. Dichos cambios se evidenciaron por bandas muy débiles centradas en las regiones del estiramiento antisimétrico del CS₂ y en la región del estiramiento tiocarbonílico.

Como en las demás reacciones descritas en este capítulo, la reacción se inicia con la disociación del IBr liberando átomos de bromo. Dichos átomos, interactúan con el CS₂ formando el complejo de van der Waals, Br[•]⋯SCS, pues desde los primeros minutos del proceso se observan las bandas atribuidas a éste a 1499,5 y 1493,9 cm⁻¹. En la zona tiocarbonílica se observó sólo una pequeña banda alrededor de 1138 cm⁻¹, la cual podría deberse probablemente a la formación de *syn*-BrC(S)SBr, pero las demás absorciones están en el nivel del ruido y de esta manera es imposible identificarlo con certeza.

4.8.1. Cálculos teóricos

Aunque la reacción fotoquímica entre el IBr y el CS₂ no tuvo el rendimiento necesario para identificar las especies formadas, se llevó a cabo un estudio teórico de los compuestos que podrían formarse en este proceso, tales como BrC(S)SI, IC(S)SBr y IC(S)Br, optimizando las estructuras y calculando los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada especie utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para los átomos de Br y I.

4.8.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Br, I, se realizaron las curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y respectivo usando la aproximación B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. También se encontraron dos mínimos de energía, *syn* y *anti*. Cada mínimo de energía se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando los métodos HF, B3LYP y MP2. También se realizó la optimización de la molécula IC(S)Br usando los mismos métodos y se calculó su espectro vibracional. En esta reacción también puede formarse los compuestos cuyos ambos halógenos son yodo, dichas especies se estudiaron teóricamente en la reacción de ICl y CS₂.

Las tablas 4.26 a 4.28 listan los espectros vibracionales para las 5 especies (*syn* y *anti*-BrC(S)SI, *syn* y *anti*-IC(S)SBr y IC(S)Br) y la figura 4.23 muestra todas las estructuras optimizadas con el método B3LYP.

Tabla 4.26. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos *syn* y *anti* del BrC(S)SI. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>syn</i> -BrC(S)SI			<i>anti</i> -BrC(S)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1102,1 (100)	1157,1 (100)	1187,0 (100)	1055,3 (100)	1055,8 (90)	1119,6 (85)
ν_{as} (Br-C-S)	725,3 (32)	651,4 (26)	707,3 (37)	809,2 (50)	830,6 (100)	830,0 (100)
ν_s (Br-C-S)	556,2 (2)	453,1 (7)	458,4 (6)	414,9 (3)	387,0 (24)	397,1 (16)
δ_{oop}^b (C=S)	441,9 (<1)	439,8 (1)	435,8 (2)	440,0 (<1)	493,4 (1)	427,3 (2)
ν (S-I)	370,5 (3)	348,6 (12)	369,5 (6)	336,3 (4)	323,4 (16)	325,8 (8)
δ (Br-C=S)	249,2 (<1)	231,8 (1)	240,4 (1)	254,7 (<1)	253,1 (4)	260,4 (2)
δ (Br-C-S)	149,5 (<1)	146,5 (<1)	153,5 (<1)	183,2 (<1)	178,9 (<1)	187,1 (1)
δ (C-S-I)	107,8 (<1)	99,7 (<1)	107,4 (<1)	90,0 (<1)	81,4 (<1)	88,1 (<1)
τ (Br-C-S-I)	59,2 (<1)	74,4 (<1)	67,1 (<1)	27,8 (<1)	59,9 (<1)	48,5 (<1)

^aTodos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.27. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos *syn* y *anti* del IC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>syn</i> -IC(S)SBr				<i>anti</i> -IC(S)SBr			
	HF	B3LYP	MP2	MP2	HF	B3LYP	MP2	MP2
ν (C=S)	1219,0 (100)	1168,2 (100)	1180,0 (100)	1043,8 (100)	1043,8 (100)	1049,1 (100)	1098,5 (82)	
ν_{as} (I-C-S)	689,3 (22)	630,2 (21)	691,5 (28)	777,0 (35)	777,0 (35)	799,9 (76)	830,9 (100)	
ν_s (I-C-S)	448,5 (<1)	436,9 (4)	454,0 (5)	321,8 (2)	321,8 (2)	312,7 (9)	315,0 (8)	
ν (S-Br)	418,9 (9)	393,5 (24)	376,7 (11)	448,4 (8)	448,4 (8)	401,7 (33)	388,5 (26)	
δ_{oop}^b (C=S)	414,5 (1)	411,9 (2)	419,9 (3)	408,1 (<1)	408,1 (<1)	407,9 (2)	408,1 (3)	
δ (I-C=S)	212,6 (<1)	189,8 (1)	208,9 (1)	239,9 (<1)	239,9 (<1)	241,9 (2)	242,2 (2)	
δ (I-C-S)	145,5 (<1)	141,9 (<1)	145,1 (<1)	191,9 (<1)	191,9 (<1)	189,0 (<1)	191,6 (1)	
δ (C-S-Br)	116,9 (<1)	102,6 (<1)	111,1 (<1)	93,3 (<1)	93,3 (<1)	85,8 (<1)	88,0 (1)	
τ (I-C-S-Br)	66,4 (<1)	78,8 (<1)	73,8 (<1)	38,3 (<1)	38,3 (<1)	70,2 (<1)	58,4 (<1)	

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

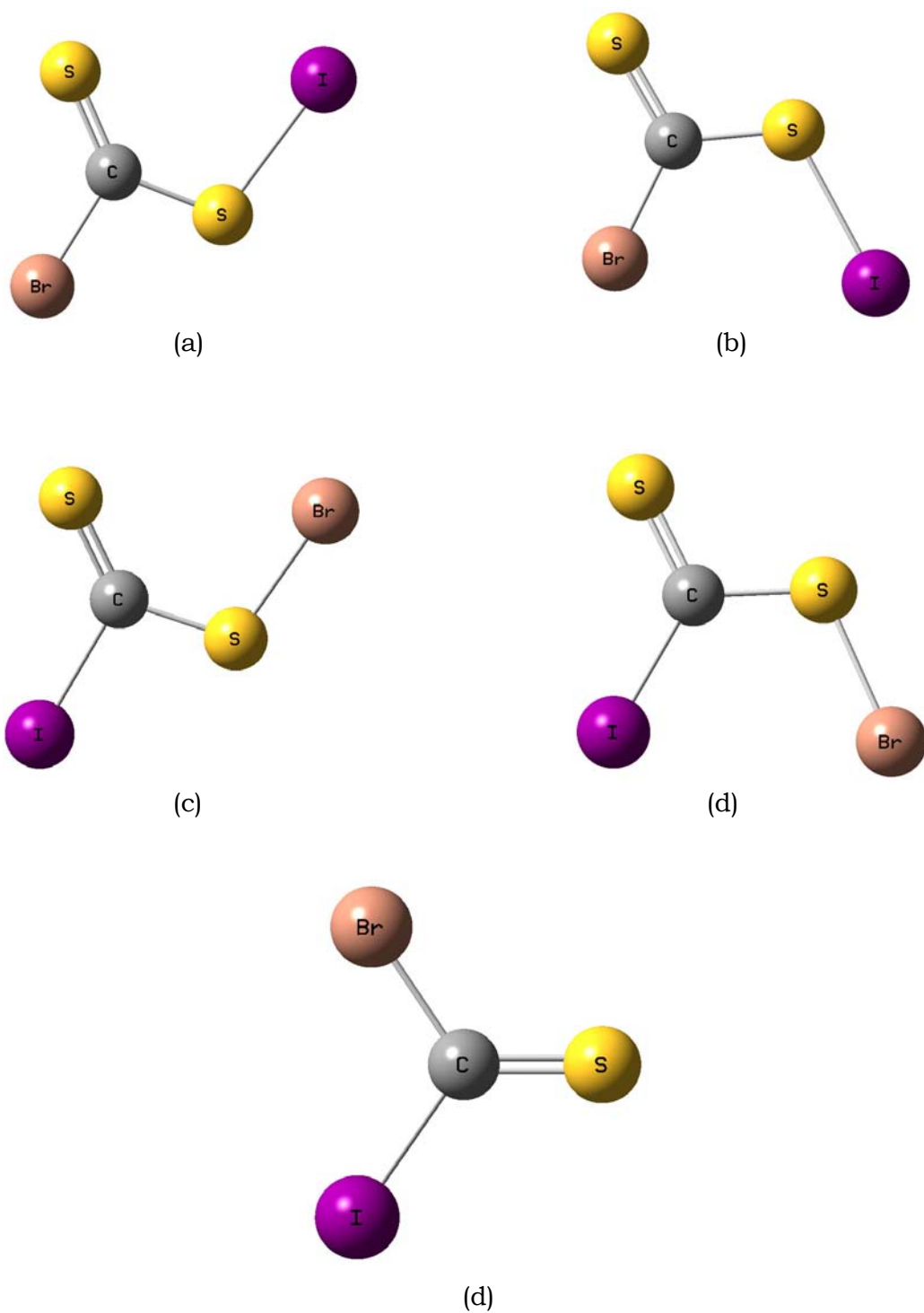


Figura 4.23. Estructuras optimizadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I. (a) *syn*-BrC(S)SI, (b) *anti*-BrC(S)SI, (c) *syn*-IC(S)SBr, (d) *anti*-IC(S)SBr y (e) IC(S)Br

Tabla 4.28. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para el IC(S)Br

Modo vibracional	Cálculos teóricos ^a		
	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1098,8 (100)	1111,4 (100)	1131,0 (100)
ν_{as} (I-C-Br)	659,3 (53)	606,0 (79)	637,7 (16)
δ_{oop}^b (C=S)	397,8 (1)	406,4 (2)	408,6 (<1)
ν_s (I-C-Br)	324,7 (1)	323,4 (3)	322,0 (1)
δ (I-C=S)	210,3 (<1)	208,9 (1)	220,9 (<1)
δ (I-C-Br)	151,2 (<1)	156,1 (<1)	161,3 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

REFERENCIAS

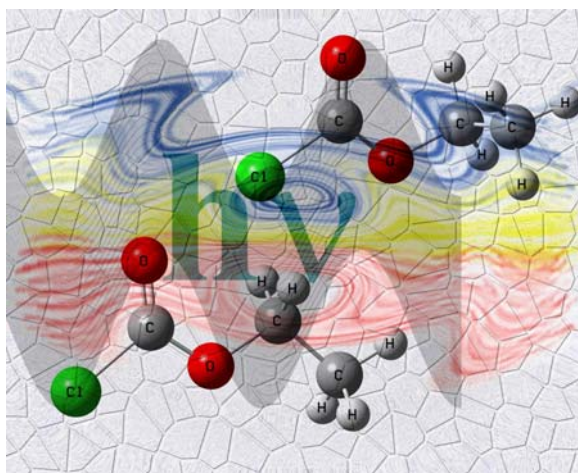
1. Khalil, M. A. K.; Rausmussen, R. A. *Atmos. Environ.* **1967**, *18*, 1805-1813.
2. Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F.; Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117-1119.
3. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
4. Bahou, M.; Lee, Y. C.; Lee, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 661-667.
5. Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D.; Jodl, H. J. *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151-159.

-
-
6. Romano, R. M.; Picone, A. L.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12129-12135.
 7. Wang, D.; Li, Y.-L.; Ho, W. S.; Leung, K. H.; Phillips, D. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 747-752.
 8. Sumiyoshi, T.; Nakayama, M.; Fujiyoshi, R.; Sawamura, S. *Rad. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 20-25.
 9. Hauswirth, W.; Willner, H. *Spectrochim. Acta A* **1979**, *35*, 263-269.
 10. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta Part A* **1980**, *36*, 989-995.
 11. Schallmoser, G.; Wurfel, B. E.; Thoma, A.; Caspary, N.; Bondybey, V. E. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *201*, 528-534.
 12. Senning, A. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1006-1007.
 13. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
 14. King, S. T. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1321-1330.
 15. Andrews, L.; Carver, T. G. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 896-902.
 16. Rogers, E.; Abramowitz, S.; Jacox, M.; Milligan, D. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2198-2204.
 17. Fournier, J.; Lalo, C.; Deson, J.; Vermeil, C. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2656-2659.
 18. Bondybey, V. E.; English, J. H.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1621-1625.
 19. Taylor, G. W.; Setser, D. W.; Coxon, J. A. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 108-117.
 20. Himmel, H.-J.; Downs, A. J.; Greene, T. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4191-4241.
 21. Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A.; Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
 22. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2638-2639.
 23. *Sulphur*; Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Suppl. Vol. 2; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, **1978**.

24. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J.; Tobón, Y. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.
25. Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250.
26. Diderrich, G.; Haas, A. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3432-3440.

CAPÍTULO 5

Investigación del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ mediante el estudio fotoquímico de matrices de Ar y N_2



5.1. Introducción

El cloroformiato de etilo, $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, ha sido sujeto a muchos estudios conformacionales y vibracionales. Dichos estudios abarcan por ejemplo un estudio de microondas interpretado en términos de un equilibrio entre tres conformaciones diferentes, *syn-anti*, *syn-gauche* y *gauche-gauche*¹ el cual, más tarde, se reinterpretó como un equilibrio entre dos formas únicamente.² Así también, en un estudio vibracional previo solo se asignó el rocking del metilo al conformero menos estable *syn-gauche*.³ En 1995, van der Veken et. al. reportó un estudio extenso sobre esta molécula donde se identificaron ambas formas en los

espectros vibracionales.⁴ Sin embargo en dicho estudio, las asignaciones correspondientes a cada conformero fueron solamente parciales.

En este capítulo se presenta un estudio conformacional y vibracional del cloroformiato de etilo, realizado por medio de la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en combinación con la fotoquímica de matrices. Hasta ahora no se han reportado estudios en matrices para esta molécula, por tanto, se presentan los espectros IR en matrices de Ar y N₂, en conjunto con el estudio fotoquímico usando radiación UV-visible de amplio espectro. Ambas técnicas en combinación, permitieron realizar una asignación completa de los modos vibracionales para los dos conformeros en equilibrio.

5.2. Preparación de la muestra

Una muestra comercial de cloroformiato de etilo, ClC(O)OCH₂CH₃, (Aldrich 97%) se purificó realizando condensaciones repetidas trampa a trampa en vacío, y su pureza se determinó por medio del espectro FTIR en fase gaseosa. Los gases argón y nitrógeno (AGA) se hicieron pasar previamente a través de una trampa enfriada a ~-100 °C con el fin de retener agua así como algunas impurezas volátiles. Las mezclas ClC(O)OCH₂CH₃/Ar y ClC(O)OCH₂CH₃/N₂, en proporción 1:1000, se prepararon usando métodos manométricos estándares de manera similar a la descripción experimental detallada en las reacciones con OCS y XY (ver capítulo 3, numeral 3.2). Luego, la mezcla se depositó sobre una ventana de CsI enfriada a 10 K por medio de un criostato (SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202) empleando la técnica de deposición por pulsos.^{5,6}

Los espectros IR de la matriz se registraron con resoluciones de 0,125 y 0,5 cm⁻¹ y 256 barridos, usando un instrumento FTIR Nicolet Nexus equipado con detectores MCTB o DTGS (Para un rango de 4000-400 cm⁻¹ o de 600-180 cm⁻¹ respectivamente). Con el fin de determinar la cantidad de depósitos suficientes para formar la matriz, de manera que el

espectro IR se observara claramente y no se produjera saturación de ninguna de las absorciones, se tomaron espectros IR a medida que se realizaban las deposiciones de la mezcla. 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 Hg-Xe de 1000 W, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua para absorber las radiaciones infrarrojas y además minimizar algunos efectos causados por calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento ya sea de bandas preexistentes o de nuevas bandas. Para la medida del espectro IR de la zona baja ($600-180$ cm⁻¹) se realizaron 40 pulsos. En estas condiciones las bandas más intensas de la zona alta ($4000-400$ cm⁻¹) saturaron el espectro, sin embargo, fue posible observar con mayor claridad las absorciones menos intensas del espectro.

5.3. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales bajo el programa Gaussian 98, usando métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-311++G**. Se determinaron los mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global, los mínimos locales y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Luego se realizaron las optimizaciones de cada mínimo y se calcularon los espectros vibracionales teóricos de cada estructura, así como también los parámetros geométricos. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además de ello, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables que pueden ser observadas a temperatura ambiente.

5.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

El $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ ha sido estudiado teóricamente con anterioridad usando métodos ab initio.⁴ Dichos estudios mostraron que la molécula presenta cuatro estructuras como mínimos de energía, *syn-anti*, *syn-gauche*, *anti-anti* y *anti-gauche*. En este trabajo, se realizaron los estudios teóricos usando el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-311++G**. Las estructuras estables reportadas con anterioridad se optimizaron usando dicha aproximación y se encontró que la estructura más estable corresponde al conformero *syn-anti*, seguido del conformero *syn-gauche* con una diferencia de energía de 0,56 kcal/mol. La tabla 5.1 resume las energías encontradas para cada conformero.

Tabla 5.1. Energía absoluta y relativa para las estructuras estables del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

Conformero	E° (Hartree)	ΔE° (kcal/mol)
<i>syn-anti</i>	-728,016236	0,00
<i>syn-gauche</i>	-728,015336	0,56
<i>anti-anti</i>	-728,010185	3,80
<i>anti-gauche</i>	-728,008952	4,57

Este resultado está en acuerdo con el estudio realizado por van der Veken⁴ calculado con el método HF, el cual predijo también la forma *syn-anti* como el conformero más estable, seguido por el conformero *syn-gauche* con una diferencia de energía de 0,52 kcal/mol, mientras que con el método MP2 se predijo como la conformación más estable la forma *syn-gauche* con una diferencia de energía de 0,05 kcal/mol.

Teniendo en cuenta dichos resultados, se calculó el espectro vibracional teórico de las dos conformaciones más estables *syn-anti* y *syn-gauche* y se compararon con los resultados obtenidos experimentalmente, encontrándose un buen acuerdo entre ellos. (ver tablas 5.3 y 5.4)

5.3.2. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones *syn-anti* y *syn-gauche* del ClC(O)OCH₂CH₃ a 25 °C

La determinación del equilibrio conformacional entre dos 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.

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (5.1)$$

Donde, P_n es la proporción de cada conformero en el equilibrio a la temperatura T, A_n es la degeneración de cada estructura, G° se refiere a la energía libre de gibbs en cal.mol⁻¹, R es la constante de los gases (R=1,9872 cal.mol⁻¹.K⁻¹) y T se refiere a la temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio.

En primer lugar se debe determinar si los conformeros a estudiar tienen alguna característica que pueda aumentar la contribución en el equilibrio, es decir que degeneración tienen. Por ejemplo la existencia de enantiómeros los cuales tienen la misma energía y el mismo espectro vibracional. Para el ClC(O)OCH₂CH₃ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *syn-anti* y *syn-gauche* ya que las demás conformaciones, según los resultados teóricos, no contribuirían significativamente a dicha temperatura (ver tabla 5.2). El conformero *syn-gauche* puede presentarse en dos formas enantioméricas, *syn-(+)gauche* y *syn-(-)gauche* las cuales tienen la misma energía, por tanto esta especie posee una degeneración igual a dos.

A continuación se ejemplifica el cálculo de la población teórica en equilibrio en fase gaseosa a 25 °C para el ClC(O)OCH₂CH₃ usando el método B3LYP. Sea I el conformero más estable *syn-anti* y II el conformero menos estable *syn-gauche*.

1. Se aplica la ecuación 5.1 para conocer la proporción de la estructura I

$$P_I = \frac{A_I e^{\left(\frac{-G_I^\circ}{RT}\right)}}{A_I e^{\left(\frac{-G_I^\circ}{RT}\right)} + A_{II} e^{\left(\frac{-G_{II}^\circ}{RT}\right)}}$$

2. Se realiza una inversión de la ecuación y se separan los términos:

$$\frac{1}{P_I} = \frac{A_I e^{\left(\frac{-G_I^\circ}{RT}\right)}}{A_I e^{\left(\frac{-G_I^\circ}{RT}\right)}} + \frac{A_{II} e^{\left(\frac{-G_{II}^\circ}{RT}\right)}}{A_I e^{\left(\frac{-G_I^\circ}{RT}\right)}}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{A_{II} e^{\left(\frac{G_{II}^\circ - G_I^\circ}{RT}\right)}}{A_I}$$

3. Se reemplazan los valores numéricos y se despeja P_I:

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{2 e^{\left(\frac{690 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,9872 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)}}{1}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + 2(0,3119) = 1,6238$$

$$P_I = 0,6158$$

4. Se realiza el mismo cálculo para el conformero *syn-gauche*. Las proporciones encontradas son las siguientes:

$$P_I = 0,6158$$

$$P_{II} = 0,3842$$

Tabla 5.2. Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del ClC(O)OCH₂CH₃ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

Confórmero	G° (Hartree)	ΔG° (kcal/mol)
<i>syn-anti</i>	-728,048071	0,00
<i>syn-gauche</i>	-728,046970	0,69
<i>anti-anti</i>	-728,041885	3,88
<i>anti-gauche</i>	-728,040566	4,71

De este modo, el cálculo B3LYP predice que en fase gaseosa a 25°C se esperaría que el 61,6% de las moléculas del ClC(O)OCH₂CH₃ sean del confórmero más estable *syn-anti* y el 38,4% del menos estable *syn-gauche*.

5.4. Estudio vibracional experimental por FTIR de matrices y fotoquímica

Trabajos anteriores ya han presentado estudios vibracionales y conformacionales del cloroformiato de etilo,^{1,3,4} sin embargo, sólo había sido posible asignar parcialmente algunos modos de vibración a cada confórmero. No obstante, hasta ahora no se habían realizado estudios en matrices de gases inertes, así como tampoco estudios fotoquímicos de dicha molécula, los cuales ayudaron en este trabajo a realizar una asignación más clara y completa de las absorciones correspondientes a cada conformación. Como se observa en la figura 5.1 la espectroscopía de matrices de gases inertes es una técnica altamente sensible, y en combinación con la alta resolución del instrumento de medida ayudan a diferenciar absorciones con energías muy cercanas, las cuales en el espectro FTIR en fase gaseosa no es posible discernir en muchos casos.

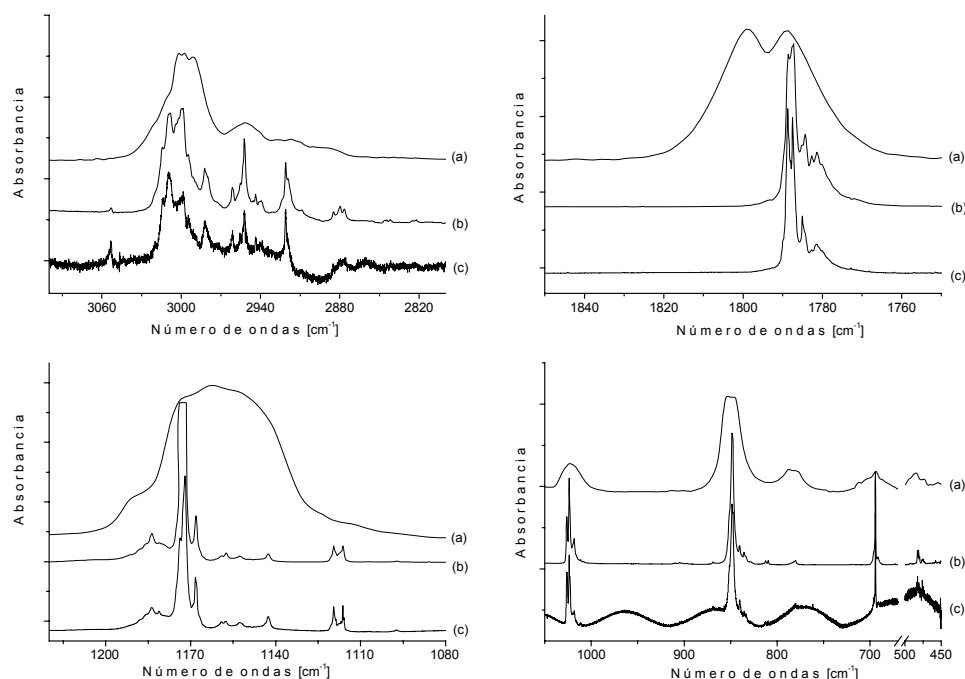


Figura 5.1. Comparación entre los espectros FTIR del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en cuatro regiones diferentes del espectro, medidos en fase gaseosa (a), matriz de Argón con una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (b) y matriz de Argón con una resolución de $0,125 \text{ cm}^{-1}$ (c)

El espectro FTIR del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ medido en matrices de argón y nitrógeno, se interpretó teniendo en cuenta las asignaciones reportadas previamente en las fases sólida, líquida y gaseosa y los resultados obtenidos teóricamente. Además de ello, se tuvieron en cuenta primordialmente los cambios observados en el espectro después de la irradiación de cada matriz.

Para evaluar el espectro FTIR en la zona de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ de forma tal que ninguna banda llegara al punto de saturación fue necesario realizar 5 depósitos. Luego se midieron los espectros FTIR de la matriz formada con las diferentes resoluciones. Sin embargo, en dicho punto aún no se tenían claramente identificadas las bandas pertenecientes a cada conformación. Una vez medido el espectro del tiempo cero se procedió a irradiar la matriz con luz UV-Visible de amplio espectro,

midiendo el espectro FTIR de la matriz a diferentes tiempo de irradiación con el fin de identificar los cambios sufridos en ella. Desde los primeros minutos de fotólisis se observó el aumento de bandas ya existentes a expensas de otras que disminuían. Sin embargo, no se observaron bandas nuevas, lo cual da cuenta de la gran estabilidad fotoquímica que presenta el cloroformiato de etilo. Dichos cambios observados en los espectros FTIR, se interpretaron en términos de un equilibrio entre los dos conformeros reportados previamente, las formas *syn-anti* y *syn-gauche*. De ese modo, las absorciones correspondientes a la forma más estable *syn-anti* disminuyen con la irradiación, mientras que las absorciones correspondientes a la forma menos estable *syn-gauche* aumentan con el proceso fotolítico. (ver figura 5.2)

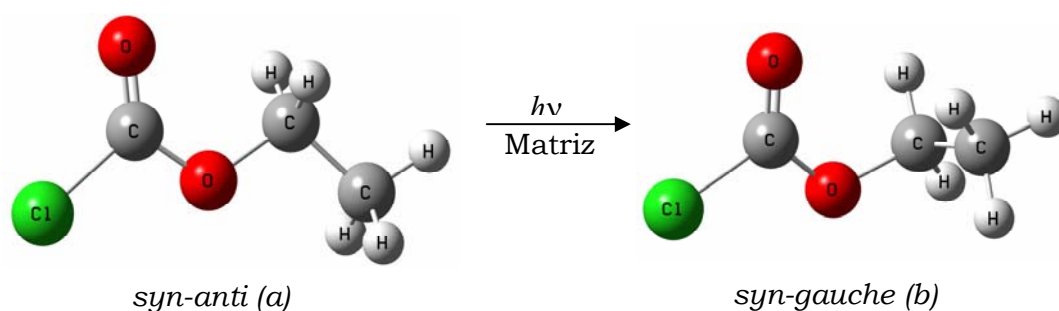


Figura 5.2. Modelos moleculares calculados con el método B3LYP/6-311++G** y representación del proceso de randomización

Presentando dichas evidencias, fue posible discernir de manera indudable entre los dos rotámeros, realizando una asignación completa de todas las absorciones IR observadas experimentalmente. En estos experimentos no fue posible observar ninguna señal que pudiera ser atribuida a un tercer conformero. Dichos resultados se listan en las tablas 5.3 y 5.4, en conjunto con los números de ondas calculados por el método B3LYP.

Tabla 5.3. Números de ondas (en cm^{-1}) de la conformación *syn-anti* del $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ aislado en matrices de Ar o N_2 a ~ 10 K, asignaciones tentativas y comparación con los resultados teóricos

Matriz de Ar	Matriz de N_2	Asignación	B3LYP/6-311++G**a
3556,5	3553,7	2ν (C=O)	
3013,8 3009,3 2994,8	3002,4	ν_{as} [$\text{CH}_2(\text{CH}_3)$], ν_{as} [CH_2]	3125,5 (30)
2982,1	2976,9	ν_{as} (CH_3)	3108,7(18)
2961,0 2955,3 2943,4	2956,1	ν_{as} (CH_3), ν_{as} (CH_2)	3101,0 (<1)
2921,0 2908,5	2918,6	ν_{s} (CH_2)	3062,3 (12)
2884,5	2881,5	ν_{s} (CH_3)	3041,6 (11)
1788,7 1781,3	1787,1 1785,8 1784,8	ν (C=O)	1840,1 (425)
1746,2	1751,3	ν ($^{13}\text{C}=\text{O}$)	1795,6
1481,5 1481,0	1480,4 1479,3 1478,4	$[\delta \text{CH}_2(\text{CH}_3)]$, δ (CH_2) <i>fuera de fase</i>	1515,6 (10)
1468,7 1462,1	1461,0	$[\delta \text{CH}_2(\text{CH}_3)]$, δ (CH_2) <i>en fase</i>	1498,1 (3)
1449,3 1447,3	1449,2 1448,2	δ_{as} (CH_3)	1485,0 (8)
1400,9	1399,5 1388,7	δ_{s} (CH_3), (CH_2) wagging	1427,7 (18)
1366,3	1370,5 1365,2	(CH_2) wagging, δ_{s} (CH_3)	1396,9 (4)
1271,5	1272,1	(CH_2) twisting	1297,3 (1)
1187,8 1185,7 1181,2 1173,7 1168,3	1182,8 1174,3 1172,2	ν_{as} (C-O-C)	1176,1 (691)
1159,2 1152,5	1157,2	ν_{as} (^{13}C -O-C)	1158,2
1119,5	1120,2 1115,4	ρ (CH_3)	1132,1 (73)

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Asignación	B3LYP/6-311++G**a
1026,2) 1023,1)	1023,5) 1018,5)	v (C-C)	1025,2 (37)
851,5	851,3	v _s (C-O-C)	867,0 (15)
848,6	850,9	v (Cl-C) v (³⁷ Cl-C)	847,4 (111) 846,7
840,3	841,6) 838,7)	v (Cl- ¹³ C)	833,4
812,4) 809,8)	814,6	ρ [CH ₂ (CH ₃)], ρ (CH ₂)	814,5 (1)
694,4	695,5) 695,2)	δ _{oop} ^b (C=O)	696,1 (13)
482,8) 481,2)	485,8) 482,9)	δ (Cl-C=O)	469,7 (14)
476,5) 475,1)	477,3	δ (³⁷ Cl-C=O)	464,0
426,0	427,5) 424,0)	δ (O-C-C)	418,3 (2)
359,6) 357,9)	354,6	δ (C-O-C)	347,7 (25)

^a Las intensidades IR se dan entre paréntesis (en Km mol⁻¹)

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 5.4. Números de ondas (en cm⁻¹) de la conformación *syn-gauche* del ClC(O)OCH₂CH₃ aislado en matrices de Ar o N₂ a ~10 K, asignaciones tentativas y comparación con los resultados teóricos

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Asignación	B3LYP/6-311++G**a
3553,9	3549,8	2v (C=O)	
3003,7) 2998,7)	3011,3	[v _{as} CH ₂ (CH ₃)], v _{as} (CH ₂) <i>en fase</i>	3143,4 (16)
2979,6	2973,1	[v _{as} CH ₂ (CH ₃)], v _{as} (CH ₂) <i>fuera de fase</i>	3113,9 (4)
2953,3) 2952,1) 2939,5)	2942,0) 2940,5)	v _{as} (CH ₃)	3105,2 (25)
2919,1	2919,7	v _s (CH ₂)	3080,2 (13)
2879,6) 2876,3)	2876,0	v _s (CH ₃)	3038,8 (11)

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Asignación	B3LYP/6-311++G**a
1787,4 } 1785,0 } 1784,2 } 1782,6 }	1782,7 } 1781,8 } 1779,6 } 1778,9 } 1776,3 }	v (C=O)	1837,7 (395)
1745,9	1739,9	v (¹³ C=O)	1793,3
1479,9	1476,2	[δ CH ₂ (CH ₃)], δ (CH ₂) <i>fuera de fase</i>	1505,8 (13)
1465,0 } 1459,9 }	1462,2	[δ CH ₂ (CH ₃)], δ (CH ₂) <i>en fase</i>	1492,3 (3)
1449,3 } 1447,3 }	1449,2 } 1448,2 }	δ _{as} (CH ₃)	1486,4 (11)
1399,0	1392,4 } 1391,2 }	δ _s (CH ₃), (CH ₂) wagging	1417,8 (11)
1366,3	1370,5 } 1365,2 }	δ _s (CH ₃), (CH ₂) wagging	1396,7 (5)
1327,1 } 1324,9 } 1316,8 }	1324,7 } 1317,7 }	(CH ₂) twisting	1325,6 (19)
1183,8 } 1180,1 }	1187,9 } 1186,3 } 1184,6 } 1179,9 }	ρ [CH ₂ (CH ₃)], ρ (CH ₂)	1199,1 (118)
1171,9 } 1167,9 }	1177,2	v (C-O)	1153,1 (623)
1157,5	1155,6	v (¹³ C-O)	1132,6
1118,8 } 1116,9 } 1116,2 } 1115,8 }	1119,4 } 1117,7 } 1116,3 } 1115,9 }	ρ (CH ₃)	1112,0 (25)
1023,8 } 1018,3 }	1021,8 } 1019,3 }	v _{as} (O-C-C)	1010,3 (25)
856,9	856,9	v _s (O-C-C)	856,4 (12)
847,8	848,1	v (Cl-C) v (³⁷ Cl-C)	848,6 (62) 848,1
835,5	834,3	v (Cl- ¹³ C)	839,5
782,0 } 780,5 }	784,5	ρ [CH ₂ (CH ₃)], ρ (CH ₂)	785,1 (35)
694,2	694,4	δ _{oop^b} (C=O)	696,5 (13)
479,9	480,5	δ (Cl-C=O)	476,4 (22)
473,7	474,8	δ (³⁷ Cl-C=O)	471,2

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Asignación	B3LYP/6-311++G** ^a
456,4	457,5	δ (O-C-C)	451,0 (3)
356,1) 355,1)	355,2) 353,4)	δ (C-O-C)	344,6 (18)

^a Las intensidades IR se dan entre paréntesis (en Km mol⁻¹)

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

La figura 5.3 detalla la región del espectro IR comprendida entre 3150 y 2800 cm⁻¹ y se muestran los espectros FTIR tomados antes de la irradiación y después de 29 minutos de irradiar con luz UV-Visible. Con base en la evidencia del comportamiento de las absorciones IR con la irradiación se asignaron para cada conformero los cinco modos de vibración pertenecientes a los estiramientos CH. Debido a la complejidad que presenta dicha zona, en trabajos anteriores no se habían podido diferenciar las absorciones pertenecientes a cada conformero. La técnica de matrices de gases inertes en combinación con la fotoquímica de matrices ha posibilitado el estudio en esta zona del espectro permitiendo resolver bandas con número de ondas muy cercanos. Además, el hecho de realizar experiencias con diferentes gases inertes posibilitó el discernimiento de los sitios de matriz, aumentando la confiabilidad de los resultados.

En la región del estiramiento carbonílico se observan claramente dos absorciones tanto en la matriz de argón como en la de nitrógeno asignados sin ninguna duda, por su comportamiento con la irradiación, a los dos conformeros en equilibrio en fase gaseosa. Además las absorciones a 3556,5 y 3553,9 cm⁻¹ en la matriz de Ar y 3553,7 y 3549,8 en la matriz de N₂ corresponden al sobretodo del modo ν (C=O) de los conformeros *syn-anti* y *syn-gauche* respectivamente. Tanto el comportamiento de dichas bandas con la irradiación así como el corrimiento entre ellas confirma la asignación. La figura 5.4 presenta dicha región del espectro, entre 1800 y 1770 cm⁻¹.

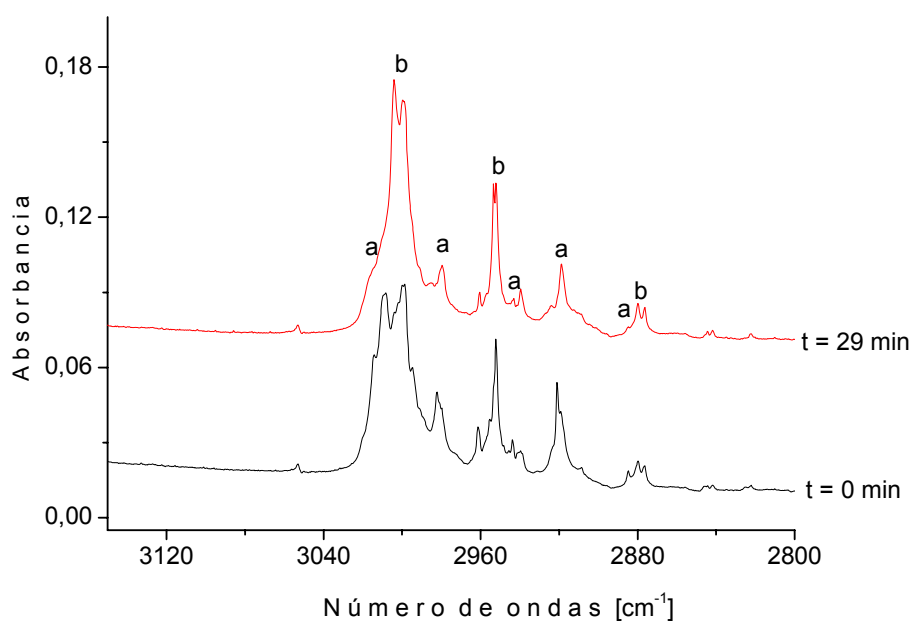


Figura 5.3. Espectros IR en la región $3150\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 29 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ en una matriz formada con 40 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

Las diferencias entre los números de ondas experimentales de las bandas del estiramiento carbonílico de ambos conformeros están en muy buen acuerdo con la diferencia calculada con diferentes métodos teóricos. Dichos métodos predicen que las bandas en esta región están separadas por $2,4\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G**), $1,0\text{ cm}^{-1}$ (MP2/6-31G*)⁴ y $2,0\text{ cm}^{-1}$ (SCRF/6-31G*)⁴. Experimentalmente se encontró que en la matriz de argón dicha diferencia es de $1,3\text{ cm}^{-1}$ mientras que en la matriz de nitrógeno la diferencia es de $4,3\text{ cm}^{-1}$.

La figura 5.5 muestra la región del espectro que corresponde a las deformaciones del grupo etilo. El comportamiento de las absorciones observadas en esta zona con la irradiación permitieron la asignación de las 5 deformaciones del grupo etilo para ambos conformeros. En trabajos anteriores no se realizó ningún discernimiento conformacional de dichas bandas.

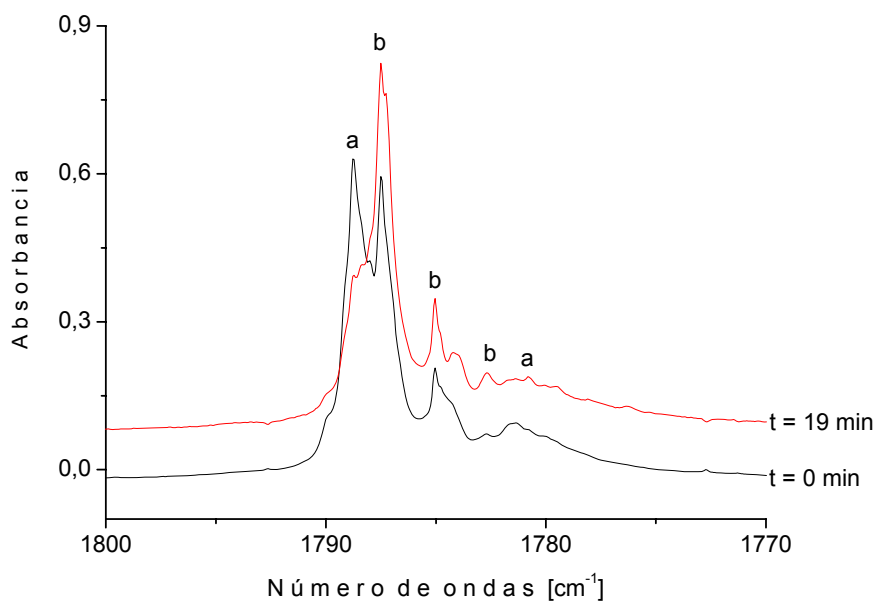


Figura 5.4. Espectros IR en la región 1800-1770 cm^{-1} de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución 0,125 cm^{-1} en una matriz formada con 5 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

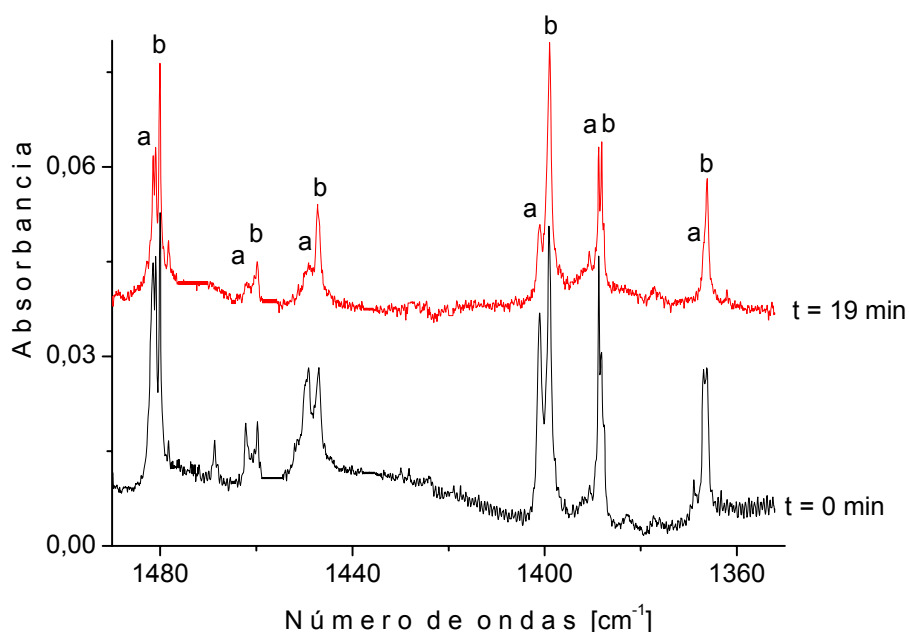


Figura 5.5. Espectros IR en la región 1490-1350 cm^{-1} de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución 0,125 cm^{-1} en una matriz formada con 5 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

En la zona alrededor de 1170 cm^{-1} recaen las absorciones más intensas del cloroformiato de etilo. En dicha región, se observan dos grupos de bandas tanto en la matriz de Ar como en la de N_2 que aumentan y disminuyen con la irradiación, las cuales fueron atribuidas al estiramiento antisimétrico C-O-C del conformero *syn-anti* y para el conformero *syn-gauche* dicha absorción se describe mejor como el estiramiento C-O (ver figura 5.6). En la figura 5.7 se ilustran las absorciones asignadas al rocking del CH_3 , en conjunto con el estiramiento C-C del conformero *syn-anti* y el estiramiento antisimétrico O-C-C del conformero *syn-gauche*.

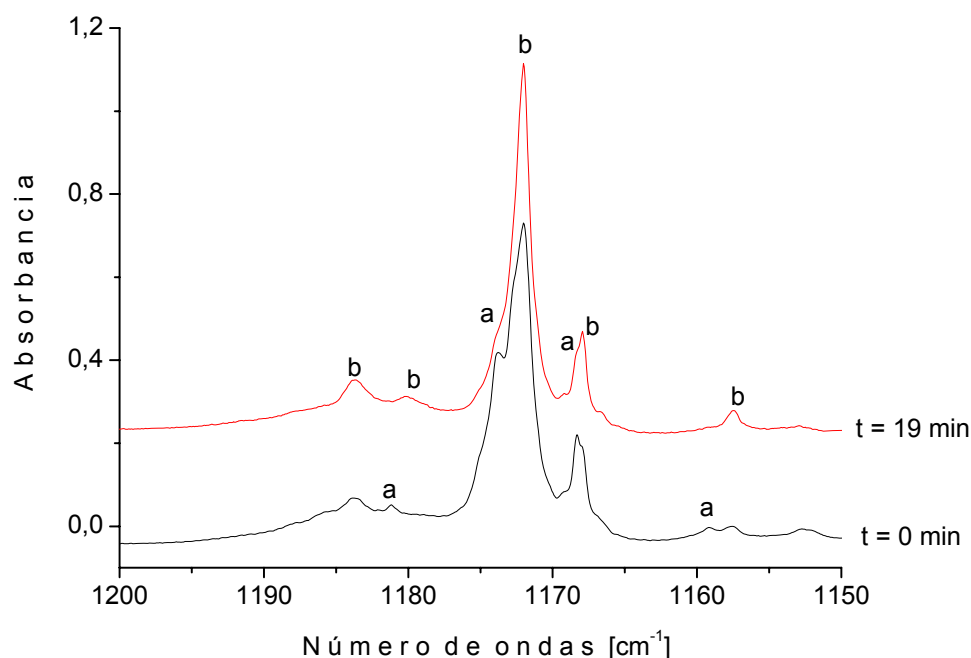


Figura 5.6. Espectros IR en la región $1200\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución $0,125\text{ cm}^{-1}$ en una matriz formada con 5 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

En los estudios anteriores se asignó la absorción alrededor de 850 cm^{-1} a la deformación O-C-O⁴ o al rocking CH_2 .³ En este trabajo, las absorciones a $848,6$ y $847,8\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a los estiramientos Cl-C de los conformeros *syn-anti* y *syn-gauche* respectivamente (ver figura

5.8). Dicha reasignación se basó principalmente en la predicción proveniente de los cálculos teóricos, así como la comparación de algunos modos de vibración en otros compuestos que contienen el grupo ClC(O)O-. Por ejemplo, los modos ν Cl-C de los dos conformémeros de la molécula ClC(O)OSO₂CF₃ se observan a 854,0 cm⁻¹ para la conformación *trans-syn* y a 843,5 cm⁻¹ para la conformación *gauche-syn*. En la figura 5.8 se muestra también la deformación fuera del plano del grupo C=O para ambos conformémeros, los cuales presentan una diferencia de número de ondas de sólo 0,2 cm⁻¹. Las absorciones a bajas frecuencias atribuidas a las deformaciones Cl-C=O, O-C-C y C-O-C se presentan en la figura 5.9.

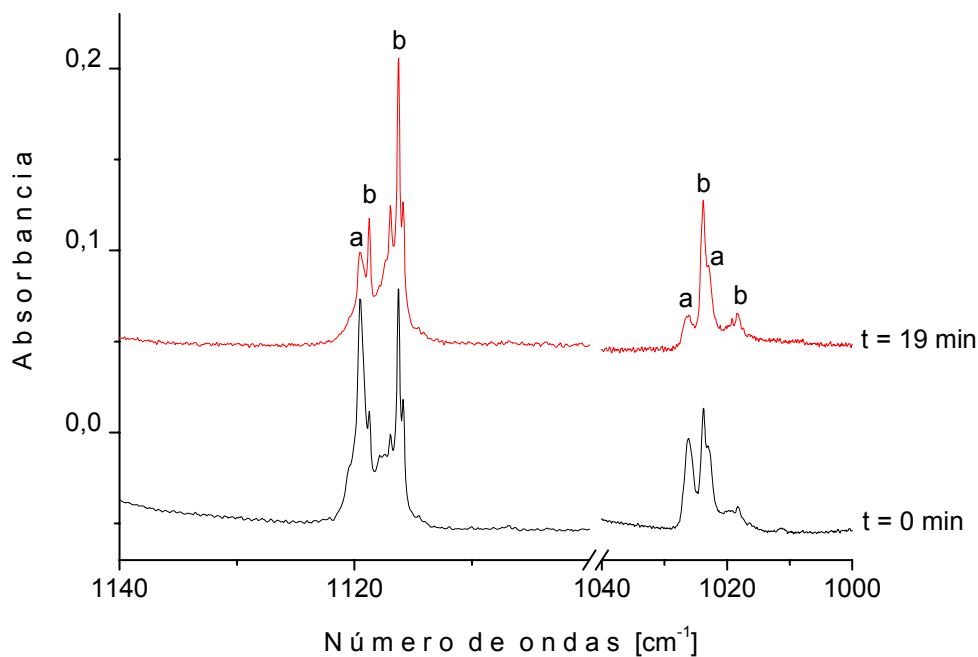


Figura 5.7. Espectros IR en la región 1140-1000 cm⁻¹ de una matriz que contiene ClC(O)OCH₂CH₃:Ar (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución 0,125 cm⁻¹ en una matriz formada con 5 depósitos. Absorciones del conformémero *syn-anti* (a) y absorciones del conformémero *syn-gauche* (b)

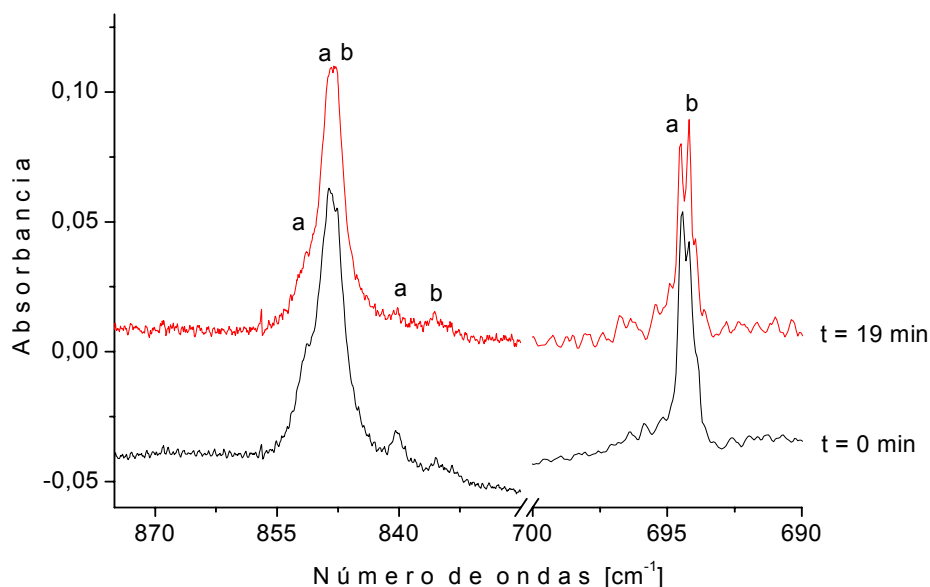


Figura 5.8. Espectros IR en la región 875-690 cm^{-1} de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución 0,125 cm^{-1} en una matriz formada con 5 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

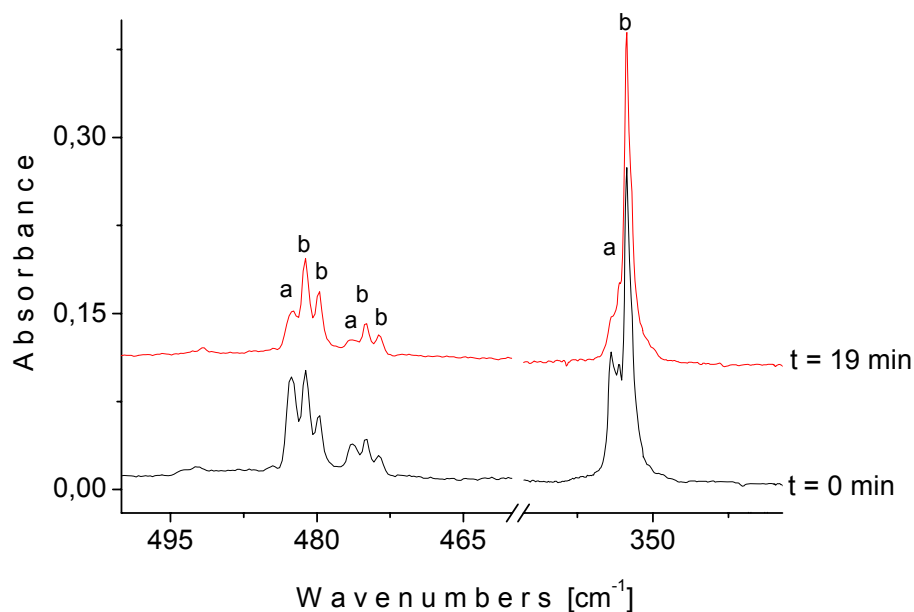


Figura 5.9. Espectros IR en la región 500-320 cm^{-1} de una matriz que contiene $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3:\text{Ar}$ (1:1000) antes de la irradiación (abajo) y después de 19 minutos de fotólisis (arriba) medidos con resolución 0,5 cm^{-1} en una matriz formada con 40 depósitos. Absorciones del conformero *syn-anti* (a) y absorciones del conformero *syn-gauche* (b)

Resulta interesante además, comparar el comportamiento del ClC(O)OCH₂CH₃ con su análogo ClC(O)SCH₂CH₃ tanto conformacional como fotoquímico. Mientras que para el oxoéster la conformación más estable es la *syn-anti*, para el tioéster es el *syn-gauche*. Además de ello, mientras que el ClC(O)OCH₂CH₃ es estable a la irradiación con luz UV visible de amplio espectro ($200 < \lambda < 800$ nm) en condiciones de matriz, mostrando solamente cambios de tipos conformacionales y ningún indicio de decomposición, el ClC(O)SCH₂CH₃ presenta una fotoquímica rica, produciendo en matriz diversos productos tales como C₂H₅SCl, C₂H₅Cl, OCS y CO.

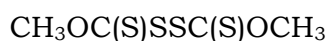
REFERENCIAS

1. True, N. S.; Bohn, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1188-1194.
2. True, N. S. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 326-330.
3. Charles, S. W.; Jones, G. I. L.; Owen, N. L.; Cyvin, S. J. *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 225-257.
4. Bohets, H.; van der Veken, B. J. *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 821-834.
5. Almond, M. J.; Downs, A. J. *Adv. Spectrosc.* **1989**, *17*, 1-511; Dunkin, I. R. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University Press: New York, **1998**.
6. Perutz, R. N.; Turner, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 452-461.

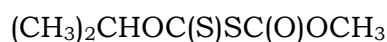
Segunda parte

Síntesis y estudio vibracional, conformacional y teórico

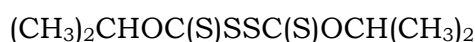
Capítulo 6



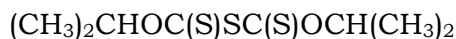
Capítulo 7



Capítulo 8



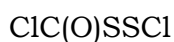
Capítulo 9



Capítulo 10



Capítulo 11

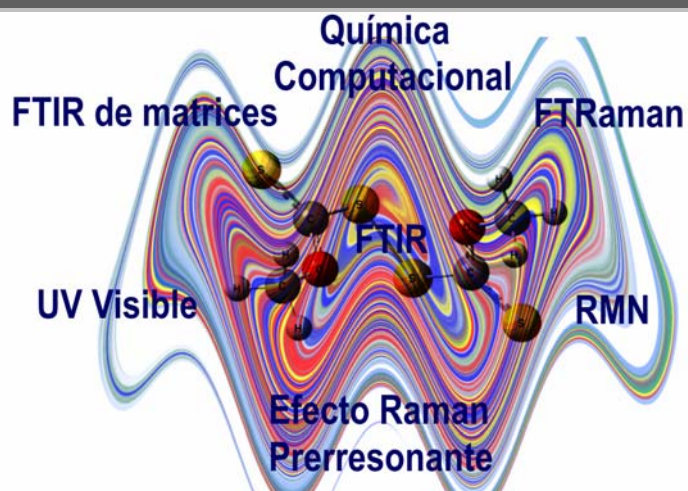


“Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores.”

*Julius Robert Oppenheimer
(1904-1967)*

CAPÍTULO 6

CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃



6.1. Introducción

El disulfuro de bis (metoxitiocarbonilo), CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃, fue sintetizado por primera vez por Barany *et al.* en 1983¹ y más tarde, en 1987, un estudio por espectroscopía IR y UV-visible fue reportado para este compuesto.² A pesar de que se trata de una molécula conocida, no se han realizado hasta el momento estudios estructurales y vibracionales en profundidad. Dicha molécula es rica en información espectroscópica, además contiene dos grupos sulfeniltiocarbonilo -C(S)S- el cual ha sido objeto de estudio en esta tesis. Este capítulo hace referencia a los estudios realizados sobre el CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ tales como resonancia magnética nuclear de protones y de carbono 13, ¹H y ¹³C RMN, cromatografía gaseosa acoplado con espectroscopía de masas, GC-MS, espectroscopía infrarroja de líquido y de matrices de gases inertes, espectroscopía Raman, estudio del fenómeno Raman prerresonante,

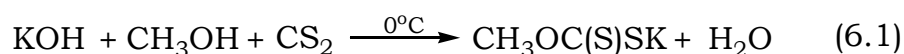
espectroscopía ultravioleta visible y estudios teóricos con los cuales se determinan las diferentes estructuras que corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial calculándose también la diferencia de energía entre ellas.

6.2. Síntesis

Se realizó la síntesis siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.¹ En primer lugar se preparó el metilxantato de potasio y en segundo lugar se realizó la oxidación de esta sal para obtener el dixantógeno $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$.

6.2.1. Síntesis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$

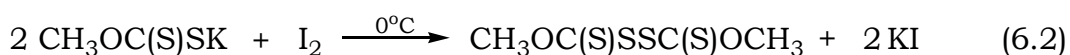
Para preparar el metilxantato de potasio se disolvió lentamente 100 milimoles de hidróxido de potasio, KOH, en 800 milimoles de metanol, CH_3OH , a 60 °C con agitación constante. Cuando el KOH se disolvió completamente en metanol, se colocó la solución en un baño de hielo en equilibrio con agua líquida para lograr una temperatura alrededor de 0°C. Luego, se adicionó muy lentamente 100 milimoles de CS_2 sobre la solución fría la cual se tornó amarilla. Al terminar la adición, se observó la formación de un sólido amarillo. En algunos experimentos donde no se observó la aparición de dicho sólido al terminar la adición del CS_2 , se procedió a concentrar la solución, eliminando el solvente hasta sequedad por medio de un evaporador rotatorio, ya que el producto es soluble en agua y alcohol. El sólido obtenido se purificó disolviéndolo en acetona y luego provocando su precipitación por adición de éter etílico.³ Luego se filtró y se secó en vacío. La ecuación 6.1 describe dicha reacción.



El metilxantato de potasio es un polvo fino de color amarillo claro y de olor desagradable, que descompone fácilmente con la temperatura produciendo sulfuro de carbonilo, OCS, y sulfuro de hidrogeno, H₂S, al igual que otros xantatos.⁴ Por tal motivo se debe conservar en frascos secos, protegido de la humedad y especialmente a baja temperatura.

6.2.2. Síntesis del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$

La preparación del disulfuro de bis (metoxitiocarbonilo) consiste en realizar una oxidación del metilxantato de potasio. Para ello se disolvió 100 milimoles de CH₃OC(S)SK en 800 milimoles de agua y 800 milimoles de metanol. La solución se colocó en un baño de hielo y bajo agitación constante se adicionó lentamente yodo hasta que la solución presentó un color marrón oscuro persistente. En dicho punto, se suspendió la adición de yodo y se eliminó su exceso por adición gota a gota de una solución saturada de tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃, hasta que la solución se tornó nuevamente amarillo claro. La ecuación 6.2 describe dicha reacción.



El CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ se puede preparar también in situ sin separar los cristales del CH₃OC(S)SK de la solución madre. Una vez terminada la adición de CS₂, manteniendo el baño frío, se disuelve, si fuera necesario, el precipitado amarillo formado con un poco de agua y luego se adiciona lentamente el I₂. La reacción se continua como se describió en el párrafo anterior.

El producto se extrajo con éter etílico (~20 ml) y la fase etérea se lavó de manera vigorosa y consecutiva con agua (~20 ml cada vez). El lavado con agua es absolutamente esencial y no debe omitirse ya que extrae de la solución sales e impurezas solubles. La fase acuosa se descartó y la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, MgSO₄. Luego se filtró y se concentró a presión reducida obteniéndose un líquido oleoso translúcido de color amarillo y olor desagradable.

Con el fin de separar posibles impurezas relativamente volátiles, el aceite se colocó en un tubo de vidrio provisto por una llave de Young en una línea de vacío, a la cual se adaptaron tres trampas en U sumergidas en baños a diferentes temperaturas: 0 °C, -40 °C (temperaturas logradas realizando mezclas de nitrógeno líquido y etanol) y -196 °C (Nitrógeno líquido). Luego se procedió a realizar una destilación trampa a trampa empleando la técnica de vacío dinámico. El producto no pasó a ninguna trampa, únicamente se encontró un pequeño residuo de éter etílico el cual se recogió en la trampa con el baño de nitrógeno líquido.

La identidad y pureza de la sustancia se determinó por medio del espectro FTIR en fase líquida, los espectros RMN de protones y de carbono 13 y por comparación con los datos reportados en la bibliografía.^{1,2} Además de ello, se analizó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS confirmando la identidad y la pureza de la muestra. Ver numerales 6.4, 6.6-6.8.

6.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS

Una vez realizado el proceso de síntesis y purificación, se procedió a determinar la pureza e identidad del compuesto preparado, por cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas.

6.3.1. 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	
Relleno:	0,25 µm	
Volumen de inyección:	1 µl	
Temperatura del horno:	120 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	120 kPa	
Flujo total:	34,0 ml/min	
Flujo de la Columna:	1,48 ml/min	
Velocidad lineal:	45,6 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	120	1
5	200	2
25	300	0
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	3
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	5 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

6.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas

En el cromatograma de gases se observa la aparición de un pico, cuyo tiempo de retención es de 9,9 minutos. El espectro de masas mostró que dicho pico tiene un M^+ igual a 214 el cual coincide con el peso molecular del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$. El fragmento más abundante en el espectro de masas corresponde al ión $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})^+$ ($m/z = 75$).

La figura 6.1 muestra el espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$ y la tabla 6.1 lista los fragmentos del espectro de masas con la correspondiente intensidad relativa y su asignación.

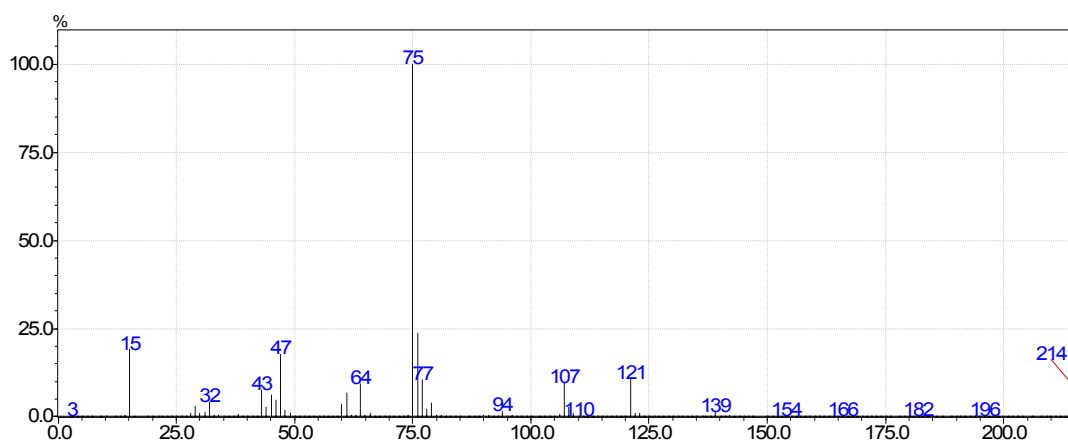


Figura 6.1. Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$

Tabla 6.1. Fragmentos del espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$, intensidades relativas y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
15	19,0	CH_3^+
28	1,1	CO^+
29	3,0	CHO^+
30	1,1	CH_2O^+
31	1,3	CH_3O^+

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
32	4,3	S ⁺
43	7,5	CH ₃ OC ⁺
44	2,7	CS ⁺
45	6,1	CSH ⁺ *
46	4,7	CH ₂ S ⁺ *
47	17,7	CH ₃ S ⁺ *
48	1,8	
60	3,6	OCS ⁺
61	6,7	OCSH ⁺ *
64	9,4	SS ⁺
75	100,0	CH ₃ OC(S) ⁺
76	23,9	SCS ⁺
77	10,6	SCSH ⁺ *
78	2,3	
79	3,8	
94	1,5	
107	9,8	CH ₃ OC(S)S ⁺
108	2,8	[C(S)SS] ⁺
109	1,1	
121	10,9	
122	1,0	
123	1,1	
139	1,4	CH ₃ OC(S)SS ⁺
214	10,0	[CH ₃ OC(S)S] ₂ ⁺

* Iones producidos por reordenamiento

6.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y de ^{13}C

Se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono trece y se compararon los resultados con aquellos provenientes de la literatura. La tabla 6.2 muestra los δ en ppm obtenidos experimentalmente y los reportados en la literatura. En el espectro de RMN de protones se observó, como era de esperar, una sola señal, ya que la molécula es completamente simétrica. Lo mismo sucede en el espectro RMN de carbono trece, donde se observan 2 señales, una para los carbonos del grupo tiocarbonilo y la otra para los carbonos del grupo metoxilo.

Tabla 6.2. Espectros ^1H RMN (250,1 MHz) y ^{13}C RMN (62,9 MHz) del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$ medidos en solución de CDCl_3 (los desplazamientos (δ) están dados en ppm)

	Experimental	Referencia 1	Referencia 2
$\delta_{\text{H}} (\text{CH}_3\text{-O})$	4,17	4,24	4,21
$\delta_{\text{C}} (\text{C}=\text{S})$	207,16	-	208,0
$\delta_{\text{C}} (\text{CH}_3\text{-O})$	60,96	-	61,5

6.5. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales bajo el programa Gaussian 98, usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Se determinaron los mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global, los mínimos locales y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Luego se realizaron las optimizaciones de cada mínimo obteniéndose los parámetros geométricos, distancias y ángulos de enlace, y se calcularon los espectros vibracionales teóricos de cada estructura. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de

gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además de ello, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables que pueden ser observadas a temperatura ambiente.

Se utilizó también el programa Spartan'02 para encontrar la distribución conformacional, usando la aproximación HF/6-31+G* y de este modo validar el uso de este programa en esta tesis para encontrar los confórmeros más estables de moléculas más grandes cuyo estudio bajo el programa Gaussian se hace complicado debido a los requerimientos del sistema.

6.5.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

Estudios anteriores han demostrado que las moléculas que contienen los grupos -C(S)S- y -C(S)O- tienden a adoptar dos conformaciones, *syn* o *anti*, siendo la *syn* la conformación más estable.^{5,6} En moléculas más grandes, pueden ocurrir distorsiones causadas, por ejemplo, por impedimentos estéricos de los grupos que los rodean. Debido al tamaño de la molécula se optó por analizar las diferentes combinaciones posibles por separado. El ángulo de torsión alrededor del enlace disulfuro, CSSC, como es sabido, presentan una estructura de libro abierto, por tanto, se espera que la conformación alrededor de este enlace sea *gauche*. Para asegurar que todas las conformaciones que puede adoptar el compuesto en cuestión fueran tenidas en cuenta, se realizó un diagrama que permitió identificar las diferentes combinaciones a estudiar. Como se observa en la columna de la derecha del esquema 6.1, se encontraron 10 combinaciones distintas, ya que debido a la simetría de los grupos en la molécula muchas de ellas son equivalentes.

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$				Conformación	Estructura	
1 = τ C-O-C=S 2 = τ S=C-S-S 3 = τ S-S-C=S 4 = τ S=C-O-C						
Ángulos de torsión						
1	2	3	4			
					<i>syn-syn-gauche-syn-syn</i>	1
					<i>syn-syn-gauche-syn-anti</i>	2
					<i>syn-syn-gauche-anti-syn</i>	3
					<i>syn-syn-gauche-anti-anti</i>	4
					<i>syn-anti-gauche-syn-syn</i>	3
					<i>syn-anti-gauche-syn-anti</i>	5
					<i>syn-anti-gauche-anti-syn</i>	6
					<i>syn-anti-gauche-anti-anti</i>	7
					<i>anti-syn-gauche-syn-syn</i>	2
				<i>anti-syn-gauche-syn-anti</i>	8	
				<i>anti-syn-gauche-anti-syn</i>	5	
				<i>anti-syn-gauche-anti-anti</i>	9	
				<i>anti-anti-gauche-syn-syn</i>	4	
				<i>anti-anti-gauche-syn-anti</i>	9	
				<i>anti-anti-gauche-anti-syn</i>	7	
				<i>anti-anti-gauche-anti-anti</i>	10	

Esquema 6.1. Conformaciones de partida a ser optimizadas para encontrar las estructuras estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$

De este modo, se realizó la optimización para cada conformación por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos, encontrando las diferentes estructuras optimizadas para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$. La tabla 6.3 detalla cada una de las conformaciones optimizadas por el método B3LYP/6-31+G* en conjunto con los ángulos de torsión y la energía relativa calculada en kcal/mol para cada una de ellas. Dichos resultados muestran que la mayoría de las estructuras adoptan la conformación *syn* o *anti* en cada uno de los

ángulos de torsión, con excepción del *gauche* alrededor del enlace disulfuro, presentando solo pequeñas distorsiones. Sin embargo, algunas conformaciones donde por distribución espacial los grupos presentan mayor proximidad, las distorsiones son mayores alejándose de los valores típicos *syn* y *anti*. La figura 6.2 esquematiza las estructuras halladas como mínimos de energía.

Tabla 6.3. Ángulos de torsión de las estructuras optimizadas por el método B3LYP/6-31+G* para el $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ y energías relativas para cada conformación

N°	τ [C(2)O(3)C(4)S(13)]	τ [S(13)C(4)S(5)S(6)]	τ [C(4)S(5)S(6)C(7)]	τ [S(5)S(6)C(7)S(14)]	τ [S(14)C(7)O(8)C(9)]	ΔE (kcal/mol)
I	1,3	-176,4	83,8	-176,4	1,3	0,00
II	0,2	6,9	85,4	-176,7	0,5	1,43
III	0,5	3,2	88,4	3,1	0,4	2,75
IV	1,8	177,3	84,2	-6,6	176,2	8,02
V	0,4	1,8	88,9	-2,0	-178,5	9,44
VI	0,2	175,2	78,5	-152,4	-146,2	10,39
VII	0,5	-5,8	82,3	-157,7	-141,6	12,63
VIII	-176,8	0,4	89,2	0,4	-176,8	14,50
IX	172,3	-18,6	84,0	-177,0	-177,6	19,42
X	152,1	151,0	69,5	151,0	152,1	20,60

Por otro lado, la figura 6.3 ilustra algunos cortes sobre la hipersuperficie de energía potencial, calculando la variación de la energía potencial como consecuencia de la rotación a través de cada uno de los ángulos diedros de la molécula empleando el modelo HF/6-31+G*. En el gráfico se observa que la curva de energía potencial versus el ángulo de torsión C(2)O(3)C(4)S(13), muestra un mínimo poco pronunciado para la conformación X (gráfico f en la figura 6.3). Sin embargo, la optimización de dicho mínimo demostró que no se encuentran frecuencias imaginarias.

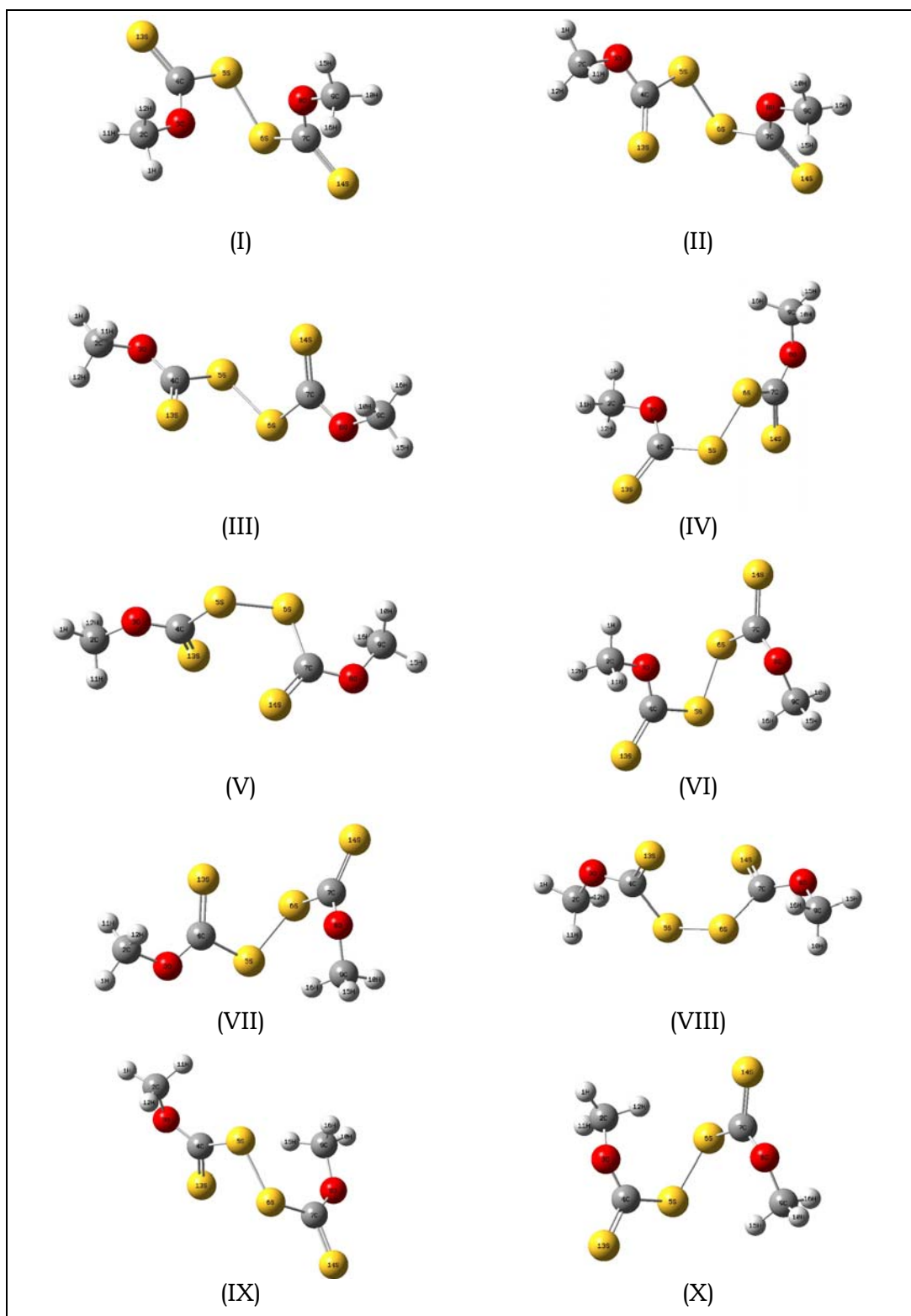


Figura 6.2. Estructuras estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$ calculadas por el modelo B3LYP/6-31+G*

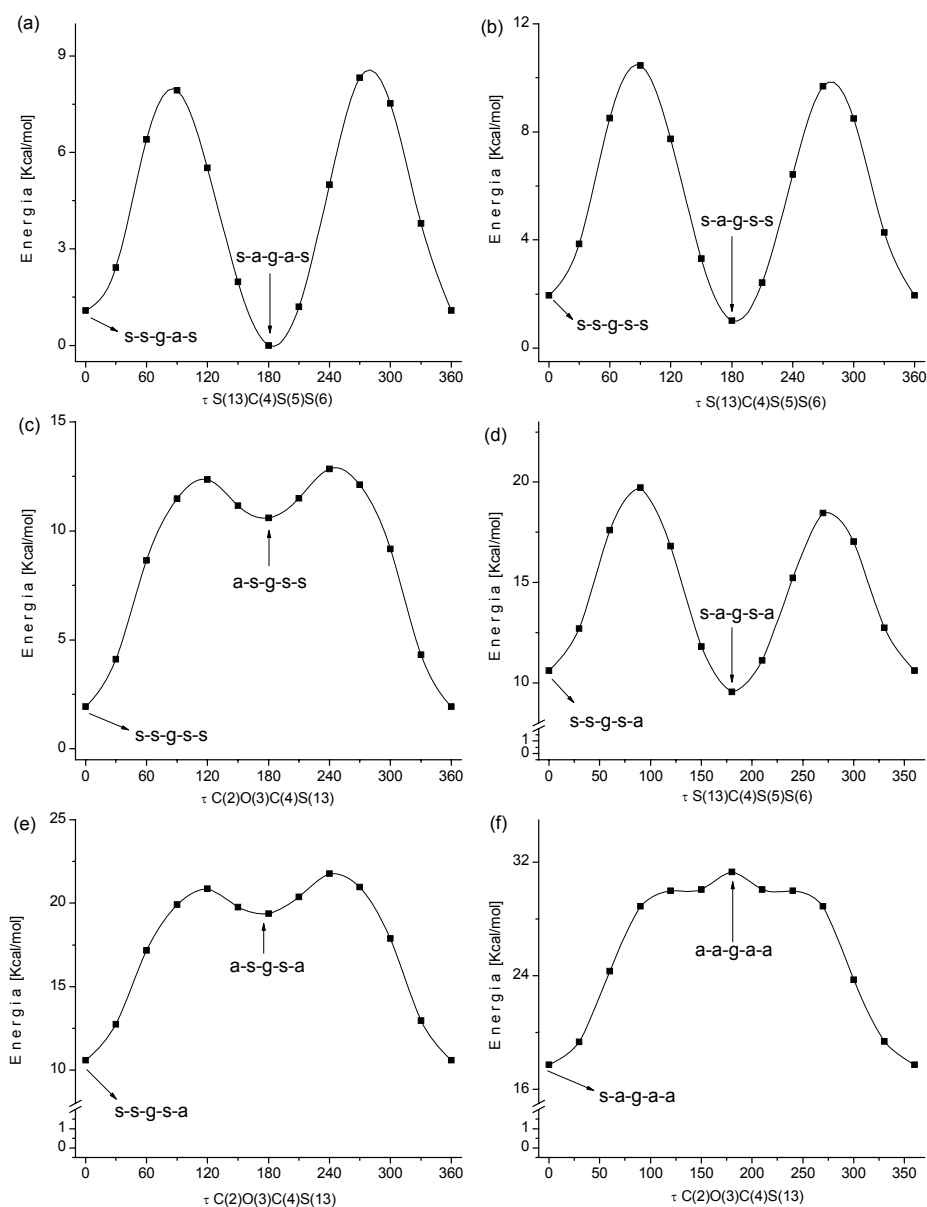


Figura 6.3. Variación de la energía potencial del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ en función del ángulo diedro τ_n calculado por el modelo HF/6-31+G*.

La optimización de cada estructura mostró que el mínimo global corresponde a la conformación *syn-anti-gauche-anti-syn*, (I), seguido por las conformaciones *syn-syn-gauche-anti-syn*, (II) con una diferencia de energía de 1,43 kcal/mol (B3LYP/6-31+G*) y 1,02 kcal/mol (HF/6-31+G*) y para el *syn-syn-gauche-syn-syn*, (III) con una diferencia de energía de 2,75 kcal/mol (B3LYP/6-31+G*) y 3,44 kcal/mol (HF/6-31+G*). Como se tratará más adelante, en el numeral 6.5.3, todas las estructuras encontradas como mínimo de energía corresponden a

mínimos de energía potencial donde no se encuentra ninguna frecuencia imaginaria.

El estudio conformacional realizado con el programa Spartan'02 mostró 5 mínimos de energía, los cuales coinciden con los 5 mínimos más estables hallados con el programa Gaussian 98. Dicho cálculo permite conocer los mínimos de energía más estables que pueden contribuir significativamente a temperatura ambiente, aunque en lo posible, los resultados obtenidos con el programa Spartan'02 serán validados en este trabajo de tesis con el programa Gaussian, siempre y cuando la capacidad de cálculo lo permita.

6.5.2. Determinación de los parámetros geométricos

Para las dos estructuras más estables encontradas por medio de los cálculos computacionales, *syn-anti-gauche-anti-syn* y *syn-syn-gauche-anti-syn* (I y II respectivamente) se calcularon los parámetros geométricos empleando diferentes modelos teóricos. La tabla 6.4 y 6.5 muestran los resultados obtenidos en la optimización de ambas estructuras con los métodos HF y B3LYP. La figura 6.4 identifica cada uno de los átomos de las dos conformaciones más estables, con el fin de poder identificar cada uno de ellos tanto en la descripción de los número de ondas como en los parámetros geométricos.

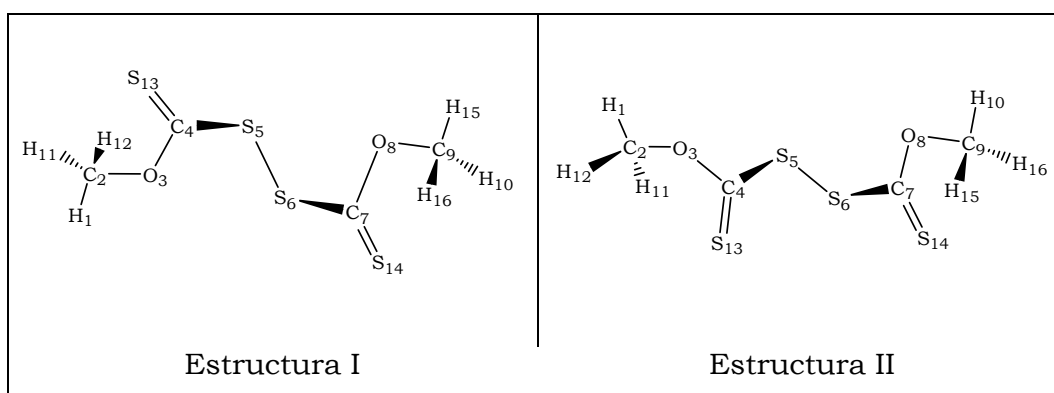


Figura 6.4. Identificación de cada átomo en las estructuras I y II del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$

Tabla 6.4. Parámetros geométricos de la estructura I del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de bases 6-31+G* (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
r [H(1)-C(2)]	1,0772	1,0897
r [H(11)-C(2)]	1,0791	1,0927
r [H(12)-C(2)]	1,0791	1,0927
r [C(2)-O(3)]	1,4271	1,4444
r [O(3)-C(4)]	1,2926	1,3237
r [C(4)-S(5)]	1,772	1,7819
r [C(4)=S(13)]	1,6348	1,6467
r [S(5)-S(6)]	2,0557	2,1105
r [S(6)-C(7)]	1,772	1,7818
r [C(7)-O(8)]	1,2926	1,3237
r [C(7)=S(14)]	1,6348	1,6467
r [O(8)-C(9)]	1,4272	1,4443
r [C(9)-H(10)]	1,0772	1,0897
r [C(9)-H(15)]	1,0791	1,0927
r [C(9)-H(16)]	1,0791	1,0927
α [H(1)-C(2)-O(3)]	104,7	104,6
α [H(11)-C(2)-O(3)]	109,9	109,9
α [H(12)-C(2)-O(3)]	109,8	109,9
α [H(1)-C(2)-H(11)]	111,1	111,3

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
α [H(1)-C(2)-H(12)]	111,0	111,2
α [H(11)-C(2)-H(12)]	110,1	109,8
α [C(2)-O(3)-C(4)]	120,9	118,9
α [O(3)-C(4)-S(5)]	114,1	114,1
α [O(3)-C(4)=S(13)]	127,9	128,3
α [S(13)=C(4)-S(5)]	118,0	117,6
α [C(4)-S(5)-S(6)]	106,2	107,3
α [S(5)-S(6)-C(7)]	106,2	107,3
α [S(6)-C(7)-S(8)]	114,1	114,1
α [S(6)-C(7)=S(14)]	118,0	117,6
α [S(14)=C(7)-O(8)]	127,9	128,3
α [C(7)-O(8)-C(9)]	120,9	118,9
α [O(8)-C(9)-H(10)]	104,7	104,6
α [O(8)-C(9)-H(15)]	109,8	109,9
α [O(8)-C(9)-H(16)]	109,9	109,9
α [H(10)-C(9)-H(15)]	111,0	111,2
α [H(10)-C(9)-H(16)]	111,1	111,3
α [H(15)-C(9)-H(16)]	110,1	109,8
τ [H(1)-C(2)-O(3)-C(4)]	-179,3	-179,6
τ [C(2)-O(3)-C(4)-S(5)]	179,1	179,3
τ [O(3)-C(4)-S(5)-S(6)]	-4,1	-4,1
τ [C(4)-S(5)-S(6)-C(7)]	80,7	83,8

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
τ [S(5)-S(6)-C(7)-O(8)]	-4,1	-4,1
τ [S(6)-C(7)-O(8)-C(9)]	179,1	179,3
τ [C(7)-O(8)-C(9)-H(10)]	-179,3	-179,7

Tabla 6.5. Parámetros geométricos de la estructura II del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de bases 6-31+G* (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
r [H(1)-C(2)]	1,0773	1,0899
r [H(11)-C(2)]	1,0792	1,0926
r [H(12)-C(2)]	1,0793	1,0929
r [C(2)-O(3)]	1,4253	1,4429
r [O(3)-C(4)]	1,3037	1,3355
r [C(4)-S(5)]	1,7835	1,8108
r [C(4)=S(13)]	1,6264	1,6363
r [S(5)-S(6)]	2,0429	2,0812
r [S(6)-C(7)]	1,7733	1,7848
r [C(7)-O(8)]	1,2914	1,3217
r [C(7)=S(14)]	1,6338	1,6451
r [O(8)-C(9)]	1,4267	1,4442
r [C(9)-H(10)]	1,0772	1,0897
r [C(9)-H(15)]	1,0791	1,0927

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
r [C(9)-H(16)]	1,0790	1,0926
α [H(1)-C(2)-O(3)]	104,8	104,6
α [H(11)-C(2)-O(3)]	109,9	109,9
α [H(12)-C(2)-O(3)]	109,9	110,0
α [H(1)-C(2)-H(11)]	111,0	111,2
α [H(1)-C(2)-H(12)]	111,0	111,2
α [H(11)-C(2)-H(12)]	110,1	109,8
α [C(2)-O(3)-C(4)]	121,2	119,3
α [O(3)-C(4)-S(5)]	104,7	103,9
α [O(3)-C(4)=S(13)]	127,2	127,5
α [S(13)=C(4)-S(5)]	128,1	128,5
α [C(4)-S(5)-S(6)]	106,0	104,7
α [S(5)-S(6)-C(7)]	106,5	107,5
α [S(6)-C(7)-S(8)]	114,3	114,2
α [S(6)-C(7)=S(14)]	117,6	117,2
α [S(14)=C(7)-O(8)]	128,1	128,6
α [C(7)-O(8)-C(9)]	120,8	118,8
α [O(8)-C(9)-H(10)]	104,7	104,6
α [O(8)-C(9)-H(15)]	109,9	109,9
α [O(8)-C(9)-H(16)]	109,8	109,8
α [H(10)-C(9)-H(15)]	111,0	111,2
α [H(10)-C(9)-H(16)]	111,0	111,3
α [H(15)-C(9)-H(16)]	110,2	109,9
τ [H(1)-C(2)-O(3)-C(4)]	-179,7	-180,0

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos	
	HF	B3LYP
τ [C(2)-O(3)-C(4)-S(5)]	179,4	179,2
τ [O(3)-C(4)-S(5)-S(6)]	173,8	173,8
τ [C(4)-S(5)-S(6)-C(7)]	84,4	85,4
τ [S(5)-S(6)-C(7)-O(8)]	-3,2	-3,7
τ [S(6)-C(7)-O(8)-C(9)]	-178,6	-179,1
τ [C(7)-O(8)-C(9)-H(10)]	179,7	179,9

6.5.3. Determinación del espectro vibracional

En primer lugar, con el fin de determinar si las estructuras halladas corresponden a mínimos de energía, se calculó el espectro vibracional de cada una de ellas. El cálculo de frecuencias confirmó que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se hallaron frecuencias negativas en ninguna de ellas.

Como se explicará en el numeral 6.5.4, en el espectro vibracional experimental del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ podrían observarse dos conformaciones, *syn-anti-gauche-anti-syn*, (I), y *syn-anti-gauche-syn-syn*, (II), con una población predicha por los cálculos teóricos aproximada del 94% y del 6%, respectivamente. Esto podría apreciarse más claramente en el espectro FTIR de matrices, ya que esta técnica es más sensible y presenta mayor resolución. Para las dos conformaciones más estables, el análisis vibracional se llevó a cabo utilizando los métodos HF y B3LYP 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 representados, sirvieron para asignar teóricamente cada banda. Algunas de las asignaciones apoyadas en cálculos

computacionales no coinciden con las asignaciones realizadas en trabajos anteriores.² Las tablas 6.6 y 6.7 listan los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones en conjunto con las intensidades relativas para los espectro IR y Raman de las estructuras I y II. De igual manera, se proporcionan las asignaciones teóricas correspondientes a cada absorción.

Tabla 6.6. Números de ondas calculados^a para la estructura I del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ y sus asignaciones

Número de ondas	HF		Número de onda	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR}	I _{Raman}	
3036,8	(2)	(29)	3193,9	(1)	(24)	v _{as} (CH ₃)
3036,7	(1)	(28)	3193,9	(1)	(24)	v _{as} (CH ₃)
3020,8	(1)	(26)	3162,6	(1)	(27)	v _{as} (CH ₃)
3020,5	(2)	(8)	3162,5	(2)	(6)	v _{as} (CH ₃)
2937,9	(4)	(100)	3080,0	(4)	(100)	v _s (CH ₃)
2937,7	(3)	(2)	3079,8	(4)	(1)	v _s (CH ₃)
1475,0	(3)	(4)	1509,8	(3)	(2)	δ (CH ₃)
1473,5	(12)	(1)	1508,9	(7)	(1)	δ (CH ₃)
1470,2	(<1)	(3)	1500,7	(2)	(10)	δ (CH ₃)
1469,5	(1)	(<1)	1500,6	(2)	(<1)	δ (CH ₃)
1469,2	(1)	(10)	1494,8	(3)	(2)	δ (CH ₃) wagging
1468,8	(<1)	(4)	1493,6	(4)	(2)	δ (CH ₃) wagging
1290,4	(34)	(6)	1296,2	(31)	(3)	v _{en fase} (O-C)
1283,1	(93)	(2)	1289,5	(86)	(<1)	v _{fuera de fase} (O-C)
1185,1	(4)	(1)	1197,3	(2)	(1)	δ (CH ₃ -O)
1192,1	(5)	(1)	1196,0	(3)	(1)	δ (CH ₃ -O)

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de onda	I _{IR}	I _{Raman}	
1156,3	(<1)	(2)	1172,1	(<1)	(2)	δ (CH ₃ -O)
1156,3	(<1)	(1)	1172,1	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -O)
1077,9	(24)	(7)	1077,8	(27)	(19)	ν en fase (C=S)
1058,8	(100)	(3)	1063,2	(100)	(2)	ν fuera de fase (C=S)
929,8	(1)	(11)	946,2	(<1)	(22)	ν en fase (CH ₃ -O)
929,3	(20)	(4)	946,0	(18)	(5)	ν fuera de fase (CH ₃ -O)
637,4	(<1)	(<1)	655,8	(1)	(<1)	ν fuera de fase (C-S)
637,0	(<1)	(10)	655,1	(<1)	(7)	ν en fase (C-S)
575,8	(<1)	(2)	570,4	(<1)	(<1)	δ _{oop} ^c (C=S) en fase
552,1	(<1)	(2)	547,2	(<1)	(<1)	δ _{oop} ^c (C=S) fuera de fase
522,7	(<1)	(13)	472,6	(<1)	(18)	ν (S-S)
444,3	(<1)	(2)	453,3	(1)	(3)	δ fuera de fase (O-C-S)
437,0	(<1)	(4)	431,0	(1)	(22)	δ en fase (S=C-S)
327,8	(2)	(1)	320,7	(2)	(<1)	δ fuera de fase (S=C-S)
254,0	(1)	(<1)	258,7	(1)	(6)	δ en fase (CH ₃ -O-C)
253,5	(1)	(3)	255,8	(1)	(<1)	δ fuera de fase (CH ₃ -O-C)
224,1	(<1)	(6)	220,7	(<1)	(8)	δ en fase (C-S-S)
194,0	(<1)	(1)	189,7	(<1)	(1)	τ (CH ₃)
186,7	(<1)	(<1)	179,1	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
169,2	(<1)	(<1)	160,5	(<1)	(1)	δ fuera de fase (C-S-S)
158,9	(<1)	(<1)	152,2	(<1)	(<1)	δ en fase (O-C-S)
136,4	(1)	(<1)	136,7	(1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
129,9	(<1)	(<1)	127,5	(1)	(1)	τ (C-O-C-S)

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de onda	I _{IR}	I _{Raman}	
41,3	(<1)	(2)	43,0	(<1)	(2)	τ (O-C-S-S)
36,5	(<1)	(1)	37,9	(<1)	(1)	τ (O-C-S-S)
34,6	(<1)	(1)	33,9	(<1)	(2)	τ (C-S-SC)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 6.7. Números de ondas calculados^a para la estructura II del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ y sus asignaciones

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de onda	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
3035,8	(2)	(58)	3194,0	(2)	(40)	v _{as} (CH ₃)
3034,1	(3)	(102)	3191,1	(3)	(77)	v _{as} (CH ₃)
3021,4	(2)	(30)	3164,1	(2)	(24)	v _{as} (CH ₃)
3018,2	(2)	(30)	3161,1	(2)	(24)	v _{as} (CH ₃)
2938,0	(4)	(100)	3080,7	(4)	(78)	v _s (CH ₃)
2936,2	(5)	(117)	3078,6	(6)	(100)	v _s (CH ₃)
1475,2	(8)	(4)	1509,7	(4)	(3)	δ (CH ₃)
1472,6	(7)	(7)	1509,3	(7)	(2)	δ (CH ₃)
1470,1	(2)	(14)	1501,6	(2)	(7)	δ (CH ₃)
1469,3	(1)	(12)	1500,6	(2)	(10)	δ (CH ₃)
1468,8	(<1)	(5)	1495,0	(3)	(3)	δ (CH ₃) wagging
1468,0	(1)	(5)	1490,1	(2)	(3)	δ (CH ₃) wagging
1291,0	(73)	(7)	1301,0	(59)	(3)	v [C(7)-O(8)]
1265,4	(100)	(8)	1277,9	(82)	(5)	v [O(3)-C(4)]

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de onda	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
1184,9	(5)	(3)	1198,1	(2)	(2)	δ (CH ₃ -O)
1179,9	(12)	(3)	1192,4	(5)	(3)	δ (CH ₃ -O)
1156,4	(1)	(3)	1172,3	(<1)	(2)	δ (CH ₃ -O)
1156,2	(1)	(2)	1170,4	(<1)	(2)	δ (CH ₃ -O)
1085,9	(46)	(3)	1083,8	(43)	(3)	<i>v en fase</i> (C=S)
1064,2	(91)	(10)	1066,1	(100)	(9)	<i>v fuera de fase</i> (C=S)
930,3	(13)	(13)	946,1	(9)	(15)	<i>v</i> [O(8)-CH ₃]
919,5	(2)	(10)	921,4	(6)	(<1)	<i>v</i> [CH ₃ -O(3)]
638,1	(<1)	(9)	656,3	(1)	(<1)	<i>v</i> [S(6)-C(7)]
622,8	(<1)	(8)	638,9	(1)	(7)	<i>v</i> [C(4)-S(5)]
571,5	(<1)	(4)	568,2	(<1)	(1)	δ _{oop} ^c (C=S) <i>en fase</i>
551,0	(<1)	(3)	546,6	(<1)	(1)	δ _{oop} ^c (C=S) <i>fuera de fase</i>
543,2	(1)	(14)	506,3	(2)	(13)	<i>v</i> (S-S)
441,3	(<1)	(5)	446,5	(1)	(7)	δ [S(6)-C(7)-O(8)]
424,5	(1)	(10)	423,5	(2)	(9)	δ [S(15)=C(4)-S(5)]
349,1	(1)	(2)	348,6	(1)	(2)	δ <i>en fase</i> (S=C-S)
266,6	(2)	(9)	270,3	(2)	(8)	δ <i>en fase</i> (CH ₃ -O-C)
253,1	(1)	(1)	255,1	(1)	(1)	δ <i>fuera de fase</i> (CH ₃ -O-C)
219,4	(1)	(<1)	221,0	(<1)	(3)	δ [S(5)-S(6)-C(7)]
194,0	(<1)	(1)	192,7	(<1)	(1)	τ (CH ₃)
188,7	(<1)	(1)	187,1	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
168,8	(<1)	(1)	167,6	(<1)	(1)	δ [C(4)-S(5)-S(6)]
160,4	(<1)	(1)	153,4	(<1)	(2)	τ (C-O-C-S)

Número de ondas	HF		Número de onda	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
136,8	(<1)	(<1)	140,8	(<1)	(<1)	δ [O(3)-C(4)-S(6)]
125,3	(1)	(<1)	125,6	(1)	(1)	τ (C-O-C-S)
43,0	(<1)	(3)	46,8	(<1)	(3)	τ (O-C-S-S)
40,7	(<1)	(2)	39,6	(<1)	(2)	τ (C-S-SC)
38,2	(<1)	(2)	39,0	(<1)	(1)	τ (O-C-S-S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

6.5.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I y II del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ a 25 °C

La determinación del equilibrio conformacional entre dos 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 el CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, I y II y III ya que las demás conformaciones, según los resultados teóricos, no contribuirían significativamente a dicha temperatura.

Las tres estructuras pueden presentarse en dos formas enantioméricas debido a la estructura de libro abierto alrededor del enlace S-S, las cuales tienen la misma energía. Por tanto, todas las especies poseen una degeneración igual a dos. Usando la ecuación que describe la distribución de Boltzmann (ecuación 5.1) se calculó la

población teórica de las tres conformaciones más estables a temperatura ambiente. La tabla 6.8 presenta las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los tres conformeros, calculados con los métodos B3LYP y HF.

Tabla 6.8. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para las estructuras I, II y III del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ y poblaciones porcentuales calculados^a

Método	Estructura	I	II	III
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,02	1,96
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,17	2,58
	% calculado a 25 °C	86,8	12,0	1,1
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,43	2,75
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,68	3,44
	% calculado a 25 °C	94,2	5,5	0,3

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

6.6. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃, se registraron los espectros, FTIR de líquido, FTRaman y FTIR de matrices. El espectro del líquido se midió 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. 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 barridos. La mezcla para la medición en matrices se preparó adicionando dos gotas del compuesto, previamente purificado, a un balón para gases de 3 litros, 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 +10 °C, hasta que la cantidad del compuesto se redujo a la mitad. Finalmente se adicionaron 400 torr de argón. El espectro FTRaman se midió a temperatura ambiente, utilizando un tubo capilar en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 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.

El espectro FTIR obtenido se comparó con el reportado en la literatura.² Dada la simetría de la molécula se esperaría que las absorciones correspondientes a cada grupo de átomos ubicado a cada lado del enlace S-S sean equivalentes y tengan exactamente el mismo valor de número de ondas. Sin embargo, se encontró que en algunas bandas se presentaba duplicación, observada en forma de hombros o ensanchamientos. Dicho efecto se observa más claramente en la banda asignada a los estiramientos tiocarbonílicos alrededor de 1036 cm^{-1} . La literatura² no reporta el resultado de dicha duplicación, lo cual, en un comienzo hizo pensar en algún tipo de impureza en la muestra.

No obstante, los cálculos computacionales ayudaron a esclarecer la asignación. Según las simulaciones realizadas, cada grupo ubicado a cada lado del enlace S-S posee una energía similar y por tanto, las absorciones recaen en el mismo número de ondas, pero se produce un acoplamiento de vibración *en fase* y *fuera de fase*, los cuales son los causante de dicho corrimiento. En un acoplamiento *en fase* los ángulos o la distancia de ambos grupos de átomos se alargan o acorta al mismo tiempo, mientras que en el acoplamiento *fuera de fase* las distancias o los ángulos aumentan o disminuyen de manera dispar.

Por otro lado, los cálculos computacionales y los demás espectros vibracionales tomados, tales como el FTRaman y FTIR de matrices ayudaron a realizar una nueva asignación de las absorciones observadas. Por ejemplo, en la literatura se asigna el estiramiento S-S a una banda alrededor de 560 cm^{-1} . Sin embargo, el cálculo B3LYP/6-31+G* predice que la absorción correspondiente al ν S-S recae en la

región alrededor de 498 cm^{-1} , presentando además bandas muy débil en el espectro infrarrojo, pero notablemente intensas en Raman. Este hecho se confirmó por la aparición en el espectro FTRaman de una banda aparentemente nueva a $497,8\text{ cm}^{-1}$, mientras que la banda alrededor de 563 cm^{-1} se reasignó al acoplamiento *en fase* del modo δ_{oop} (C=S), predicha alrededor de 570 cm^{-1} de acuerdo a los cálculos teóricos.

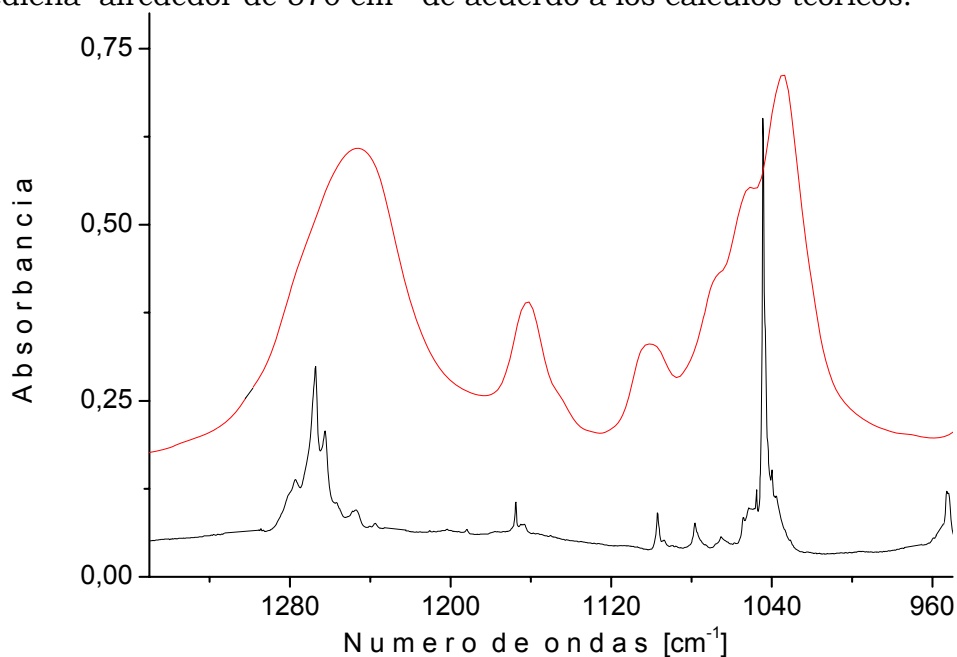


Figura 6.5. Espectros FTIR de una matriz de Ar (inferior) en comparación con el espectro en fase líquida (superior) del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ en la región de 1300 a 950 cm^{-1}

Con el espectro en matriz de argón fue posible resolver las absorciones con energías muy cercanas, las cuales en el espectro en fase líquida se observan como hombros o ensanchamientos. Por ejemplo, la banda observada en fase líquida alrededor de 1250 cm^{-1} , asignada al estiramiento *fuera de fase* O-C, en realidad envuelve a dos bandas. La absorción con mayor número de ondas y menor intensidad corresponde al acoplamiento *en fase*, mientras que la absorción con menor número de ondas y mayor intensidad corresponde al acoplamiento *fuera de fase*. El espectro de la matriz mostró dichas bandas desdobladas en dos grupos de bandas alrededor de 1277 y 1260 cm^{-1} respectivamente, cuya intensidades están acordes a las predichas por los cálculos teóricos. La

figura 6.5 muestra el espectro FTIR de matriz en la región de 1300 a 950 cm^{-1} en comparación con el espectro FTIR en fase líquida

En las figuras 6.6 y 6.7 se muestran los espectros FTIR y FTRaman en fase líquida en las regiones de 3500 a 400 cm^{-1} y de 600 a 80 cm^{-1} respectivamente. La tabla 6.9 lista las absorciones experimentales FTIR y FTRaman del líquido así como las encontradas experimentalmente en matriz en comparación con las calculada por el método B3LYP para las estructuras I y II.

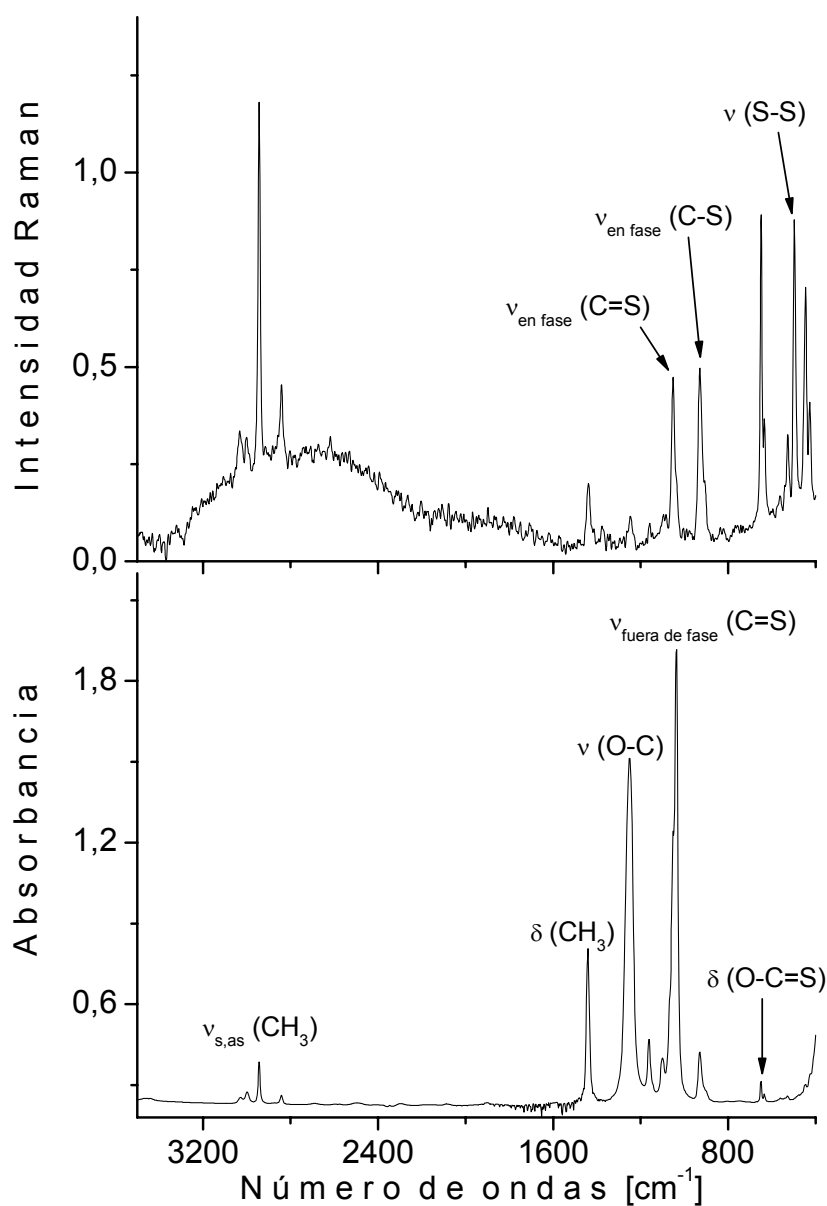


Figura 6.6. Espectros FTRaman (superior) y FTIR (inferior) en fase líquida del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$ en la región de 3500 a 400 cm^{-1}

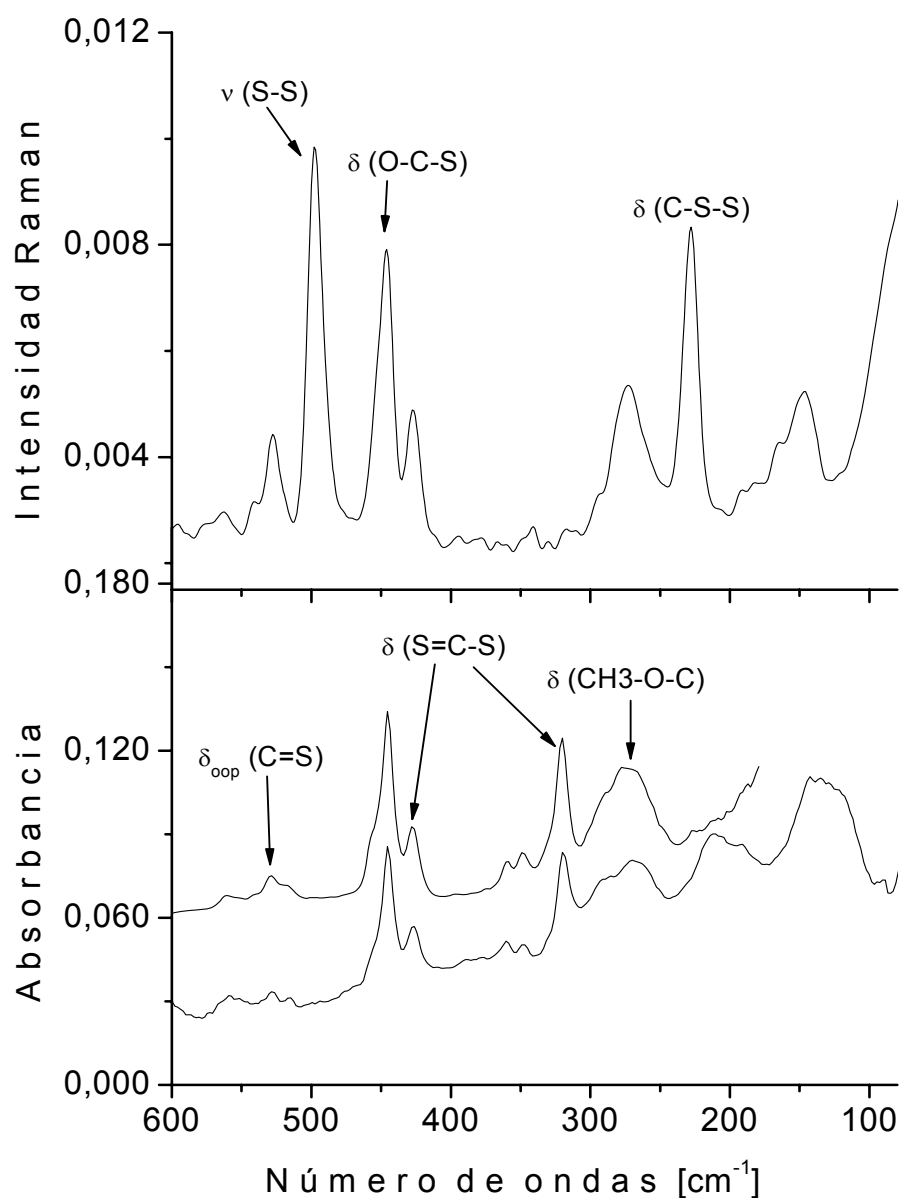


Figura 6.7. Espectros FTRaman (superior) y FTIR (inferior) en fase líquida del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ en la región de 600 a 180 cm^{-1} (ventana de CsI), 600-80 cm^{-1} (ventana de polietileno)

El espectro FTIR de la matriz no muestra evidencias de la existencia del segundo conformero. De acuerdo con los cálculos computacionales, las diferencias de energía en las absorciones que podrían observarse en el espectro (las más intensas) son relativamente pequeñas, siendo posiblemente una razón para tal omisión.

Tabla 6.9. Números de ondas obtenidos experimentalmente y calculados por el método B3LYP/6-31+G* para la estructuras I del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$

B3LYP/6-31+G*			Experimental			Asignación
ν [cm^{-1}]	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Matriz de Ar	FTIR líquido	Raman Líquido	
3193,9	(1)	(24)	3056,6	3029	3029	ν_{as} (CH_3)
3193,9	(1)	(24)	3054,4			
			3044,6			
			3042,4			
3162,6	(1)	(27)	3014,3	2998	2998	ν_{as} (CH_3)
3162,5	(2)	(6)				
3080,0	(4)	(100)	2977,4	2943	2843	ν_{s} (CH_3)
3079,8	(4)	(1)	2966,7			
			2960,0			
				2842	2842	?
1509,8	(3)	(2)	1451,5	1441		δ (CH_3)
1508,9	(7)	(1)				
1500,7	(2)	(10)	1447,3		1438	δ (CH_3)
1500,6	(2)	(<1)				
1494,8	(3)	(2)	1440,6			δ (CH_3) wagging
1493,6	(4)	(2)				
1296,2	(31)	(3)	1277,2			ν en fase (O-C)
1289,5	(86)	(<1)	1267,4	1250	1248	ν fuera de fase (O-C)
			1262,4			
			1256,8			
			1247,1			
1197,3	(2)	(1)	1167,5	1162	1158	δ (CH_3 -O)
1196,0	(3)	(1)	1165,1			
			1163,3			
1172,1	(<1)	(2)	1096,8	1101	1096	δ (CH_3 -O)
1172,1	(<1)		1093,7			
1077,8	(27)	(19)	1078,3	1051	1052	ν en fase (C=S)
			1065,5			
1063,2	(100)	(2)	1054,4	1036	1038	ν fuera de fase (C=S)
			1051,5			
			1045,4			
			1044,5			
			1043,2			
			1042,1			
			1040,0			

B3LYP/6-31+G*			Experimental			Asignación
ν [cm⁻¹]	I_{IR}^a	I_{Raman}^a	Matriz de Ar	FTIR líquido	Raman Líquido	
946,2	(<1)	(22)	952,8	930	929	ν <i>en fase</i> (CH ₃ -O)
946,0	(18)	(5)	951,9			ν <i>fuera de fase</i> (CH ₃ -O)
655,8	(1)	(<1)	638,9	649		ν <i>fuera de fase</i> (C-S)
655,1	(<1)	(7)				ν <i>en fase</i> (C-S)
570,4	(<1)	(<1)		562	563	δ_{oop}^b (C=S) <i>en fase</i>
547,2	(<1)	(<1)		529	528	δ_{oop}^b (C=S) <i>fuera de fase</i>
472,6	(<1)	(18)			498	ν (S-S)
453,3	(1)	(3)		446	446	δ <i>fuera de fase</i> (O-C-S)
431,0	(1)	(22)		428	428	δ <i>en fase</i> (S=C-S)
320,7	(2)	(<1)		321		δ <i>fuera de fase</i> (S=C-S)
258,7	(1)	(6)		288	292	δ <i>en fase</i> (CH ₃ -O-C)
255,8	(1)	(<1)		270	274	δ <i>fuera de fase</i> (CH ₃ -O-C)
220,7	(<1)	(8)			229	δ (C-S-S)
189,7	(<1)	(1)				τ (CH ₃)
179,1	(<1)	(<1)		212		τ (CH ₃)
160,5	(<1)	(1)			165	τ (CH ₃)
152,2	(<1)	(<1)		143	148	τ (CH ₃)
136,7	(1)	(<1)		134		τ (C-O-C-S)
127,5	(1)	(1)		122	121	τ (C-O-C-S)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano

6.7. Espectroscopía UV visible

Tabla 6.10. Máximos de absorción obtenidos por espectroscopía UV-Visible del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$ en solventes con diferentes polaridades

Solvente	Constante Dieléctrica ^a	λ (nm)	ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
CCl_4	2,238	358	104	284	28659	262	39072
CHCl_3	4,335	356	94	288	8505	252	15465
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	20,7	356	80	-	-	-	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	24,3	356	82	284	8355	244	17811
CH_3OH	32,63	356	66	284	7115	240	15818
CH_3CN	37,5	354	64	284	10078	240	22858
H_2O	78,54	350	-	284	-	238	-

^a Referencia 7

El espectro UV-visible del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ se midió en solución usando solventes con diferentes polaridades, con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 9 UV en la región de 200 a 800 nm. La tabla 6.10 resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absorptividades molares de cada uno de ellos.

Como se observa en la figura 6.8 la de absorción alrededor de 350 nm sufre un corrimiento hacia el azul (efecto hipsocrómico) al aumentar la polaridad del solvente. Dicho efecto, sobre esta absorción, se asocia con las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S y no fue observado en trabajos anteriores debido a la muy baja intensidad de la banda la cual se observa usando soluciones con altas concentraciones de muestra ($\sim 4 \times 10^{-3}$ M). La figura 6.9 ilustra los demás máximos observados, los cuales están documentados como transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ permitidas de los grupos C=S.²

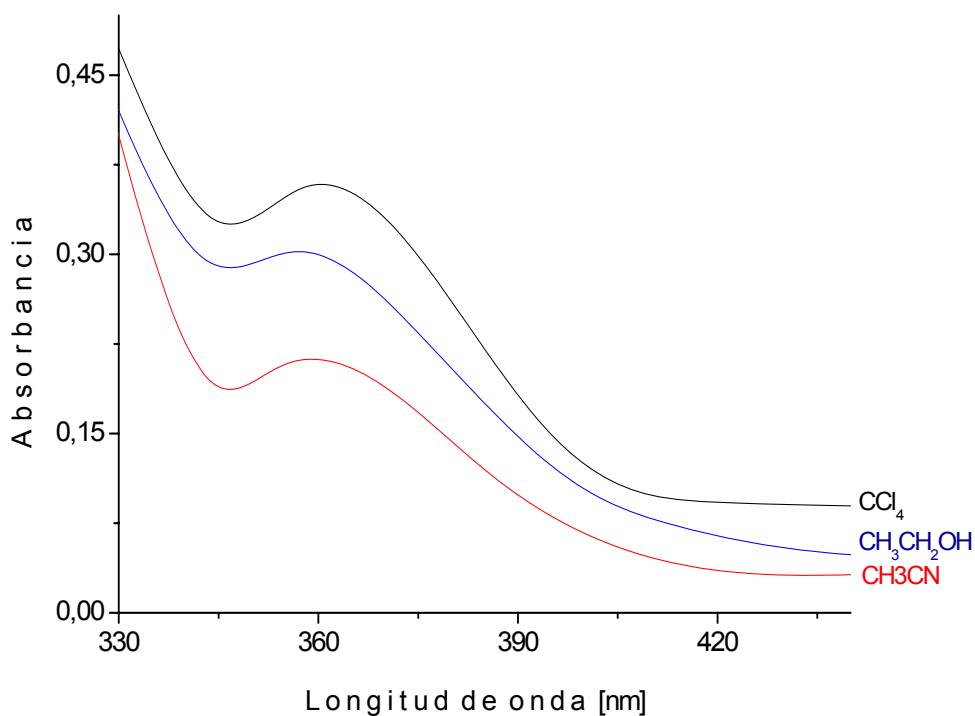


Figura 6.8. Espectros UV-visible del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ en soluciones con diferentes solventes en la región 330 a 440 nm

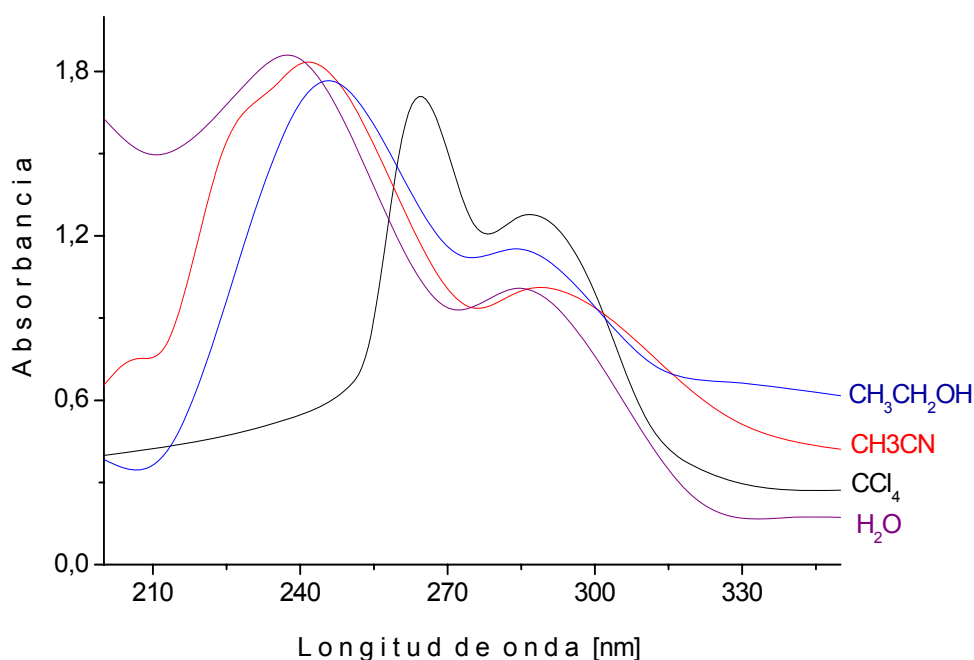


Figura 6.9. Espectros UV-visible del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$ en soluciones con diferentes solventes en la región 200 a 350 nm

6.7.1. Interacción con los solventes

Además de los espectros UV-Visible tomados con diferentes solventes se realizó un estudio por FTIR de mezclas con solventes de diferentes polaridades con el fin de detectar las absorciones más afectadas con cada solvente. A continuación se describen los cambios más relevantes en el espectro FTIR del compuesto puro con relación a la mezcla.

CCl_4 : Los modos que presentaron mayor alteración con este solvente son los correspondiente a los estiramientos del CH_3 y el O-C. Las absorciones alrededor de 3029 y 2998 cm^{-1} asignadas a los estiramientos antisimétricos del CH_3 presentaron un aumento de la intensidad; todas las bandas en dicha región (entre 3050 y 2800 cm^{-1}) presentaron pequeños corrimientos hacia mayores números de ondas ($\sim +1\text{ cm}^{-1}$). En la absorción correspondiente al modo $\nu_{\text{fuera de fase}}$ (O-C) se observó además

de un corrimiento de $+3,8\text{ cm}^{-1}$, la aparición de un hombro a $1280,2\text{ cm}^{-1}$ el cual podría corresponder al modo $\nu_{\text{en fase}}(\text{O-C})$ cuya interacción con el CCl_4 causaría probablemente un aumento en su intensidad. Las demás absorciones del espectro no mostraron cambios relevantes.

$CH_3C(O)CH_3$: La absorción más afectada fue la correspondiente al modo $\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{O-C})$, cuyo corrimiento fue de $+11,9\text{ cm}^{-1}$. Las demás bandas afectadas presentaron corrimientos menores también hacia mayores números de ondas, excepto para la banda asignada a $\nu_{\text{en fase}}(\text{CH}_3\text{-O})$ cuyo corrimiento se observó hacia un número de ondas menor ($-2,1\text{ cm}^{-1}$). Así, para el $\delta(\text{CH}_3)$ se observó un corrimiento de $+3,7\text{ cm}^{-1}$, la banda correspondiente al $\delta_{\text{en fase}}(\text{CH}_3\text{-O})$ sufrió un corrimiento de $+3\text{ cm}^{-1}$ y las absorciones correspondientes a los modos $\nu_{\text{en fase}}(\text{C=S})$ y $\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{C=S})$ experimentaron un corrimiento de $+2,3$ y $+2,1\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

De un mismo modo, la banda correspondiente al estiramiento carbonílico de la acetona experimentó un corrimiento importante hacia un número de ondas menor de $9,3\text{ cm}^{-1}$. Probablemente el grupo C=O de la acetona actúa como dador de electrones (o receptor en un orbital antiligante), por lo que el enlace se hace más largo y débil, mientras que el grupo O-C del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ parece actuar como receptor de electrones (o donador desde un orbital antiligante) y por ello el enlace se hace más fuerte sufriendo corrimientos hacia un número de ondas mayor.

CH_3OH : En el espectro FTIR de la mezcla de la muestra con metanol el modo más afectado fue el correspondiente al estiramiento *fuera de fase* O-C , para el cual se observó un corrimiento de $+10\text{ cm}^{-1}$. Otras de las absorciones afectadas son las correspondientes a los modos $\nu_{\text{en fase}}$ y $\nu_{\text{fuera de fase}}(\text{C=S})$. En la primera se observó una disminución de su intensidad, mientras que en la segunda se observó un corrimiento hacia un número de ondas menor ($-3,6\text{ cm}^{-1}$)

6.8. Fenómeno Raman prerresonante

El estudio Raman prerresonante del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$ se realizó utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} con un espectrofotómetro Spex-Ramalog 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 tales como 514,5 y 457,9 nm con una potencia de 60 mW. Además, se compararon estas medidas con la realizada usando una excitación proveniente de un láser Nd-YAG de 1064 nm con 15 mW de potencia. Para calibrar los números de ondas se empleó la banda a 459 cm^{-1} del CCl_4 . Debido a que los modos con número de ondas pequeños intensifican generalmente en menor proporción que los modos con mayor número de ondas, se utilizó la banda más baja con menor número de ondas a la cual se le pudo medir su intensidad (227 cm^{-1}) como referencia interna.

Como se observó en el espectro UV-visible, el $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$ presenta cuatro bandas de absorción. La primera, muy débil a 358 nm, la cual se asignó a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S y las otras bandas muy intensas a energías mayores (284, 262 y 224 nm) relacionadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del mismo grupo.

En el estudio de Raman prerresonante realizado, se observó un leve aumento de las intensidades de las bandas asignadas a los modos ν (C=S) y δ (O-C=S) cuando la excitación pasa de 1064 a 514,5 y 457,9 nm. El máximo de absorción observado por medio del espectro UV-visible se encuentra alrededor de 358 nm. Debido a que esta banda es muy poco intensa, el espectro Raman prerresonante, aunque es más sensible, reproduce dicho comportamiento y las bandas involucradas en la transición muestran un aumento leve a medida que la línea de excitación se acerca al punto de resonancia ($\sim 358\text{ nm}$). De este modo, el efecto Raman prerresonante observado permitió inferir que hay una deslocalización electrónica alrededor de los grupos O-C=S. Dicha deslocalización en sólo este grupo es esperable ya que la conformación de

la molécula alrededor del enlace S-S (*gouche*) provoca un rompimiento en la deslocalización electrónica. La figura 6.11 muestra la zona del espectro Raman entre 1500 y 100 cm^{-1} donde se observa el comportamiento explicado en este párrafo.

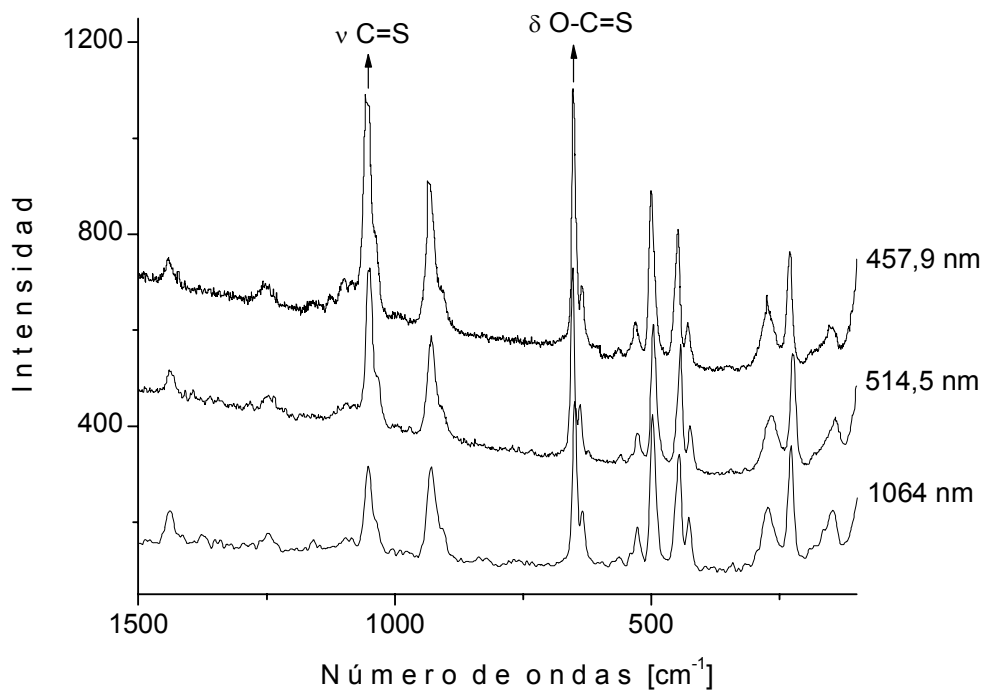


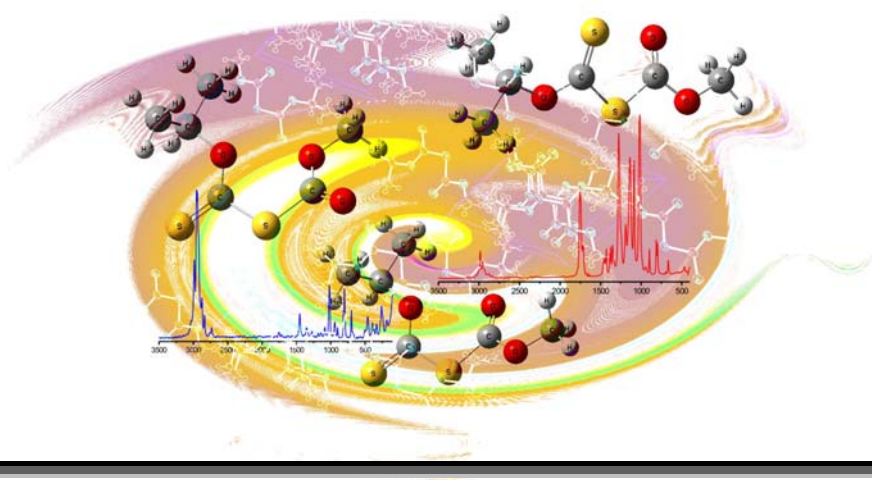
Figura 6.11. Espectros Raman en la región 1500 a 100 cm^{-1} excitados con tres longitudes de onda diferentes. 1064 nm (inferior), 514,5 nm (medio) y 457,9 nm (superior)

REFERENCIAS

1. Barany, G.; Schroll, A. L.; Mott, A. W.; Halsrub, D. A. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4750-4761.
2. Knoth, W.; Gattow, G.; *Z. Anor., Allg. Chem.* **1987**, 552, 181-185.
3. Jones, M. H.; Woodcock, J. T. *Int. J. Miner. Process.* **1983**, 10, 1-24.

4. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, *Sodium Ethyl Xanthate*, Priority Existing Chemical Secondary Notification Assessment, Report No.5S, **2000**, ISBN 0 642 42198 6.
5. Tobón, Y. A.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Downs A. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4692-4703.
6. Ozaki, Y.; Storer, A. C.; Carey, P., R. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 190-198.
7. Lide, D. R. Handbook of chemistry and physics, 72ND edition, Boston, USA 1991-1992, pp 8-51.

CAPÍTULO 7



7.1. *Introducción*

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ es un nuevo compuesto de la familia de los sulfuros de alcoxitiocarbonil alcoxycarbonilos. Compuestos que integran esta familia se han utilizado ampliamente como colectores en la flotación de minerales.^{1,2} Sin embargo, se ha descuidado el estudio vibracional y estructural de este tipo de compuestos.

Debido a la particularidad de que esta molécula contiene los dos grupos funcionales objeto de estudio en esta tesis, $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ y $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$, además del interés de comenzar un trabajo que implique el estudio vibracional, conformacional, estructural y fotoquímico de compuestos de esta familia, se incluye en esta tesis un análisis profundo del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, desconocido hasta el momento, el cual incluye además de la síntesis y purificación, estudios por espectrometría

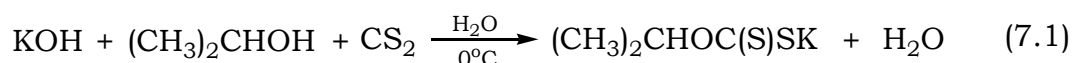
de masas, resonancia magnética nuclear de protones y de carbono trece, infrarrojo y Raman en fase líquida, infrarrojo en matrices de gases inertes, fotoquímica de matrices, ultravioleta y visible, difracción de rayos X a bajas temperaturas y estudios teóricos.

7.2. Síntesis

La síntesis del sulfuro de (metoxicarbonil)(isopropoxitiocarbonilo), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, se llevó a cabo por reacción directa del isopropil xantato de potasio con cloroformiato de metilo, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_3$.

7.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$

Para preparar el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$ se disolvió lentamente y bajo agitación constante 100 milimoles de hidróxido de potasio, KOH, en 800 milimoles de isopropanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, y una mínima cantidad de agua (~1 ml). La solución se colocó en un baño de hielo en equilibrio con agua líquida para lograr una temperatura alrededor de 0° C. Una vez que la solución alcanzó la temperatura del baño, se adicionaron muy lentamente 100 milimoles de CS_2 . A medida que se adiciona el CS_2 se observa la aparición de una coloración amarilla clara, la cual se va intensificando, llegando al punto de saturación de la sal y se observa la formación de una masa densa amarilla clara. El solvente se extrajo en vacío y el sólido se purificó disolviendo el producto en acetona y luego provocando su precipitación por la adición de éter etílico.³ Luego se secó bajo vacío, obteniendo un polvo fino amarillo claro. La ecuación 7.1 describe dicha reacción.



El isopropilxantato de potasio es un polvo fino y denso de color amarillo claro, y olor desagradable, que descompone con la temperatura produciendo sulfuro de carbonilo, OCS, y sulfuro de hidrogeno, H_2S , al

igual que otros xantatos.⁴ Por tal motivo se debe conservar en frascos secos, protegido de la humedad y especialmente a baja temperatura.

7.2.2. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

Para preparar el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$, se suspendieron 100 milimoles de isopropil xantato de potasio en 60 ml de éter etílico. La mezcla se enfrió a ~ 0 °C y con agitación constante se adicionaron lentamente 100 milimoles de cloroformiato de metilo. Se agitó por 5 horas, permitiendo que la mezcla alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se observó un sobrenadante amarillo y un precipitado blanco. La mezcla se filtró y el residuo se lavó 3 veces con éter etílico. Los filtrados se recogieron y se concentraron a sequedad obteniendo un aceite translúcido amarillo.

El producto aceitoso se purificó por destilación fraccionada a presión reducida usando una columna vigreux de 20 cm. El $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ destiló a aproximadamente 78 °C y 0,5 Torr. La impureza más importante se identificó por GC-MS como el $CH_3OC(O)SC(O)OCH_3$, la cual destiló alrededor de los 70 °C y se produce en mayor proporción cuando el cloroformiato se adiciona en exceso. El producto $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ se caracterizó por 1H y ^{13}C RMN, GC-MS, FTIR y FTRaman del líquido, UV-visible y FTIR de matrices.

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

La purificación de la muestra se siguió por cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas. Además de ello, esta técnica facilitó la identificación tanto del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ como de la impureza.

7.3.1. 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	
Relleno:	0,25 μ m	
Volumen de inyección:	1 μ l	
Temperatura del horno:	70 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	120 kPa	
Flujo total:	41,9 ml/min	
Flujo de la Columna:	1,85 ml/min	
Velocidad lineal:	49,9 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	70	3
5	150	1
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	7
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	4,5 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

7.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas

El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas del producto crudo mostró dos picos cromatográficos. El primero, muy pequeño, a un tiempo de retención alrededor de 6,6 minutos y el segundo, de mayor tamaño alrededor de 12,9 minutos. Luego de la destilación se observó la desaparición del primer pico el cual se calculó estar presente al inicio del proceso en aproximadamente un 8%.

El análisis del espectro de masas del pico alrededor de 12,9 minutos, reveló un compuesto con un ión M^+ de 194 u.m.a, el cual se corresponde con el ión molecular del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$. Además, los fragmentos que componen el espectro de masas dan cuenta de la estructura de la molécula. De este modo, el ión más abundante, con m/z igual a 43, corresponde al fragmento $(CH_3)_2CH^+$, el ión con m/z igual a 92, corresponde al fragmento $[OC(S)S]^+$ y el ión con m/z igual a 59 corresponde a los iones $(CH_3)_2CHO^+$ y $CH_3OC(O)^+$. Algunos fragmentos observados corresponden además a iones formados por reordenamiento de hidrógeno. La figura 7.1 muestra el espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ y la tabla 7.1 lista los iones y sus abundancias relativas.

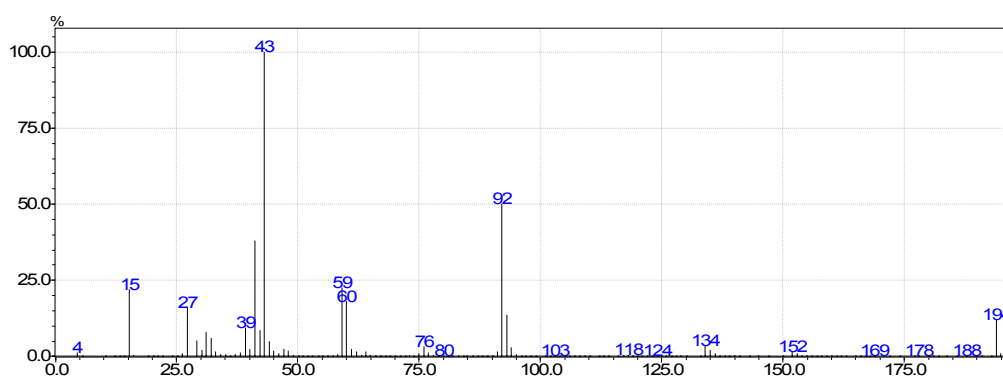


Figura 7.1. Espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

Tabla 7.1. Fragmentos del espectro de masas del
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, intensidad relativa y asignaciones

M/z	Intensidad Relativa %	Asignación
15	22,0	CH_3^+
16	0,3	O^+
26	0,9	
27	16,0	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}^+$
29	5,2	$[\text{CHCO}]^+$
30	2,1	$[\text{CH}_2\text{CO}]^+$
31	8,0	CH_3O^+
32	6,2	S^+
33	1,6	$\text{SH}^+ *$
38	1,23	$[(\text{CHCCH})]^+$
39	9,5	$[(\text{CHCCH}_2)]^+$
40	2,3	$[(\text{CH}_2\text{CCH}_2)]^+$
41	38,2	$[(\text{CH}_3\text{CCH}_2)]^+$
42	8,6	$[(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)]^+$
43	100,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$
44	4,8	$\text{OCO}^+ + \text{CS}^+$
45	1,9	$[\text{OCOH}]^+ *$
47	2,23	
48	1,8	
59	22,7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^+ + [\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})]^+$
60	18,4	OCS^+
61	2,5	$[\text{OCSH}]^+ *$
62	1,7	
64	1,5	
75	1,1	
76	3,2	SCS^+
77	1,3	
91	1,5	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}^+$
92	50,0	$[\text{OC}(\text{S})\text{S}]^+$
93	13,5	$[\text{OC}(\text{SH})\text{S}]^+ *$
94	2,8	
103	0,2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})^+$
134	3,5	
135	2,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}^+ + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SC}(\text{S})^+$



M/z	Intensidad Relativa %	Asignación
136	1,1	$[OC(S)SC(O)O]^+$
152	1,5	$[OC(SH)SC(O)OCH_3]^+ *$
194	11,8	$[(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3]^+$

* Iones producidos por reordenamiento

7.3.3. Análisis de la impureza por GC-MS

El espectro de masas del pico cromatográfico que aparece a un tiempo de retención alrededor de 6,6 minutos se muestra en la figura 7.2. De acuerdo con el espectro de masas el ión molecular de dicha impureza es de 150 u.m.a y los iones más abundantes corresponden a los fragmentos CH_3^+ ($m/z = 15$), $[CH_3OC(O)]^+$ ($m/z = 59$) y $[SC(O)O]^+$ ($m/z = 76$), los cuales están acordes con el compuesto $CH_3OC(O)SC(O)OCH_3$. La tabla 7.2 lista los iones y sus abundancias relativas.

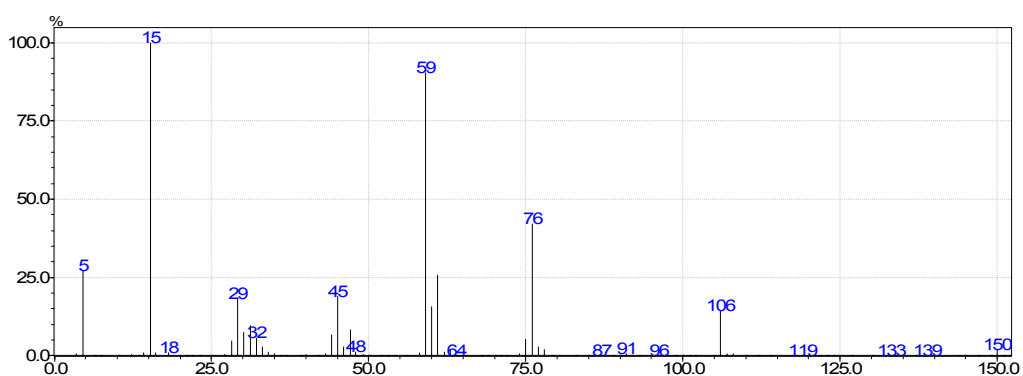


Figura 7.2. Espectro de masas del $CH_3OC(O)SC(O)OCH_3$

Tabla 7.2. Fragmentos del espectro de masas del $CH_3OC(O)SC(O)OCH_3$, intensidad relativa y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
15	100,0	CH_3^+
28	4,8	CO^+
29	18,5	$[CHCO]^+$
30	7,5	$[CH_2CO]^+$

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
31	9,9	[CH ₃ CO] ⁺
32	6,8	S ⁺
33	2,9	SH ⁺ *
44	6,4	OCO ⁺
45	19,1	[COH] ⁺ *
46	2,8	
47	8,5	
59	90,5	[CH ₃ OC(O)] ⁺
60	15,7	OCS ⁺
61	25,8	[OCSH] ⁺ *
75	5,2	
76	42,0	[SC(O)O] ⁺
77	2,9	
106	14,3	
150	1,7	[CH ₃ OC(O)SC(O)OCH ₃] ⁺

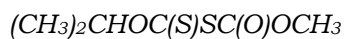
* Iones producidos por reordenamiento

7.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Se midieron los espectros de resonancia magnética de protones y de carbono 13, los resultados se detallan a continuación.

7.4.1. ¹H RMN

El espectro de RMN de protones del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ se midió usando CDCl₃ como solvente el cual muestra tres señales compatibles con el compuesto. De este modo se atribuye el doblete con desplazamiento de 1,46 ppm con integración para 6 hidrógenos, a los hidrógenos de los metilos del grupo isopropilo, [(CH₃)₂], el singlete con desplazamiento de 3,86 ppm el cual integra para 3 hidrógenos corresponde a los hidrógenos del grupo metoxilo (O-CH₃) y el multiplete con desplazamiento de 5,75 ppm que integra para 1 hidrógeno



corresponde al hidrógeno del CH del grupo isopropilo. La figura 7.3 muestra el espectro de 1H RMN.

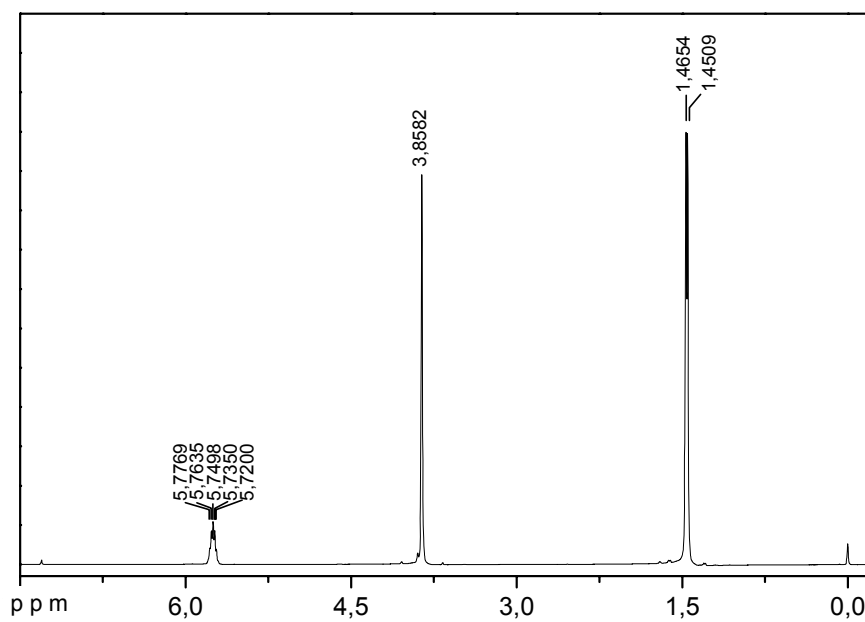


Figura 7.3. Espectro de 1H RMN del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

7.4.2. ^{13}C RMN

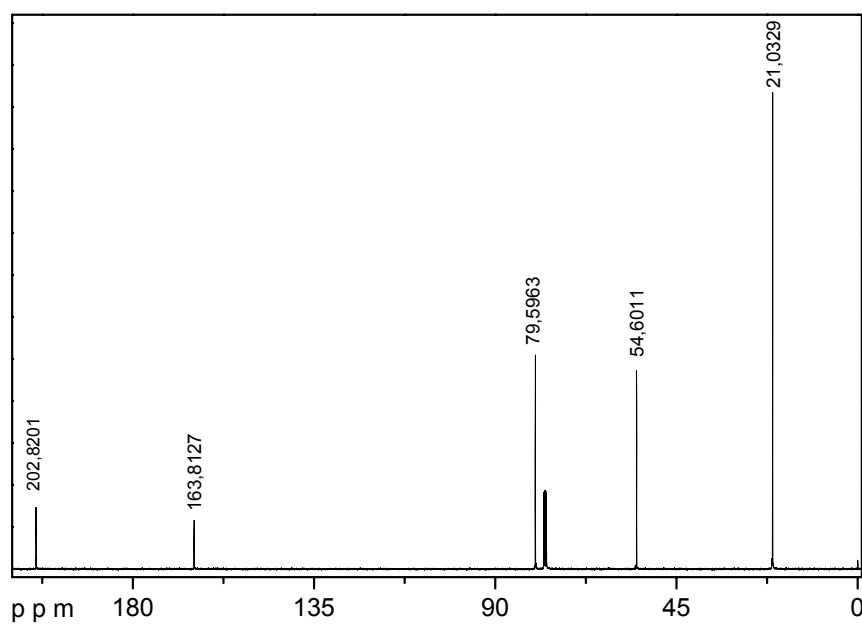


Figura 7.4. Espectro de ^{13}C RMN del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

El espectro de carbono trece del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$ en CDCl_3 mostró 5 señales que coinciden con las esperadas para el compuesto. Los picos característicos para los carbonos de los grupos C=O y C=S alrededor de 164 y 203 ppm respectivamente, además de las señales de los carbonos de los grupos CH , O-CH_3 y $(\text{CH}_3)_2$ alrededor de 80, 55 y 21 ppm respectivamente. La figura 7.4 ilustra el espectro de ^{13}C RMN.

7.5. *Química computacional*

Debido al tamaño de la molécula, se utilizó el programa Spartan'02 para encontrar las conformaciones más estables, usando la aproximación HF/6-31+G*. Los mínimos de energía encontrados se optimizaron con el programa Gaussian 03, usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. De este modo se determinaron los mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global, los mínimos locales y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Se realizaron también algunos barridos de energía potencial variando un ángulo de torsión determinado, con el fin de determinar la variación de energía potencial al pasar del conformero más estable a los dos conformeros de mínima energía siguientes.

Se calcularon los espectros vibracionales teóricos de cada estructura, así como también los parámetros geométricos, determinándose de este modo las distancias y los ángulos de enlace. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además de ello, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables que pueden ser observadas a temperatura ambiente.

7.5.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

Usando el programa spartan '02 se encontraron 6 conformaciones posibles, los cuales se optimizaron con el programa Gaussian 03. Se encontró que los ángulos de torsión en cada conformero se distorsionan alejándose, unos más que otros, de lo que se esperaría para este tipo de moléculas, es decir que adopten la forma *syn* o *anti*. Se evaluaron las energías predichas para cada conformación y se eligieron las tres estructuras encontradas como más estables, con el fin de realizar un análisis más profundo sobre ellas, ya que son las que pueden llegar a observarse experimentalmente. El mínimo global calculado corresponde a una estructura cuyos ángulos de torsión C(5)O(11)C(12)S(14), S(14)C(12)S(13)C(15), C(12)S(13)C(15)O(16) y O(16)C(15)O(17)C(18) adoptan valores alrededor de 6, 159, -17 y -3 grados respectivamente. Esta estructura es llamada conformación (I) en el texto para efectos de identificación. En orden creciente de energía las conformaciones (II) y (III) cuyos ángulos de torsión (en el orden anteriormente mencionados) son predichos alrededor de -3, 162, 162 y -2 grados y 3, 30, 20 y 2 respectivamente.

Se realizaron barridos de energía potencial, utilizando el programa Gaussian 03 con la aproximación HF/6-31+G*, con el fin de encontrar el camino más probable que comunica un conformero con otro, encontrándose que la barrera de energía entre la conformación más estable (I) y el conformero (II), es de 2,8 kcal/mol, mientras que la barrera de energía entre el conformero (I) y el conformero (III) es mayor a 3 kcal/mol. Además, las diferencias de energía entre estos conformeros se predicen aproximadamente de 1,5 y 2,5 kcal/mol respectivamente con dicha aproximación. En la figura 7.5 se muestran los gráficos de energía potencial versus el ángulo de torsión realizados con la aproximación HF/6-31+G*. El gráfico (a) muestra que el barrido de energía potencial se realiza partiendo de la estructura llamada *syn-anti-syn-syn*, donde los ángulos de torsión C(5)-O(11)-C(12)=S(14), S(14)=C(12)-S(13)-C(15), C(12)-S(13)-C(15)=O(16) y O(16)=C(15)-O(17)-C(18) están alrededor de 0, 180, 0 y 0 grados respectivamente, y se varía cada 30 grados el ángulo de

torsión C(12)-S(13)-C(15)=O(16). En el gráfico (b) se grafica la variación del ángulo de torsión S(14)=C(12)-S(13)-C(15) cada 30 grados, partiendo de una estructura del tipo *syn-syn-syn-syn*.

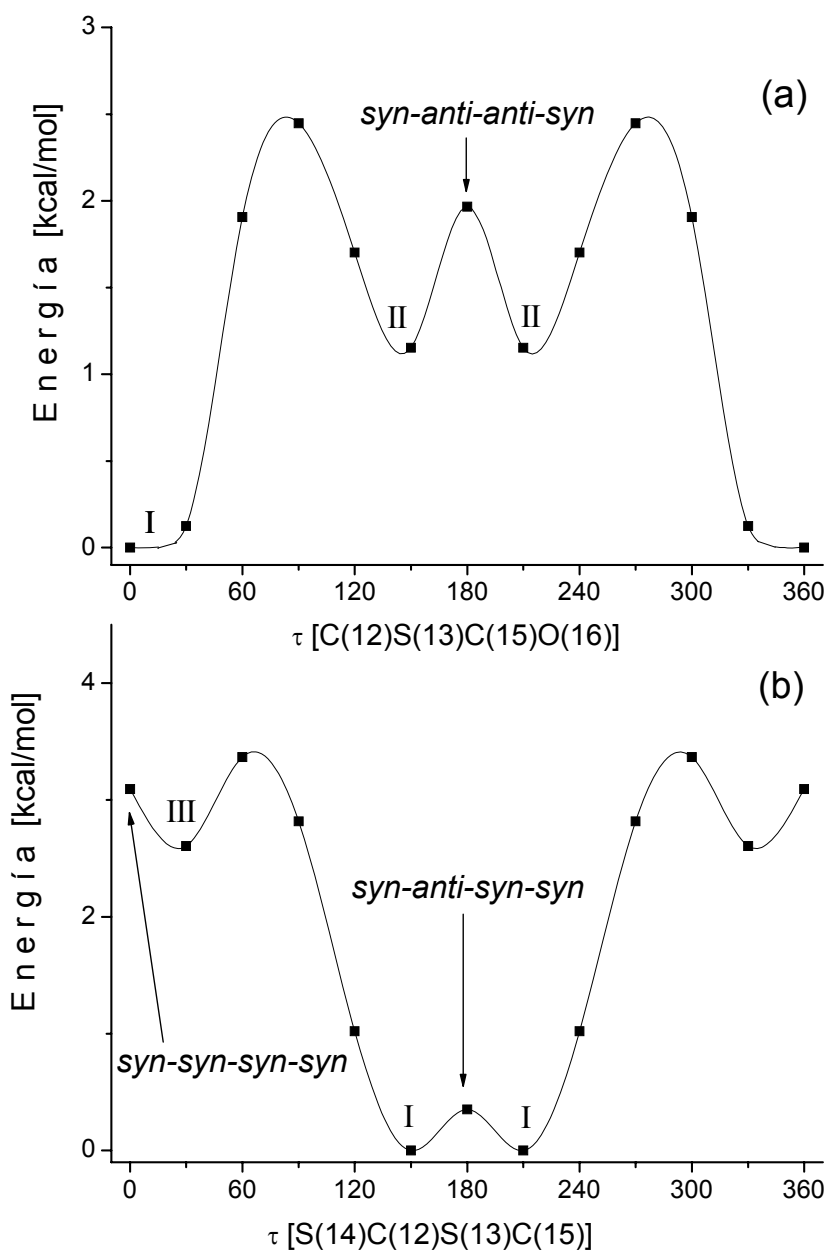


Figura 7.5. Energía relativa (kcal/mol) versus el ángulo de torsión (τ) calculado por el método HF/6-31+G* (a) ángulo C-S-C-O, partiendo de la estructura *syn-anti-anti-syn* (b) ángulo O-C-S-C, partiendo de la estructura *syn-anti-syn-syn*, para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$

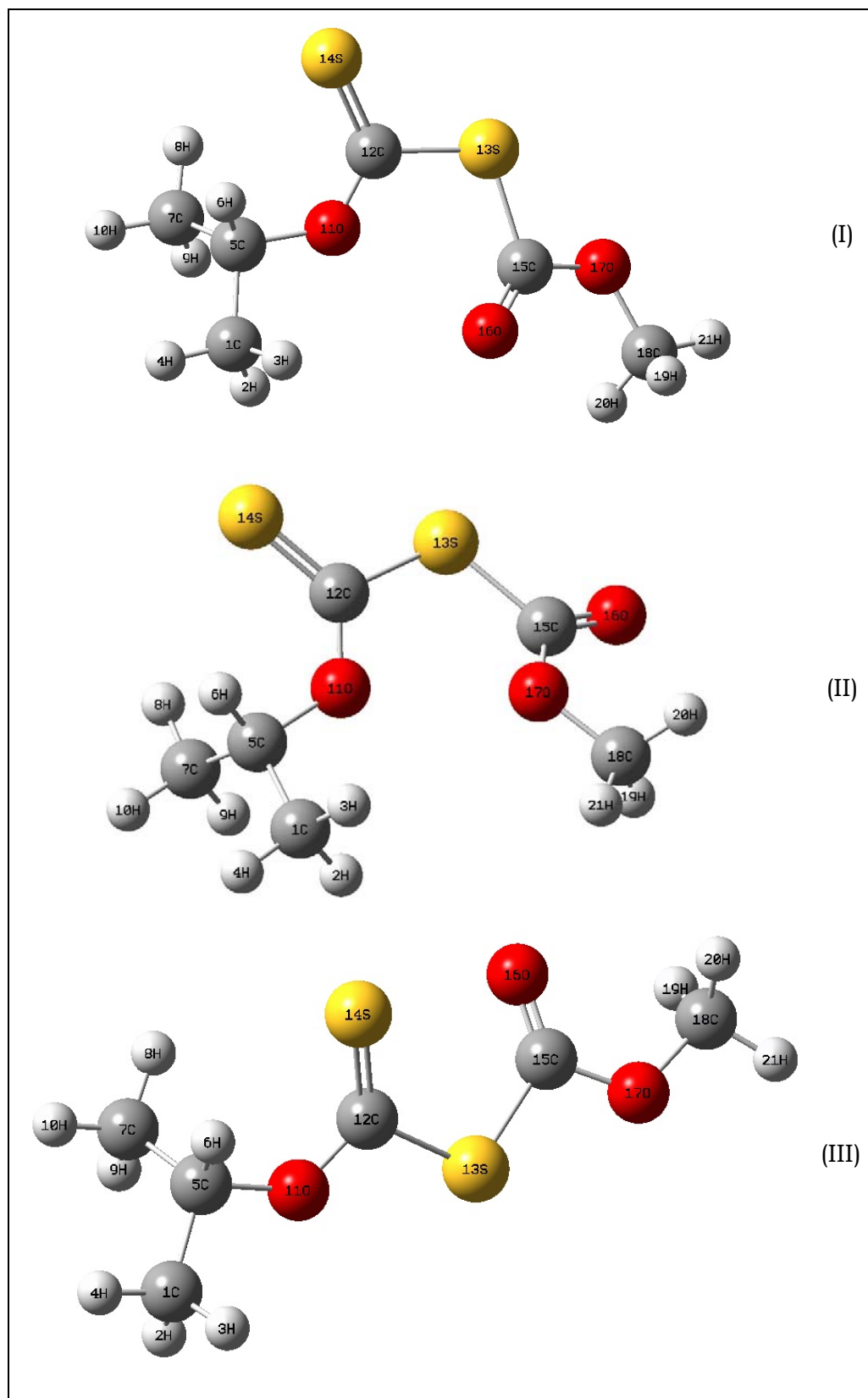


Figura 7.6. Estructuras estables del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ calculadas por el modelo B3LYP/6-31+G*

En la tabla 7.3 se listan los ángulos de torsión de las estructuras optimizadas y la figura 7.6 ilustra las tres conformaciones más estables optimizadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G*. Como se observa en las figuras que ilustran cada conformación, debido a las distorsiones en algunos de los ángulos, cada molécula presenta una imagen especular, la cual posee la misma energía.

Tabla 7.3. Ángulos de torsión de las estructuras optimizadas para las seis estructuras halladas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y energías relativas para cada conformación

	I		II		III	
	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a
$\tau_{[\text{C}(5)\text{O}(11)\text{C}(12)\text{S}(14)]}$	-5,8	-6,6	-2,5	-3,3	3,0	1,6
$\tau_{[\text{S}(14)\text{C}(12)\text{S}(13)\text{C}(15)]}$	158,8	156,1	162,1	157,1	29,5	29,6
$\tau_{[\text{C}(12)\text{S}(13)\text{C}(15)\text{O}(16)]}$	-17,1	-17,2	162,1	155,0	19,7	22,6
$\tau_{[\text{O}(16)\text{C}(15)\text{O}(17)\text{C}(18)]}$	-2,6	-2,1	-1,8	-2,4	2,4	1,6
ΔE (kcal/mol)	0,00	0,00	1,58	1,41	1,68	2,56
	IV		V		VI	
	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a
$\tau_{[\text{C}(5)\text{O}(11)\text{C}(12)\text{S}(14)]}$	-3,3	1,7	-8,1	-9,2	-160,1	-148,3
$\tau_{[\text{S}(14)\text{C}(12)\text{S}(13)\text{C}(15)]}$	-25,0	-17,8	150,1	147,4	41,5	55,7
$\tau_{[\text{C}(12)\text{S}(13)\text{C}(15)\text{O}(16)]}$	152,6	130,4	-14,9	-18,8	22,4	19,8
$\tau_{[\text{O}(16)\text{C}(15)\text{O}(17)\text{C}(18)]}$	-6,2	-8,6	178,4	177,4	1,7	0,5
ΔE (kcal/mol)	2,52	2,58	6,16	8,34	8,10	10,17

^aEn combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*

7.5.2. Determinación de los parámetros geométricos

Para las tres estructuras más estables encontradas por medio de los cálculos computacionales, se calcularon los parámetros geométricos empleando la aproximación B3LYP con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Las diferencias de energía mostraron que la estructura III difícilmente puede observarse a temperatura ambiente, sin embargo, esta puede evidenciarse en el espectro de matrices. Por tanto en la tablas 7.4 se comparan los parámetros geométricos optimizados con el modelo B3LYP/6-31+G* de las tres estructuras más estables, I, II y III. La figura 7.7 identifica cada uno de los átomos de las tres conformaciones más estables.

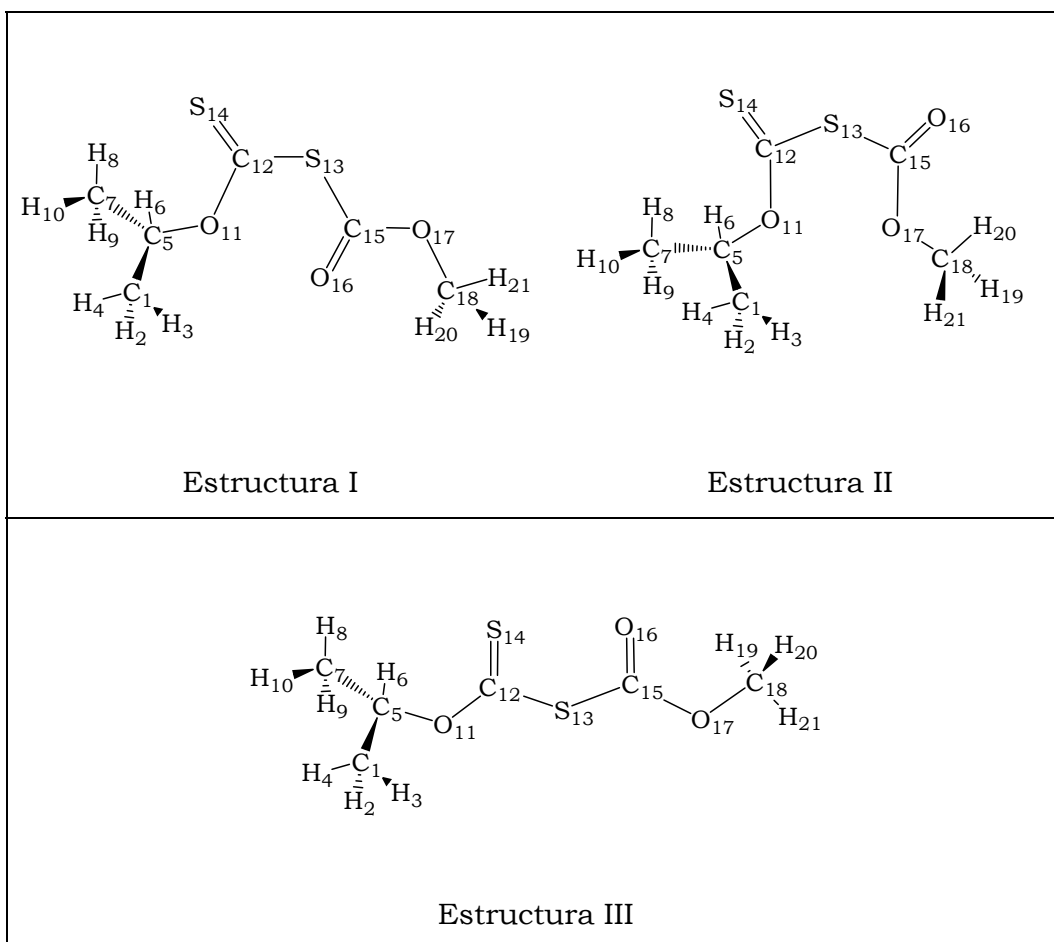


Figura 7.7. Identificación de cada átomo en las estructuras I, II y III del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

Tabla 7.4. Parámetros geométricos de las estructura I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros geométricos	B3LYP/6-31+G*		
	I	II	III
r [H(2)-C(1)]	1,0953	1,0957	1,0957
r [(H(3)-C(1)]	1,0941	1,0946	1,0948
r [H(4)-C(1)]	1,0962	1,0960	1,0960
r [C(1)-C(5)]	1,5210	1,5211	1,5217
r [C(5)-H(6)]	1,0933	1,0930	1,0935
r [C(5)-C(7)]	1,5230	1,5230	1,5236
r [C(7)-H(8)]	1,0938	1,0938	1,0936
r [C(7)-H(9)]	1,0958	1,0958	1,0959
r [C(7)-H(10)]	1,0964	1,0964	1,0964
r [C(5)-O(11)]	1,4747	1,4743	1,4715
r [O(11)-C(12)]	1,3161	1,3197	1,3346
r [C(12)-S(13)]	1,7928	1,7933	1,8078
r [C(12)=S(14)]	1,6500	1,6500	1,6364
r [S(13)-C(15)]	1,8200	1,8157	1,8130
r [C(15)=O(16)]	1,2038	1,2091	1,2017
r [C(15)-O(17)]	1,3453	1,3337	1,3453
r [O(17)-C(18)]	1,4465	1,4480	1,4462
r [C(18)-H(19)]	1,0928	1,0925	1,0929
r [C(18)-H(20)]	1,0926	1,0926	1,0925
r [C(18)-H(21)]	1,0896	1,0896	1,0896
α [H(2)-C(1)-H(3)]	108,3	108,6	108,6

Parámetros geométricos	B3LYP/6-31+G*		
	I	II	III
α [H(2)-C(1)-H(4)]	108,5	108,3	108,4
α [H(3)-C(1)-H(4)]	108,6	108,4	108,3
α [H(2)-C(1)-C(5)]	111,0	111,0	111,0
α [H(3)-C(1)-C(5)]	111,0	111,0	111,0
α [H(4)-C(1)-C(5)]	109,4	109,4	109,5
α [C(1)-C(5)-H(6)]	111,1	111,0	111,1
α [C(1)-C(5)-C(7)]	114,2	114,1	113,9
α [C(7)-C(5)-H(6)]	110,5	110,4	110,4
α [C(1)-C(5)-O(11)]	105,4	105,6	105,5
α [H(6)-C(5)-O(11)]	106,8	106,9	106,9
α [C(7)-C(5)-O(11)]	108,4	108,4	108,7
α [H(8)-C(7)-C(5)]	111,1	111,0	111,0
α [H(9)-C(7)-C(5)]	110,7	110,7	110,7
α [H(10)-C(7)-C(5)]	109,4	109,5	109,5
α [H(8)-C(7)-H(9)]	109,1	109,0	109,0
α [H(8)-C(7)-H(10)]	108,1	108,1	108,2
α [H(9)-C(7)-H(10)]	108,4	108,4	108,4
α [C(5)-O(11)-C(12)]	121,6	121,2	121,4
α [O(11)-C(12)-S(13)]	113,1	113,7	103,9
α [O(11)-C(12)=S(14)]	129,0	128,8	128,2
α [S(14)=C(12)-S(13)]	117,8	117,3	127,8
α [C(12)-S(13)-C(15)]	105,6	110,5	104,2
α [S(13)-C(15)=O(16)]	128,4	118,6	128,4
α [S(13)-C(15)-O(17)]	105,7	115,2	105,5

Parámetros geométricos	B3LYP/6-31+G*		
	I	II	III
α [O(16)=C(15)-O(17)]	125,8	126,0	126,0
α [C(15)-O(17)-C(18)]	115,7	115,2	115,5
α [O(17)-C(18)-H(19)]	110,0	110,2	110,2
α [O(17)-C(18)-H(20)]	110,1	110,1	110,1
α [O(17)-C(18)-H(21)]	105,0	104,9	105,0
α [H(19)-C(18)-H(20)]	109,8	109,8	109,8
α [H(19)-C(18)-H(21)]	110,9	111,0	110,9
α [H(20)-C(18)-H(21)]	110,9	110,9	110,9
τ [H(2)-C(1)-C(5)-O(11)]	-61,8	-61,2	-61,3
τ [C(1)-C(5)-O(11)-C(12)]	-145,0	-146,1	-147,7
τ [H(8)-C(7)-C(5)-O(11)]	-61,3	-61,1	-61,1
τ [C(7)-C(5)-O(11)-C(12)]	92,4	91,3	89,8
τ [C(5)-O(11)-C(12)-S(13)]	178,3	-177,9	172,9
τ [H(6)-C(5)-O(11)-C(12)]	-26,7	-27,7	-29,4
τ [O(11)-C(12)-S(13)-C(15)]	-24,8	-22,0	154,6
τ [C(12)-S(13)-C(15)-O(17)]	166,3	-22,3	163,9
τ [S(13)-C(15)-O(17)-C(18)]	174,1	-177,1	174,2
τ [C(15)-O(17)-C(18)-H(19)]	-59,3	-59,3	-59,9

7.5.3. Determinación del espectro vibracional

Se calculó el espectro vibracional para las conformaciones encontradas con el fin de determinar si las estructuras halladas corresponden a mínimos de energía. El cálculo de frecuencias confirmó

que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se hallaron frecuencias imaginarias.

Teniendo en cuenta la diferencia de energía calculada entre cada uno de los conformeros (tabla 7.3), en este capítulo se tendrán en cuenta las tres conformaciones más estable, ya que como es sabido la técnica de matrices en combinación con la fotoquímica de matrices es una herramienta importante para el estudio conformacional y es probable que puedan observarse por lo menos las absorciones IR más intensas correspondientes al segundo y tercer conformero.

Para las tres conformaciones más estables, el análisis vibracional se llevó a cabo utilizando los métodos HF y B3LYP 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 números de ondas obtenidos por dicho método. Los cálculos teóricos realizados, sirvieron para apoyar la asignación de cada banda, teniendo en cuenta además de que se trata de una especie no conocida hasta el momento. En las tablas 7.5, 7.6 y 7.7 se presentan los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones teóricas para las conformaciones I, II y III respectivamente, así como las asignaciones teóricas correspondientes para cada absorción.

Tabla 7.5. Números de ondas calculados y asignaciones para la estructura I del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
3030,4	(3)	(35)	3193,4	(2)	(35)	v _{as} (CH ₃)
3010,5	(3)	(18)	3161,0	(3)	(19)	v _{as} (CH ₃)
2990,8	(3)	(9)	3142,0	(4)	(17)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2970,0	(2)	(13)	3139,9	(2)	(11)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2967,4	(3)	(25)	3129,2	(7)	(45)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
2951,1	(5)	(41)	3118,6	(<1)	(5)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2945,2	(1)	(13)	3100,5	(<1)	(20)	v(C-H)
2933,8	(6)	(51)	3080,8	(7)	(57)	v _s (CH ₃)
2896,8	(4)	(100)	3059,2	(4)	(100)	v _s en fase (CH ₃) grupo isopropilo
2890,5	(2)	(3)	3053,5	(3)	(9)	v _s fuera de fase (CH ₃) grupo isopropilo
1788,8	(57)	(2)	1800,6	(53)	(2)	v(C=O)
1482,0	(1)	(<1)	1529,8	(2)	(<1)	δ(CH ₃) grupo isopropilo
1477,2	(2)	(3)	1516,1	(1)	(5)	δ(CH ₃) grupo isopropilo
1472,8	(1)	(6)	1514,3	(3)	(3)	δ(CH ₃)
1470,3	(<1)	(6)	1507,9	(1)	(5)	δ(CH ₃) grupo isopropilo
1461,2	(<1)	(5)	1506,0	(2)	(5)	δ(CH ₃)
1459,4	(<1)	(2)	1502,4	(1)	(1)	δ(CH ₃) grupo isopropilo
1458,6	(2)	(1)	1480,8	(2)	(1)	δ(CH ₃) wagging
1417,9	(2)	(2)	1442,6	(2)	(<1)	δ en fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1406,9	(3)	(<1)	1426,2	(4)	(<1)	δ fuera de fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1377,5	(11)	(2)	1393,6	(5)	(4)	δ(H-C-O)
1351,4	(<1)	(1)	1376,7	(2)	(2)	δ(H-C-CH ₃)
1300,8	(100)	(5)	1311,3	(86)	(2)	v(O-C)
1229,0	(88)	(2)	1217,1	(22)	(1)	δ(O-CH ₃)
1187,1	(22)	(2)	1213,2	(1)	(1)	δ(CH ₃ -C)
1183,7	(8)	(1)	1176,4	(<1)	(1)	δ(O-CH ₃)
1162,1	(1)	(1)	1171,5	(80)	(1)	v _{as} (C-O-CH ₃)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
1133,6	(7)	(1)	1166,3	(18)	(1)	ν_{as} (C-C-C)
1113,6	(40)	(2)	1124,6	(39)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1028,5	(77)	(6)	1026,1	(100)	(11)	ν (C=S)
970,2	(1)	(4)	968,1	(4)	(4)	ν_s (C-O-CH ₃)
927,8	(<1)	(2)	958,0	(1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
922,6	(<1)	(<1)	949,0	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
895,5	(6)	(<1)	911,1	(4)	(3)	ν_s (C-C-C)
819,9	(6)	(3)	820,4	(4)	(2)	ν (S-C)
792,0	(4)	(4)	803,4	(8)	(8)	ν (HC-O)
689,4	(3)	(4)	699,2	(1)	(2)	ν (C-S)
671,9	(1)	(1)	667,5	(3)	(<1)	δ_{oop}^c (C=O)
574,5	(1)	(2)	567,1	(<1)	(1)	δ_{oop}^c (C=S)
500,9	(<1)	(1)	495,8	(<1)	(1)	δ (S-C=O)
460,1	(<1)	(1)	463,1	(1)	(2)	δ (CH ₃ -C-O)
446,0	(1)	(2)	458,6	(2)	(1)	δ (C-C-C)
380,0	(1)	(<1)	388,7	(1)	(3)	δ (CH ₃ -C-O)
354,5	(1)	(<1)	363,7	(<1)	(<1)	δ (S-C-O)
313,8	(2)	(1)	319,2	(2)	(1)	δ (C-O-CH ₃)
256,3	(1)	(2)	257,1	(1)	(2)	δ (C-S-C)
237,1	(<1)	(1)	238,6	(<1)	(1)	δ (S=C-S)
225,0	(1)	(<1)	228,6	(2)	(<1)	δ (O-C-S)
208,4	(<1)	(<1)	207,7	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
174,1	(1)	(<1)	178,6	(1)	(1)	δ (C-O-C)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
159,8	(<1)	(<1)	153,5	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
127,4	(<1)	(<1)	128,5	(<1)	(<1)	τ (S-C-O-C)
121,6	(<1)	(<1)	118,6	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
64,8	(<1)	(<1)	66,6	(<1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
60,5	(<1)	(<1)	63,0	(<1)	(<1)	τ (H-C-O-C)
41,0	(<1)	(<1)	42,1	(<1)	(<1)	τ (C-S-C-O)
26,2	(<1)	(<1)	27,3	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-C)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 7.6. Números de ondas calculados y asignaciones para la estructura II del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
3027,4	(2)	(22)	3193,2	(1)	(19)	v _{as} (CH ₃)
3010,6	(2)	(20)	3163,2	(2)	(21)	v _{as} (CH ₃)
3000,8	(3)	(9)	3141,5	(2)	(13)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2995,7	(<1)	(3)	3134,7	(4)	(14)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2957,1	(3)	(44)	3128,8	(6)	(46)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2948,8	(4)	(43)	3118,9	(<1)	(4)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2946,3	(2)	(15)	3102,4	(<1)	(19)	v (C-H)
2933,6	(4)	(46)	3082,4	(5)	(49)	v _s (CH ₃)
2897,9	(2)	(100)	3058,0	(3)	(100)	v _s en fase (CH ₃) grupo isopropilo
2893,1	(2)	(4)	3053,5	(2)	(1)	v _s fuera de fase (CH ₃) grupo isopropilo
1767,7	(57)	(2)	1778,2	(65)	(5)	v (C=O)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
1489,5	(2)	(2)	1532,7	(2)	(<1)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1477,0	(1)	(3)	1517,7	(1)	(5)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1471,8	(1)	(4)	1514,0	(2)	(4)	δ (CH ₃)
1471,2	(<1)	(2)	1509,3	(<1)	(5)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1470,4	(<1)	(2)	1505,6	(1)	(4)	δ (CH ₃)
1460,9	(<1)	(6)	1504,1	(1)	(1)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1459,0	(2)	(2)	1480,5	(3)	(1)	δ (CH ₃) wagging
1420,7	(16)	(5)	1442,5	(2)	(<1)	δ _{en fase} (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1415,9	(4)	(<1)	1426,9	(3)	(<1)	δ _{fuera de fase} (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1404,8	(2)	(<1)	1391,1	(6)	(3)	δ (H-C-O)
1359,6	(<1)	(2)	1378,0	(2)	(2)	δ (H-C-CH ₃)
1276,8	(100)	(2)	1308,5	(100)	(2)	ν(O-C)
1228,4	(18)	(1)	1223,8	(22)	(1)	δ (O-CH ₃)
1189,9	(6)	(2)	1214,0	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1180,9	(7)	(3)	1190,3	(36)	(1)	ν _{as} (C-O-CH ₃)
1161,0	(<1)	(1)	1175,3	(<1)	(1)	δ (O-CH ₃)
1132,1	(1)	(1)	1167,7	(3)	(1)	ν _{as} (C-C-C)
1129,6	(14)	(1)	1123,1	(23)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1035,7	(52)	(4)	1023,3	(68)	(9)	ν(C=S)
981,7	(5)	(5)	979,1	(2)	(4)	ν _s (C-O-CH ₃)
925,3	(<1)	(2)	958,5	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
920,2	(<1)	(<1)	949,5	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
884,3	(4)	(3)	911,2	(3)	(2)	ν _s (C-C-C)
820,7	(7)	(4)	821,4	(9)	(4)	ν (S-C)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
765,9	(2)	(2)	805,8	(4)	(5)	v (HC-O)
691,6	(3)	(<1)	700,2	(1)	(2)	v (C-S)
648,2	(<1)	(6)	672,4	(2)	(<1)	δ_{oop}^b (C=O)
567,2	(1)	(1)	561,8	(<1)	(1)	δ_{oop}^b (C=S)
518,5	(1)	(2)	475,1	(<1)	(2)	δ (S-C-O)
465,9	(<1)	(2)	466,5	(1)	(1)	δ (S-C=O)
408,5	(<1)	(1)	456,0	(<1)	(2)	δ (C-C-C)
392,4	(1)	(<1)	396,4	(<1)	(2)	δ (CH ₃ -C-O)
356,9	(1)	(<1)	361,7	(1)	(1)	δ (CH ₃ -C-O)
296,6	(1)	(<1)	317,5	(1)	(<1)	δ (C-O-CH ₃)
269,6	(<1)	(2)	273,7	(1)	(4)	δ (C-S-C)
221,9	(<1)	(<1)	252,9	(<1)	(1)	δ (S=C-S)
217,9	(<1)	(<1)	220,9	(1)	(<1)	δ (O-C-S)
214,9	(<1)	(<1)	219,3	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
188,0	(1)	(<1)	185,0	(1)	(1)	δ (C-O-C)
162,4	(<1)	(<1)	155,0	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
136,4	(<1)	(<1)	130,8	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
114,0	(<1)	(<1)	114,9	(<1)	(<1)	τ (S-C-O-C)
77,9	(<1)	(<1)	66,8	(<1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
50,0	(<1)	(<1)	65,5	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-C)
37,7	(<1)	(<1)	45,1	(<1)	(<1)	τ (H-C-O-C)
29,6	(<1)	(<1)	26,8	(<1)	(<1)	τ (C-S-C-O)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 7.7. Números de ondas calculados y asignaciones para la estructura III del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
3029,9	(3)	(32)	3193,0	(2)	(29)	v _{as} (CH ₃)
3010,8	(3)	(17)	3161,3	(2)	(16)	v _{as} (CH ₃)
2989,5	(3)	(9)	3142,7	(2)	(12)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2971,5	(3)	(15)	3133,3	(4)	(16)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2957,0	(4)	(25)	3127,6	(5)	(45)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2950,3	(5)	(14)	3118,4	(<1)	(4)	v _{as} (CH ₃) grupo isopropilo
2944,8	(1)	(11)	3097,4	(<1)	(17)	v (C-H)
2933,7	(6)	(47)	3080,9	(6)	(47)	v _s (CH ₃)
2895,6	(4)	(100)	3057,7	(4)	(100)	v _s en fase (CH ₃) grupo isopropilo
2889,8	(3)	(1)	3053,0	(2)	(2)	v _s fuera de fase (CH ₃) grupo isopropilo
1802,7	(47)	(1)	1816,8	(36)	(1)	v (C=O)
1482,9	(1)	(<1)	1532,0	(2)	(<1)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1477,4	(2)	(3)	1506,0	(2)	(4)	δ (CH ₃)
1472,6	(1)	(5)	1514,7	(2)	(2)	δ (CH ₃)
1470,9	(1)	(6)	1509,2	(<1)	(5)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1462,6	(<1)	(5)	1517,5	(1)	(5)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1460,2	(<1)	(1)	1504,3	(<1)	(<1)	δ (CH ₃) grupo isopropilo
1458,9	(1)	(1)	1481,4	(1)	(1)	δ (CH ₃) wagging
1416,6	(2)	(<1)	1441,7	(2)	(<1)	δ en fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1406,8	(2)	(<1)	1425,4	(3)	(1)	δ fuera de fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo
1366,4	(2)	(3)	1385,2	(1)	(3)	δ (H-C-O)
1351,8	(<1)	(2)	1373,5	(<1)	(4)	δ (H-C-CH ₃)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
1261,7	(100)	(4)	1276,7	(74)	(1)	v(O-C)
1228,1	(98)	(2)	1174,5	(65)	(1)	v _{as} (C-O-CH ₃)
1187,4	(23)	(4)	1218,6	(21)	(1)	δ (O-CH ₃)
1181,7	(5)	(1)	1211,2	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1162,5	(1)	(1)	1177,2	(<1)	(1)	δ (O-CH ₃)
1133,8	(10)	(2)	1166,6	(6)	(1)	v _{as} (C-C-C)
1114,2	(71)	(1)	1124,7	(43)	(2)	δ (CH ₃ -C)
1049,3	(59)	(3)	1034,2	(100)	(2)	v(C=S)
971,1	(1)	(4)	971,9	(3)	(4)	v _s (C-O-CH ₃)
927,9	(<1)	(2)	958,4	(1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
922,0	(<1)	(1)	946,7	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
893,6	(2)	(3)	909,1	(1)	(2)	v (HC-O)
820,0	(9)	(5)	819,4	(11)	(4)	v (S-C)
786,0	(1)	(3)	796,0	(1)	(3)	v _s (C-C-C)
687,6	(2)	(<1)	672,8	(2)	(<1)	δ _{oop} ^b (C=O)
662,6	(1)	(3)	681,1	(1)	(2)	v (C-S)
575,9	(1)	(1)	572,1	(<1)	(1)	δ _{oop} ^b (C=S)
502,9	(<1)	(2)	497,7	(1)	(2)	δ (S-C=O)
471,4	(4)	(2)	479,2	(4)	(1)	δ (S-C-O)
446,7	(<1)	(1)	459,7	(1)	(1)	δ (C-C-C)
378,3	(<1)	(1)	387,4	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C-O)
359,5	(<1)	(<1)	369,9	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C-O)
322,7	(3)	(2)	328,3	(2)	(2)	δ (C-O-CH ₃)
249,1	(<1)	(<1)	255,7	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
231,9	(1)	(1)	236,8	(<1)	(<1)	δ (S=C-S)
229,7	(1)	(1)	235,5	(1)	(2)	δ (O-C-S)
210,2	(<1)	(<1)	216,3	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
169,8	(1)	(<1)	174,2	(<1)	(1)	δ (C-O-C)
160,0	(<1)	(<1)	156,4	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
131,3	(<1)	(<1)	132,5	(<1)	(<1)	τ (S-C-O-C)
112,0	(<1)	(<1)	114,2	(<1)	(<1)	δ (C-S-C)
86,8	(<1)	(<1)	88,3	(<1)	(<1)	τ (H-C-O-C)
55,1	(<1)	(<1)	60,1	(<1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
36,4	(<1)	(<1)	40,7	(<1)	(<1)	τ (C-S-C-O)
25,9	(<1)	(<1)	28,8	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-C)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

7.5.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ a 25 °C

La determinación del equilibrio conformacional entre dos o más 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 o más conformaciones se utiliza la ecuación 5.3.

En la tabla 7.8 se presentan las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los

tres conformeros, calculados con los métodos HF y B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G*. Todos los conformeros presentan una degeneración igual a 2.

La optimización de los tres mínimos de energía encontrados como más estables con la aproximación B3LYP/6-31+G* predice una diferencia de energía de 1,58 y 1,68 kcal/mol respectivamente para las estructuras II y III, mientras que la aproximación HF/6-31+G* predice una diferencia de 1,41 y 2,56 kcal/mol respectivamente.

Tabla 7.8. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para las estructuras I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y poblaciones porcentuales calculados^a

Método	Estructura	I	II	III
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,41	2,56
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,43	2,58
	% calculado a 25 °C	90,7	8,1	1,2
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,58	1,68
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,71	1,87
	% calculado a 25 °C	91,1	5,1	3,8

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

Los diferentes cálculos computacionales realizados predicen que el conformero *syn-anti-anti-syn*, (II), podría estar presente a 25 °C en una proporción calculada de 8,1% (HF) y 5,1% (B3LYP), mientras que el conformero *syn-syn-syn-syn* (III) podría estar presente con una proporción de 1,2 y 3,8% según la predicción de las aproximaciones HF y B3LYP respectivamente. Debido a la baja proporción, se podría observar más fácilmente en el espectro de matrices, al menos las bandas más intensas de los conformeros menos estables, 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 de al menos uno de los conformeros menos estables.

7.6. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$, se midieron los espectros, FTIR y FTRaman del líquido y FTIR de matrices. El espectro del líquido se midió a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr para la región de 4000 a 400 cm^{-1} y CsI para la región de 600 a 180 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 barridos. 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 °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, por tratarse de una molécula nueva 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 $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ puede ser observado en tres conformaciones estables. En los espectros vibracionales en fase líquida se observó una banda carbonílica extra que puede ser relacionada con el segundo confórmero. El tercer confórmero no se observa en fase líquida, sin embargo en el estudio de matrices en combinación con la fotoquímica de matrices pueden hacerse evidentes las absorciones correspondientes a esta conformación.

Las figuras 7.8, 7.9, 7.10 y 7.11 muestran los espectros FTIR y FTRaman en fase líquida en diferentes regiones del espectro, así como los espectros en matrices de argón y nitrógeno en comparación con los espectros calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En la tabla

7.9 se listan los números de ondas obtenidos experimentalmente por espectroscopía FTIR y FTRaman en fase líquida, así como los obtenidos por FTIR de matrices de Ar y N₂, y las asignaciones correspondientes en comparación con los números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

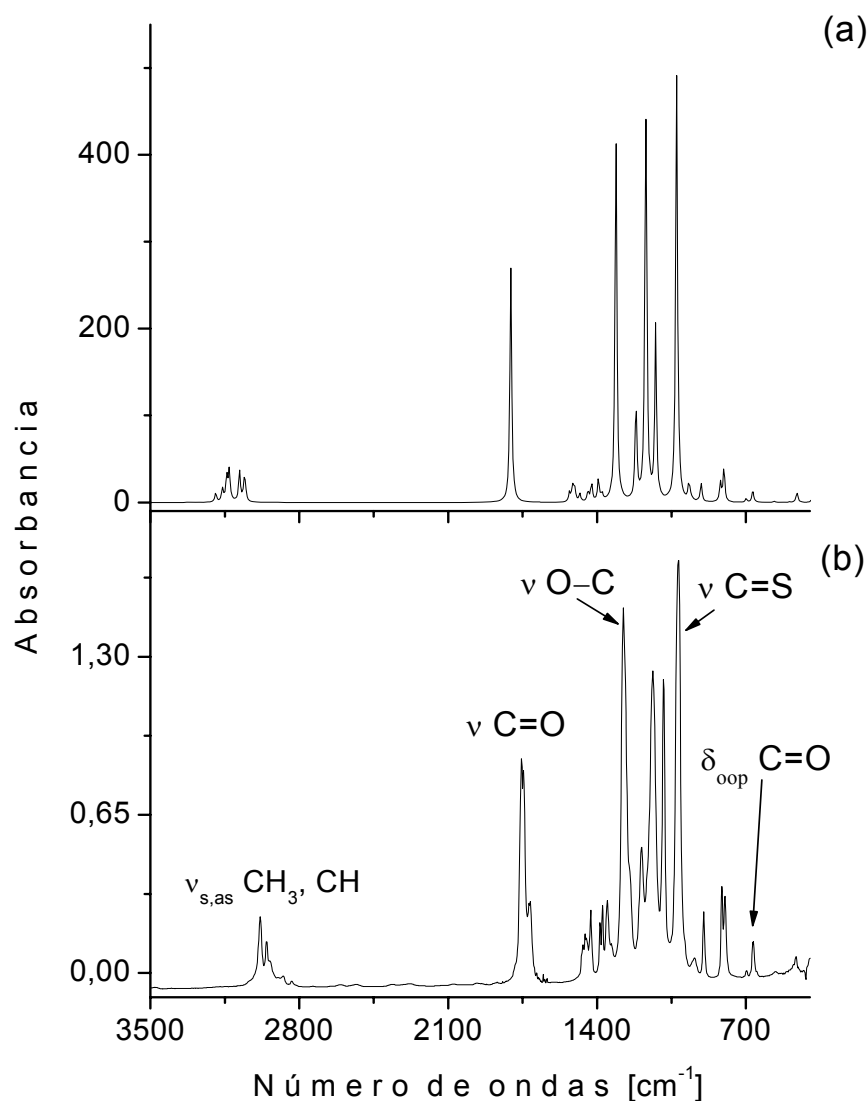


Figura 7.8. Espectros FTIR del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida en la región de 3500 a 400 cm⁻¹

De acuerdo con las predicciones teóricas las absorciones más intensas que presentan una mayor diferencia de energía para los diferentes conformeros son las bandas carbonílicas. Dicha diferencia se predice alrededor de $-22,4 \text{ cm}^{-1}$ para la conformación II con respecto a la absorción que corresponde al conformero más estable I. De este modo, la absorción que aparece a más bajo número de ondas en el espectro IR en fase líquida posiblemente corresponda al conformero II.

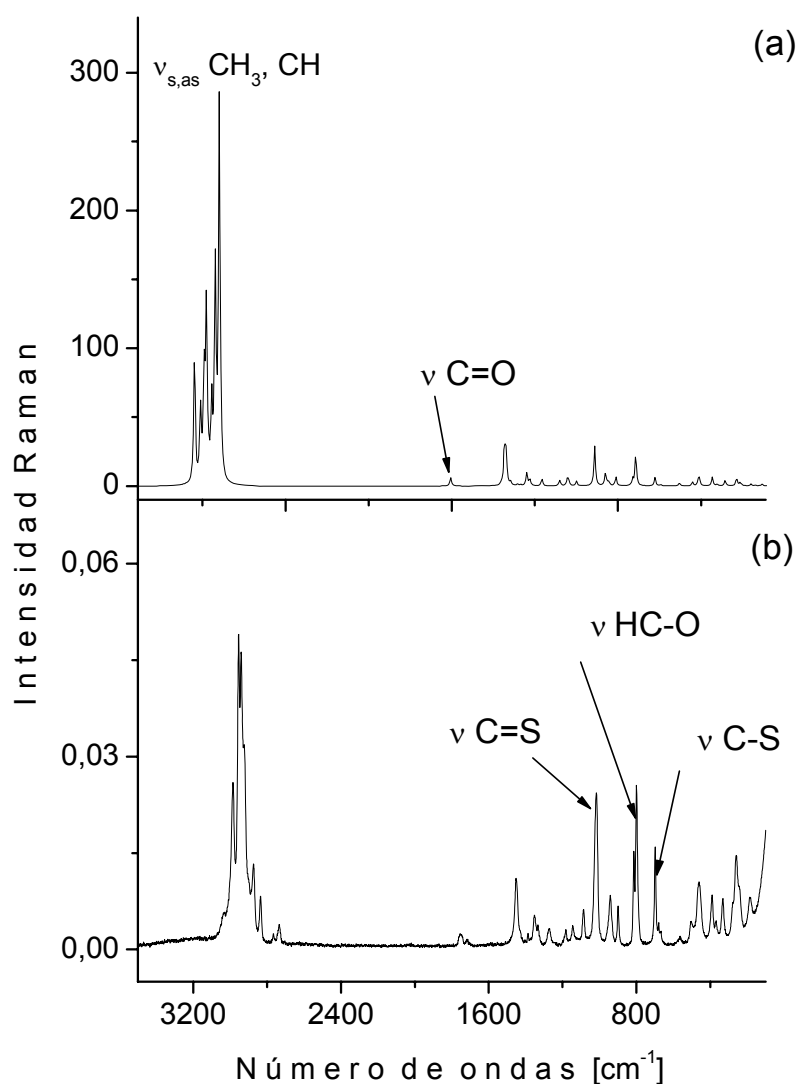


Figura 7.9. Espectros Raman del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida en la región de 3500 a 100 cm^{-1}

Tabla 7.9. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-31+G* y asignaciones tentativas para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$

B3LYP/6-31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT-Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
			3479				2ν (C=O) (I)
			3419				2ν (C=O) (II)
3193,4	(2)	(35)	3031		3016,2	3018,0	ν _{as} (CH ₃) (I)
3161,0	(3)	(19)	2983	2984	3006,4	3002,6	ν _{as} (CH ₃) (I)
3142,0	(4)	(17)	2954	2949	2996,6	2994,9	ν _{as} (CH ₃) grupo isopropilo (I)
3139,9	(2)	(11)			2993,0	2984,9	ν _{as} (CH ₃) grupo isopropilo (I)
3129,2	(7)	(45)	2940	2940	2981,0	2967,0	ν _{as} (CH ₃) grupo isopropilo (I)
3118,6	(<1)	(5)			2965,8	2964,7	ν _{as} (CH ₃) grupo isopropilo (I)
3100,5	(<1)	(20)	2899	2900	2940,5	2951,9	ν (C-H) (I)
3080,8	(7)	(57)	2875	2873	2934,4	2942,3	ν _s (CH ₃) (I)
3059,2	(4)	(100)	2836	2834	2905,4	2907,3	ν _s en fase (CH ₃) grupo isopropilo (I)
3053,5	(3)	(9)					ν _s fuera de fase (CH ₃) grupo isopropilo (I)
			2736				ν(O-C) + δ (CH ₃) grupo isopropilo (I)
			2603				ν(O-C) + δ (H-C-O) (I)
			2532				2ν(O-C) (I)
			2360				ν(O-C) + δ (CH ₃ -C) (I)
			2281				ν(O-C) + ν(C=S) (I)

B3LYP/6 -31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT- Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
			2075				δ (CH ₃ -C) + ν(C=S) (I)
			1968				ν(O-C) + ν (C-S) (I)
			1874				δ (CH ₃ -C) + ν (HC-O) (I)
			1754				ν (C=O) (I) interacción intermolecular
1800,6	(53)	(2)	1746		1769,8 } 1765,6 } 1763,5 } 1761,2 } 1756,1 }	1769,8 } 1765,6 } 1763,5 } 1761,2 } 1756,1 } 1753,2 } 1752,6 }	ν (C=O) (I)
			1719				ν (C=O) (II) interacción intermolecular
1778,2			1712		1753,2 } 1752,6 }		ν (C=O) (II)
1529,8	(2)	(<1)	1467		1474,0 } 1472,7 } 1471,4 }	1472,6	δ (CH ₃) grupo isopropilo (I)
1516,1	(1)	(5)	1456		1461,1	1461,3	δ (CH ₃) grupo isopropilo (I)
1514,3	(3)	(3)			1449,9	1450,4	δ (CH ₃) (I)
1507,9	(1)	(5)	1451	1450	1448,5	1449,4	δ (CH ₃) grupo isopropilo (I)
1506,0	(2)	(5)			1436,5	1434,1	δ (CH ₃) (I)
1502,4	(1)	(1)					δ (CH ₃) grupo isopropilo (I)
1480,8	(2)	(1)	1429		1433,8	1433,1	δ (CH ₃) wagging (I)
1442,6	(2)	(<1)	1387		1387,6	1389,2	δ en fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo (I)
1426,2	(4)	(<1)	1375		1376,3 } 1374,8 }	1377,3	δ fuera de fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo (I)
1393,6	(5)	(4)	1352		1355,0 } 1351,1 }	1351,6	δ (H-C-O) (I)

B3LYP/6 -31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT- Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
1376,7	(2)	(2)	1334		1336,3	1334,8	δ (H-C-CH ₃) (I)
1311,3	(86)	(2)	1277		1280,4 } 1275,6 } 1274,0 }	1284,0 } 1283,2 } 1279,8 } 1275,4 } 1274,3 }	v(O-C) (I)
1217,1	(22)	(1)	1191		1191,9	1194,3 } 1191,8 }	δ (O-CH ₃) (I)
1213,2	(1)	(1)			1189,4	1190,6	δ (CH ₃ -C) (I)
1190,3					1155,5	1157,5	v _{as} (C-O-CH ₃) (II)
1176,4	(<1)	(1)					δ (O-CH ₃) (I)
1171,5	(80)	(1)	1138		1151,9 } 1147,0 } 1143,4 } 1142,6 }	1151,7 } 1149,3 }	v _{as} (C-O-CH ₃) (I)
1166,3	(18)	(1)			1137,8 } 1134,7 } 1133,4 }	1144,3 } 1143,2 } 1137,8 } 1131,0 }	v _{as} (C-C-C) (I)
1124,6	(39)	(1)	1087		1094,9 } 1093,8 }	1099,0 } 1098,0 } 1094,4 } 1093,2 }	δ (CH ₃ -C) (I)
1026,1	(100)	(11)	1018	1017	1037,8 } 1031,7 }	1030,4 } 1024,9 }	v(C=S) (I)
968,1	(4)	(4)	941	939	958,5 } 955,5 }	953,8 } 952,5 } 951,1 }	v _s (C-O-CH ₃) (I)
958,0	(1)	(1)					δ (CH ₃ -C) (I)
949,0	(<1)	(1)					δ (CH ₃ -C) (I)
911,1	(4)	(3)	897	898	905,1	903,4	v _s (C-C-C) (I)
820,4	(4)	(2)	813	815	817,1 } 816,2 } 814,4 }	819,0 } 817,2 } 816,1 } 813,4 }	v (S-C) (I)
803,4	(8)	(8)	799	798	806,9 } 805,2 }	808,8 } 805,1 } 804,1 }	v (HC-O) (I)

B3LYP/6 -31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT- Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
699,2	(1)	(2)	697	696	702,9	701,8	v (C-S) (I)
			670				
667,5	(3)	(<1)	665		670,2	670,9	δ _{oop} ^b (C=O) (I)
567,1	(<1)	(1)	561	562	572,8 563,5	567,2 553,4	δ _{oop} ^b (C=S) (I)
495,8	(<1)	(1)	505		521,4 520,2 517,2	521,2	δ (S-C=O) (I)
463,1	(1)	(2)	465	460	471,5 465,4 458,6	472,2 457,6	δ (CH ₃ -C-O) (I)
458,6	(2)	(1)					δ (C-C-C) (I)
388,7	(1)	(3)	389	389	386,4	384,8	δ (CH ₃ -C-O) (I)
363,7	(<1)	(<1)	370	369	366,6	369,9	δ (S-C-O) (I)
319,2	(2)	(1)	331	331	329,4		δ (C-O-CH ₃) (I)
257,1	(1)	(2)	260	259	268,9		δ (C-S-C) (I)
238,6	(<1)	(1)		241			δ (S=C-S) (I)
228,6	(2)	(<1)	235		233,7		δ (O-C-S) (I)
207,7	(<1)	(<1)					τ (CH ₃) (I)
178,6	(1)	(1)	181	177			δ (C-O-C) (I)
153,5	(<1)	(<1)		154			τ (CH ₃) (I)
128,5	(<1)	(<1)		125			τ (S-C-O-C) (I)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

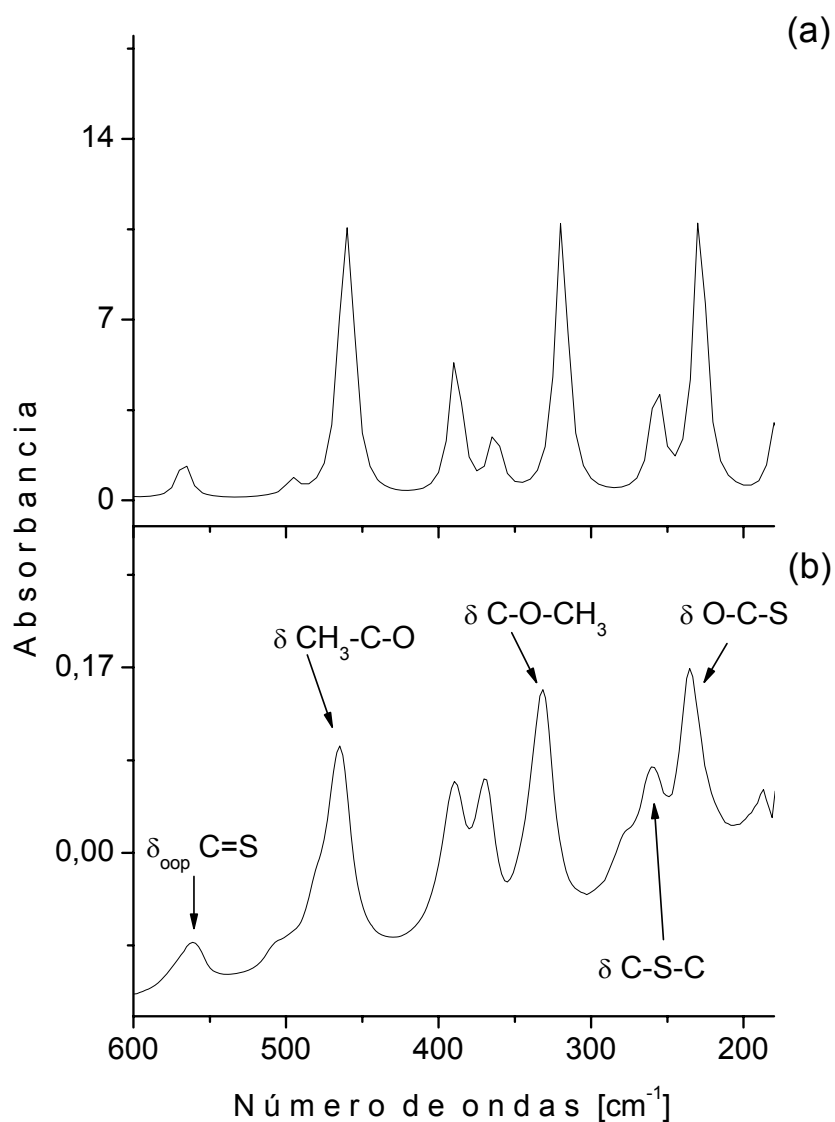


Figura 7.10. Espectros FTIR del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida, en la región de 600 a 180 cm^{-1}

En el espectro en fase líquida se observa además una duplicación en cada banda carbonílica, es decir, se presentan cuatro absorciones en ésta región. Para ayudar a la determinación de dichas bandas se realizó el espectro IR de la muestra diluida en diferentes proporciones con CCl_4 . Como se muestra en la figura 7.12 a medida que se disminuye la concentración desaparecen dos de las absorciones observadas inicialmente, lo cual demuestra que dichas bandas corresponden a interacciones de tipo intermolecular.

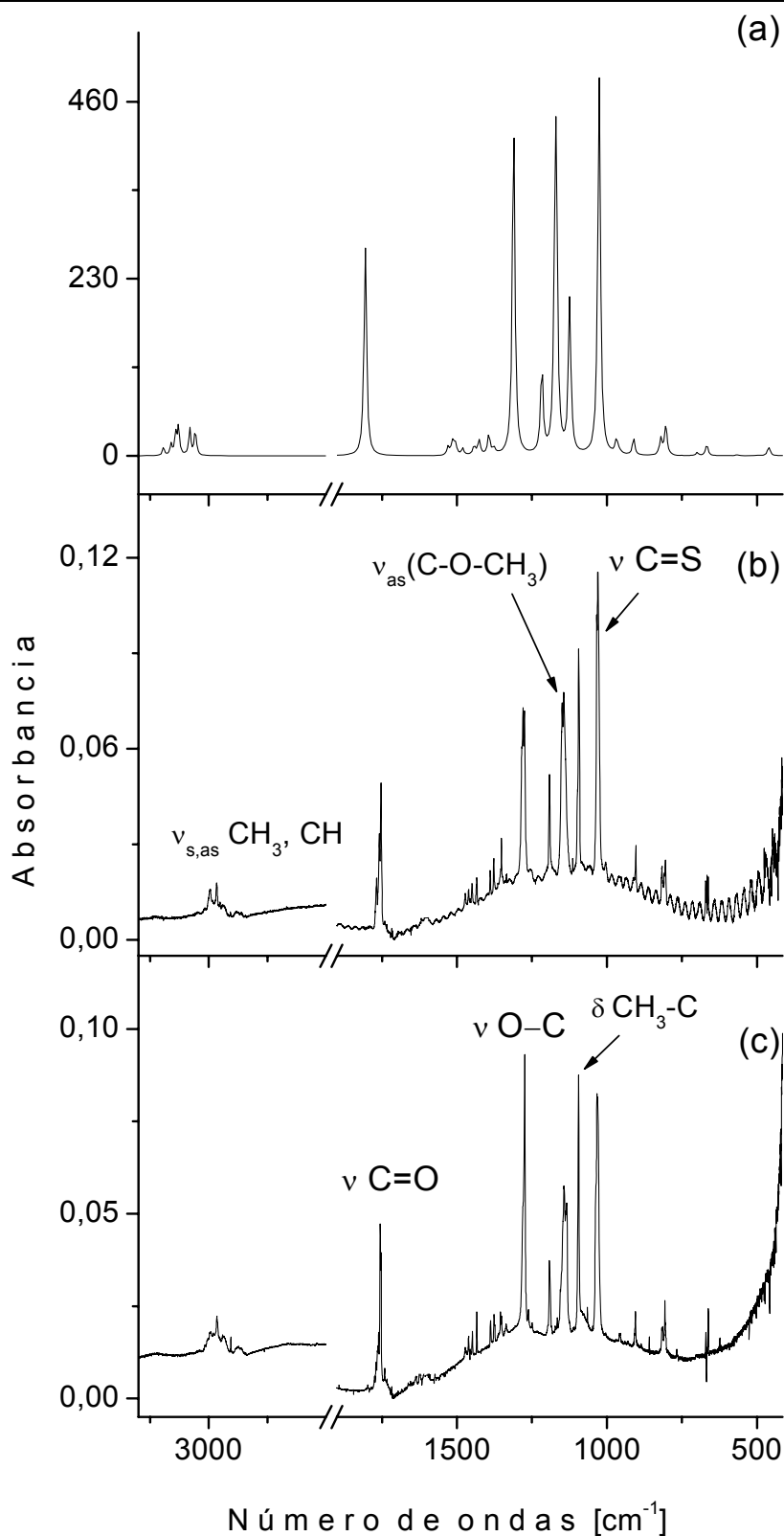


Figura 7.11. Comparación del espectro calculado con el método B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable (a) con los obtenidos experimentalmente en matrices de N_2 (b) y Ar (c) para el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ en la región de 3300 a 400 cm^{-1}

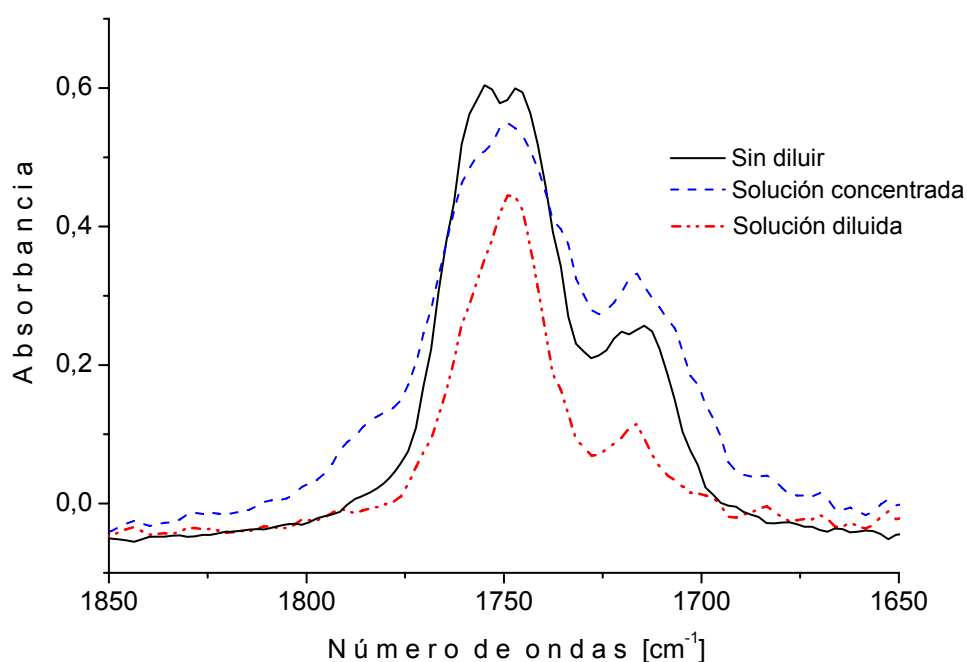


Figura 7.12. Espectros FTIR del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$ puro y de dos soluciones en CCl_4 en la región de 1850 a 1650 cm^{-1}

Para otras absorciones intensas, tales como el estiramiento O-C, la deformación O- CH_3 , deformación CH_3 -C, y el estiramiento C=S se predice una diferencia de energía relativamente pequeña para el conformero II, por lo cual puede esperarse que en el espectro en fase líquida no se observe por solapamiento. Los cálculos computacionales predicen una diferencia de +18,8 cm^{-1} para el estiramiento antisimétrico C-O- CH_3 , sin embargo, experimentalmente en el espectro en fase líquida sólo se observa un ensanchamiento alrededor de 1160 cm^{-1} .

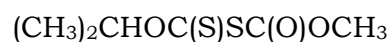
Por otro lado, en el espectro de matrices las absorciones correspondientes a las bandas carbonílicas de cada conformación no se observan tan claramente separadas como en fase líquida, sin embargo, como se detallará en el numeral correspondiente a la fotoquímica de matrices, las absorciones atribuidas a los conformeros II y III presentan un comportamiento especial que permite realizar su asignación (ver numeral 7.7).

7.7. Fotoquímica de matrices

Las matrices de argón y nitrógeno se irradiaron con luz ultravioleta visible de amplio espectro y se registraron los espectros IR a diferentes tiempo de irradiación. Los cambios fueron drásticos desde los primeros minutos del proceso fotoevolutivo y el crecimiento o aparición de bandas nuevas a expensas de otras que disminuyen fue evidente desde el inicio de la irradiación. En primera instancia se observó el crecimiento de pequeñas absorciones a expensas de otras que disminuyen. Dichos cambios, como se tratará más adelante, se interpretaron como el equilibrio entre tres conformaciones distintas. Se observó además el crecimiento de bandas nuevas especialmente alrededor de 2349, 2138, 2050 y 1527 cm^{-1} , identificadas como dióxido de carbono, CO_2 ,⁵ monóxido de carbono, CO ,⁶ sulfuro de carbonilo, OCS ⁷ y sulfuro de carbono, CS_2 ,^{8,9} respectivamente. Dichas especies se forman tempranamente en la matriz como consecuencia del proceso fotoevolutivo.

A medida que avanza la fotólisis se hace evidente la aparición de nuevas absorciones en diferentes regiones del espectro, los cambios más evidentes se presentan en las regiones alrededor de 1800 cm^{-1} y entre 1200 y 800 cm^{-1} . Las absorciones que aparecen como consecuencia de la irradiación con luz UV-Visible en cualquier etapa del proceso se listan en la tabla 7.12 y se ilustran en las figuras 7.13 y 7.14.

Tabla 7.10. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de las matrices de Ar y N_2 a ~ 15 K del



Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Matriz de N_2 ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
		Especie	Modo vibracional	
3016,8	3016,5	$CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$	$\nu_{as}(CH_3)$	
3007,5	3002,8	$CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$	$\nu_{as}(CH_3)$	

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Matriz de N ₂ v [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
		Especie	Modo vibracional	
2988,4 } 2976,9 } 2966,3 }	2966,8	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	v _s (CH ₃)	
2940,4	2937,1	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	v _s (CH ₃)	
2345,1 } 2339,7 } 2339,0 }	2349,0 } 2346,9 } 2345,3 } 2343,9 }	CO ₂	v _{as} (O=C=O)	2346,2 } 2344,7 } 2339,1 } 1333,7 }
2140,9 } 2138,4 } 2136,9 }	2140,3 } 2139,6 } 2138,7 }	CO	v (C=O)	2138,2 ^b
2060,3 } 2049,6 }	2058,3 } 2056,2 } 2053,5 } 2052,4 }	OCS	v (C=O)	2049,3 ^c
1996,9	2000,8	O ¹³ CS	v (C=O)	2000 ^c
1781,4 } 1766,3 }	1776,7	Conformero III	v (C=O)	
1753,2 } 1752,5 }	1763,1 } 1762,2 } 1759,9 }	Conformación II	v (C=O)	
1738,5 } 1736,8 } 1735,5 } 1734,0 } 1733,0 } 1723,5 } 1721,3 } 1720,0 }	1735,4 } 1734,2 } 1733,3 } 1719,8 } 1718,8 } 1717,4 }	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	v (C=O)	
1527,8	1526,7	CS ₂	v _{as} (S=C=S)	1528,6 ^d
1450,1	1450,4	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃)	
1434,8	1435,1	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃)	
1375,8	1365,9	Conformación III	δ fuera de fase (CH ₃) wagging grupo isopropilo	
1373,8	1374,8	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃) wagging	
1363,0 } 1361,2 }	1365,8 } 1364,6 }	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃) wagging	
1305,4	1305,7	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (H-C-C)	
1269,3	1263,0	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (H-C-S)	

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Matriz de N ₂ ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
		Especie	Modo vibracional	
1252,1) 1248,7)	1253,4) 1252,3) 1242,3)	Conformación III	$\nu(O-C)$	
1195,9) 1193,2)	1199,3) 1194,9)	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃ -O)	
1192,3	1194,0	Conformación III	δ (O-CH ₃)	
1173,7) 1172,3)	1175,6	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃ -C)	
1168,0) 1166,0)	1168,8	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	ν_{as} (C-O-C)	
1155,5	1157,5	Conformación II	$\nu_{as}(C-O-CH_3)$	
1151,7	1152,7	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃ -O)	
1147,1) 1142,0)	1151,7) 1149,3)	Conformación III	$\nu_{as}(C-O-CH_3)$	
1132,6	1130,9	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	ν_{as} (C-C-C)	
1112,0) 1110,3)	1114,1	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	δ (CH ₃ -C)	
1098,4) 1096,0)	1096,7	Conformación III	δ (CH ₃ -C)	
1093,6	1095,3	Conformación II	δ (CH ₃ -C)	
1037,2	1037,3	Conformación III	$\nu(C=S)$	
908,6	913,2	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	ν_s (C-C-C)	
816,3	818,8	Conformación III	ν (S-C)	
815,2	817,3	CH ₃ OC(O)SCH(CH ₃) ₂	ν (C-S)	
663,5) 661,9)	662,2	CO ₂	δ (O=C=O)	663,8) 663,5) 663,3) 662,0) 661,3)

^a Referencia 5, ^b Referencia 6, ^c Referencia 7, ^d Referencia 8

El proceso de randomización para esta molécula se lleva a cabo de manera diferente a lo usualmente esperado. En este caso, con la irradiación, se observa la conversión del conformero más estable I, al conformero menos estable III, en mayor proporción y no hacia el segundo conformero más estable II.

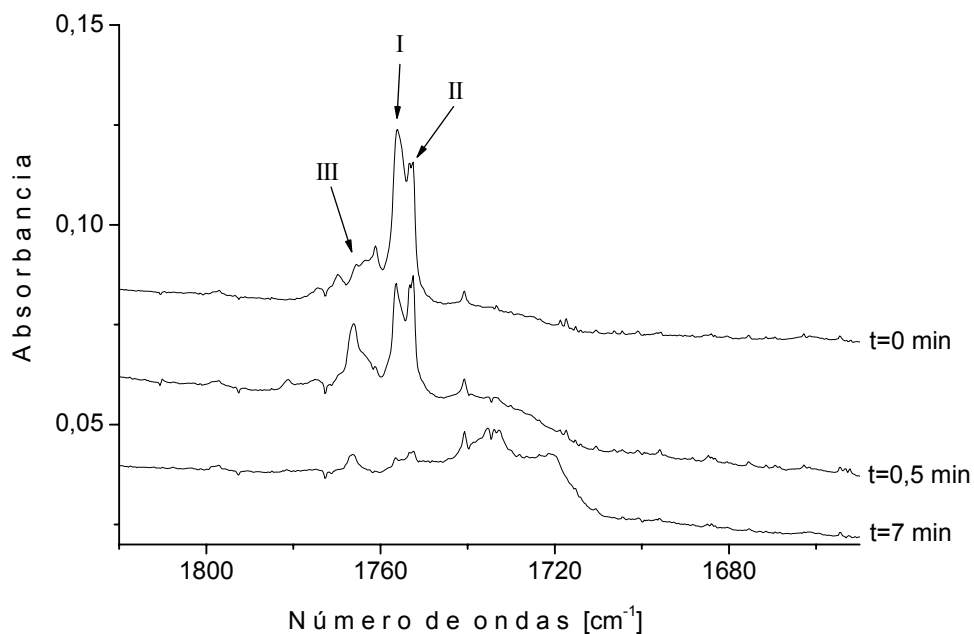


Figura 7.13. Espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación de una matriz de Ar que contiene $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ en la región 1820 a 1650 cm^{-1}

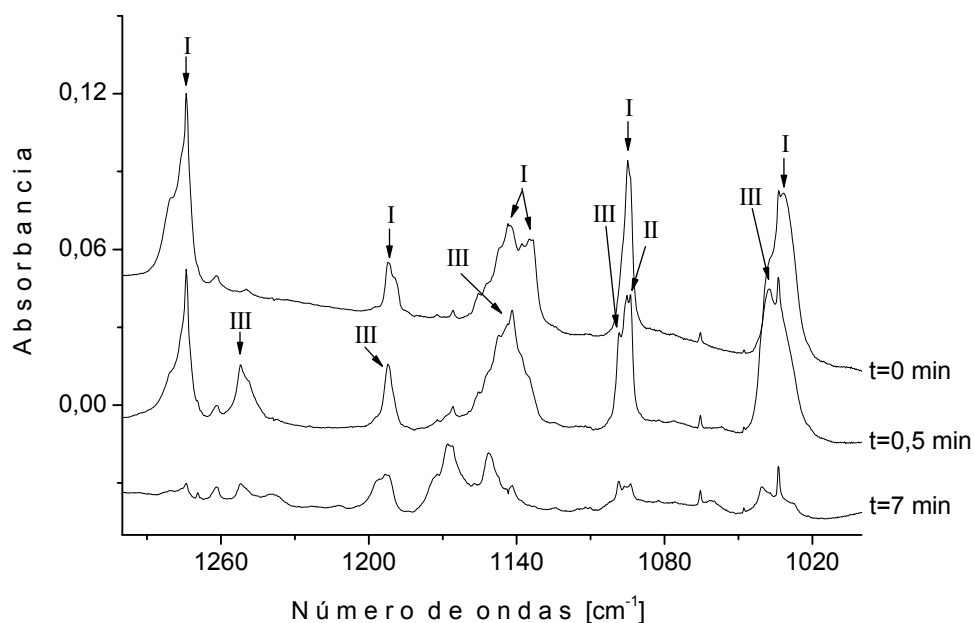


Figura 7.14. Espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación de una matriz de Ar que contiene $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ en la región de 1300 a 1000 cm^{-1}

El compuesto estudiado en este capítulo tiene la característica de poseer en la misma estructura los grupos sulfenilcarbonílico, $-C(O)S-$, y sulfeniltiocarbonílico, $-C(S)S-$. Como se ha tratado previamente en los capítulos 3 y 4, la conversión fotoquímica de un isómero rotacional a otro es más eficiente en el caso de los sulfeniltiocarbonílicos (ditiocarbonílicos) que en los sulfenilcarbonílicos, y al parecer, la molécula tratada en este capítulo tiene, en este sentido, el mismo comportamiento.

De este modo se observa entonces que la conversión hacia el conformero menos estable III es favorecida fotoquímicamente y por ello las absorciones atribuidas a dicho conformero son más evidentes e intensas, a medida que avanza el proceso, que las correspondientes al conformero II, mientras que en fase líquida se observa la banda carbonílica del conformero II, la cual presenta amplia diferencia de energía y una alta intensidad.

En el espectro IR de la matriz sin irradiar se observan solo algunos hombros o muy pequeñas absorciones que pueden atribuirse a los conformeros II y III, sobre todo de aquellas absorciones más intensas. Sin embargo al comenzar con la irradiación, se observa que dichas bandas aumentan, en mayor proporción aquellas atribuidas a la conformación III, y luego disminuyen hasta desaparecer. Además se observan otras aparentemente nuevas con el mismo comportamiento.

Con el fin de ayudar a la determinación de la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, se graficaron las intensidades de algunas de las bandas versus el tiempo de irradiación, como se ilustra en la figura 7.15. La tendencia de crecimiento y decaimiento de los diferentes absorciones permitió agrupar y relacionar las bandas entre sí, ya que las absorciones que pertenecen a un mismo producto se comportan de manera similar con la irradiación. De un mismo modo, el comportamiento de cada producto en el proceso permite identificar detalles interesantes acerca del mecanismo de fotoevolución. No todas las absorciones observadas fueron dibujadas debido a la complejidad de la medida del área bajo la curva, pero se observó cualitativamente su

comportamiento con el fin de agruparlas y asignarlas con ayuda de los cálculos teóricos a las diferentes especies.

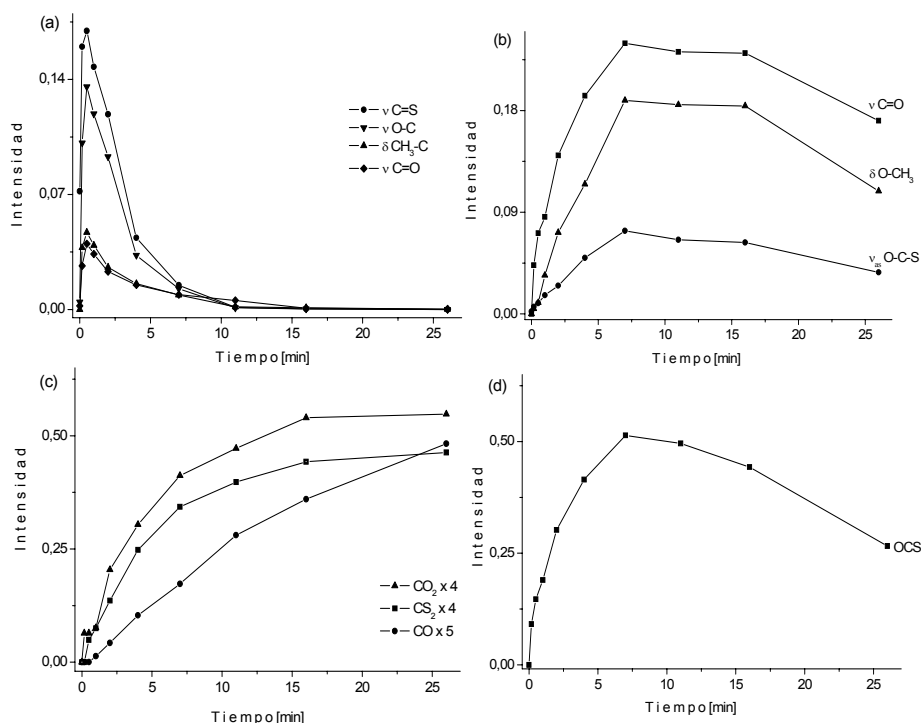


Figura 7.15. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación en el espectro IR de una matriz de Ar que contenía inicialmente $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$. (a) conformación III, *syn-syn-syn-syn*, (b) $\text{CH}_3\text{OC(O)SCH}(\text{CH}_3)_2$, (c) CO_2 , CS_2 y CO , y (d) OCS

En las matrices también se observó un grupo de bandas nuevas, las cuales guardaban entre sí un patrón similar de comportamiento con el tiempo de irradiación. Se observó que dichas absorciones aumentan rápidamente durante los primeros minutos de irradiación, alcanzando un máximo a los 7 minutos del proceso, luego disminuyen pero no desaparecen totalmente. Dicho grupo de bandas fueron asignados a la especie $\text{CH}_3\text{OC(O)SCH}(\text{CH}_3)_2$ cuyas absorciones se asignaron de acuerdo a cálculos teóricos ya que a pesar de que se trata de una molécula conocida, ha sido poco estudiada, conociéndose únicamente el número de ondas de la banda carbonílica reportado en diferentes soluciones ($1714/1705\text{ cm}^{-1}$ en CCl_4 , $1718/1712\text{ cm}^{-1}$ en C_6H_{14} y $1712/1698\text{ cm}^{-1}$

en CH_3CN).¹⁰ Los resultados experimentales están en muy buen acuerdo con los número de ondas calculados.

La tabla 7.11 lista los número de ondas atribuidos a el $CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$ los cuales aparecen después de la irradiación y persisten durante el proceso fotoevolutivo, en comparación con los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones y las asignaciones correspondientes. La figura 7.16 ilustra la estructura del compuesto $CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$ y la tabla 7.12 lista los parámetros geométricos calculados para dicha especie.

Tabla 7.11. Números de ondas experimentales y calculadas de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de las matrices de Ar y N_2 a ~15 K asignadas al $CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$ y asignaciones

Matriz de Ar	Matriz de N_2	Cálculos teóricos ^a		Modo Vibracional
		HF	B3LYP	
		3023,9 (3)	3187,0 (2)	ν_{as} (CH_3)
		3005,1 (3)	3154,6 (3)	ν_{as} (CH_3)
		2973,1 (3)	3139,6 (3)	ν_{as} (CH_3)
3016,8	3016,5	2963,3 (3)	3125,0 (4)	ν_{as} (CH_3)
3007,5	3002,8	2951,6 (3)	3114,3 (7)	ν_{as} (CH_3)
		2934,6 (2)	3102,0 (<1)	ν_{as} (CH_3)
		2930,7 (5)	3092,8 (1)	ν (CH)
2988,4 2976,9 2966,3	2966,8	2930,4 (2)	3076,9 (7)	ν_s (CH_3)
2940,4	2937,1	2886,3 (5)	3046,4 (7)	ν_s (CH_3)
		2880,1 (3)	3040,1 (5)	ν_s (CH_3)

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Cálculos teóricos ^a		Modo Vibracional
		HF	B3LYP	
1738,5 } 1736,8 } 1735,5 } 1734,0 } 1733,0 } 1723,5 } 1721,3 } 1720,0 }	1735,4 } 1734,2 } 1733,3 } 1719,8 } 1718,8 } 1717,4 }	1747,6 (43)	1761,6 (48)	v (C=O)
1450,1	1450,4	1483,1 (1)	1531,9 (3)	δ (CH ₃)
		1478,3 (1)	1524,2 (1)	δ (CH ₃)
1434,8	1435,1	1475,6 (1)	1515,9 (2)	δ (CH ₃)
		1473,2 (1)	1512,5 (1)	δ (CH ₃)
		1466,0 (<1)	1507,2 (1)	δ (CH ₃)
		1462,5 (<1)	1506,1 (2)	δ (CH ₃)
		1459,2 (2)	1481,8 (2)	δ (CH ₃) wagging
1373,8	1374,8	1414,0 (<1)	1444,4 (1)	δ (CH ₃) wagging
1363,0 } 1361,2 }	1365,8 } 1364,6 }	1398,1 (1)	1425,2 (2)	δ (CH ₃) wagging
1305,4	1305,7	1324,8 (<1)	1353,6 (1)	δ (H-C-C)
1269,3	1263,0	1278,5 (1)	1295,1 (1)	δ (H-C-S)
1195,9 } 1193,2 }	1199,3 } 1194,9 }	1236,6 (100)	1219,4 (34)	δ (CH ₃ -O)
1173,7 } 1172,3 }	1175,6	1192,1 (17)	1197,8 (13)	δ (CH ₃ -C)
1168,0 } 1166,0 }	1168,8	1164,5 (1)	1181,5 (100)	v _{as} (C-O-C)
1151,7	1152,7	1162,2 (<1)	1177,0 (2)	δ (CH ₃ -O)
1132,6	1130,9	1101,3	1139,5 (1)	v _{as} (C-C-C)
1112,0 } 1110,3 }	1114,1	1067,0 (2)	1090,4 (4)	δ (CH ₃ -C)
		984,2 (1)	986,8 (1)	v _s (C-O-C)

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Cálculos teóricos ^a		Modo Vibracional
		HF	B3LYP	
		939,3 (<1)	968,9 (<1)	δ (CH ₃ -C)
		920,3 (<1)	949,2 (<1)	δ (CH ₃ -C)
908,6	913,2	862,3 (<1)	893,3 (1)	ν _s (C-C-C)
815,2	817,3	824,4 (4)	826,1 (5)	ν (C-S)
		685,1 (3)	675,5 (2)	δ _{oop} ^b (C=O)
		635,9 (1)	638,2 (1)	ν (S-C)
		520,3 (<1)	519,1 (1)	δ (O=C-S)
		404,0 (1)	417,7 (<1)	δ (C-C-C)
		389,2 (1)	401,0 (1)	δ (O-C-S)
		326,2 (1)	334,8 (2)	δ (C-C-S)
		296,3 (<1)	305,4 (<1)	δ (C-C-S)
		254,7 (1)	261,7 (2)	δ (C-O-C)
		247,4 (<1)	258,8 (<1)	τ (CH ₃)
		221,9 (<1)	233,9 (<1)	τ (CH ₃)
		163,4 (<1)	156,1 (<1)	τ (CH ₃)
		126,1 (<1)	128,3 (1)	δ (C-S-C)
		122,7 (<1)	123,9 (<1)	τ (C-O-C-S)
		71,6 (<1)	74,2 (1)	τ (O-C-S-C)
		56,0 (<1)	55,5 (<1)	τ (C-S-C-H)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

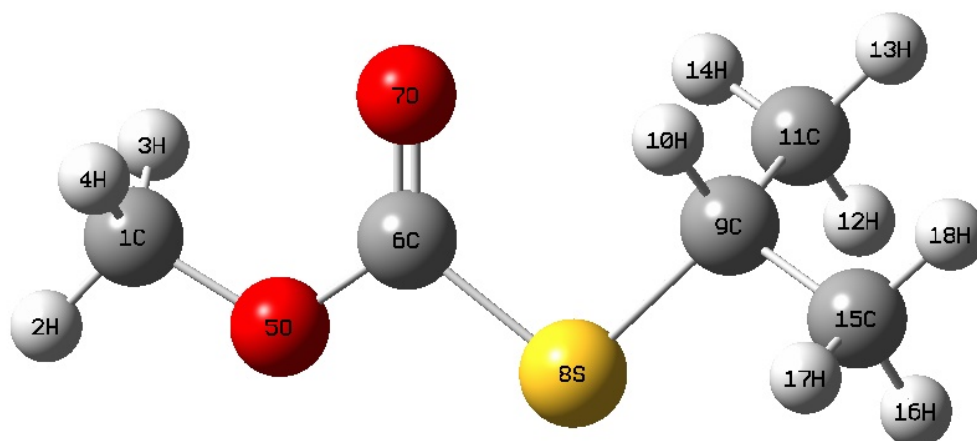


Figura 7.16. Estructura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31+G*

Tabla 7.12. Parámetros geométricos calculados para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ con diferentes aproximaciones usando un conjunto de bases 6-31+G*. (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
$r [\text{H}(2)\text{-C}(1)]$	1,0780	1,0900	1,0911
$r [\text{H}(3)\text{-C}(1)]$	1,0800	1,0930	1,0881
$r [\text{H}(4)\text{-C}(1)]$	1,0800	1,0931	1,0910
$r [\text{C}(1)\text{-O}(5)]$	1,4219	1,4430	1,4490
$r [\text{O}(5)\text{-C}(6)]$	1,3173	1,3475	1,3531
$r [\text{C}(6)=\text{O}(7)]$	1,1883	1,2128	1,2223
$r [\text{C}(6)\text{-S}(8)]$	1,7679	1,7845	1,7669
$r [\text{S}(8)\text{-C}(9)]$	1,8349	1,8578	1,8299
$r [\text{C}(9)\text{-H}(10)]$	1,0808	1,0939	1,0944
$r [\text{C}(9)\text{-C}(11)]$	1,5268	1,5301	1,5240

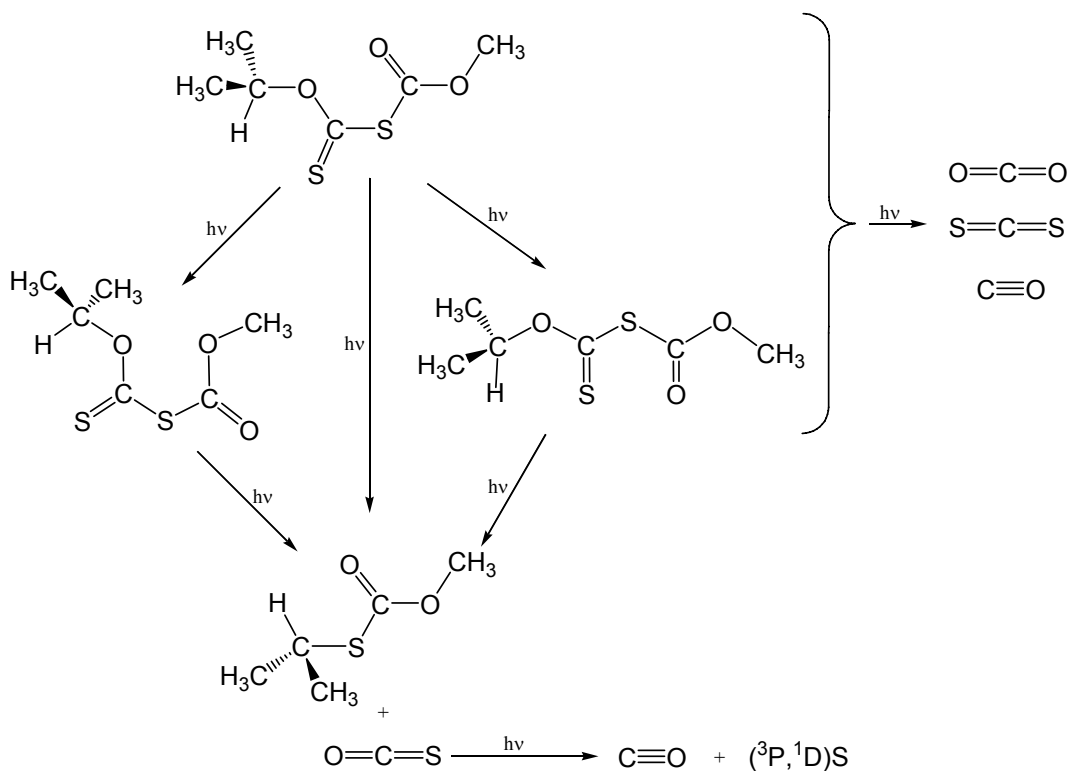
Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r [C(11)-H(12)]	1,0854	1,0964	1,0951
r [C(11)-H(13)]	1,0869	1,0983	1,0965
r [C(11)-H(14)]	1,0823	1,0936	1,0928
r [C(9)-C(15)]	1,5296	1,5326	1,5269
r [C(15)-H(16)]	1,0840	1,0970	1,0956
r [C(15)-H(17)]	1,0860	1,0950	1,0938
r [C(15)-H(18)]	1,0855	1,0968	1,0951
α [H(2)-C(1)-H(3)]	110,6	110,8	111,1
α [H(2)-C(1)-H(4)]	110,6	110,8	111,1
α [H(3)-C(1)-H(4)]	109,7	109,6	109,9
α [H(2)-C(1)-O(5)]	105,4	105,0	104,5
α [H(3)-C(1)-O(5)]	110,3	110,3	110,1
α [H(4)-C(1)-O(5)]	110,3	110,3	110,1
α [C(1)-O(5)-C(6)]	117,2	115,7	114,2
α [O(5)-C(6)=O(7)]	124,7	124,9	124,8
α [O(7)=C(6)-S(8)]	125,7	126,4	126,3
α [O(5)-C(6)-S(8)]	109,6	108,7	108,9
α [C(6)-S(8)-C(9)]	110,1	100,0	98,9
α [S(8)-C(9)-H(10)]	106,2	105,4	106,0
α [S(8)-C(9)-C(11)]	112,1	111,7	111,7
α [H(10)-C(9)-C(11)]	109,6	109,6	109,7
α [C(9)-C(11)-H(12)]	111,0	111,1	111,2
α [C(9)-C(11)-H(13)]	109,6	109,6	109,5
α [C(9)-C(11)-H(14)]	111,4	111,3	110,6

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
α [H(12)-C(11)-H(13)]	108,2	108,1	108,4
α [H(12)-C(11)-H(14)]	108,7	108,7	108,9
α [H(13)-C(11)-H(14)]	107,9	107,9	108,1
α [S(8)-C(9)-C(15)]	107,3	107,3	107,3
α [H(10)-C(9)-C(15)]	109,5	109,9	109,8
α [C(9)-C(15)-H(16)]	111,6	111,5	111,6
α [C(9)-C(15)-H(17)]	111,5	111,7	111,2
α [C(9)-C(15)-H(18)]	109,4	109,4	109,2
α [H(16)-C(15)-H(17)]	108,3	108,3	108,5
α [H(16)-C(15)-H(18)]	107,7	107,6	107,8
α [H(17)-C(15)-H(18)]	108,2	108,2	108,4
τ [H(2)-C(1)-O(5)-C(6)]	-179,9	179,9	180,0
τ [C(1)-O(5)-C(6)-S(8)]	179,2	179,0	178,8
τ [O(5)-C(6)-S(8)-C(9)]	178,8	178,4	177,3
τ [C(6)-S(8)-C(9)-H(10)]	42,0	39,9	42,1
τ [C(6)-S(8)-C(9)-C(11)]	-77,7	-79,0	-77,4
τ [S(8)-C(9)-C(11)-H(12)]	-61,3	-61,3	-61,0
τ [C(6)-S(8)-C(9)-C(15)]	159,1	157,1	159,4
τ [S(8)-C(9)-C(15)-H(16)]	61,5	62,2	61,7

Por otro lado el comportamiento de la formación de las especies pequeñas formadas en las matrices, mostraron que tanto el CO₂ como el OCS se forman tempranamente en la matriz. Luego de los primeros segundos de irradiación aparece el CS₂ y finalmente a los 30 segundos del proceso comienza a observarse la formación de CO. Además el OCS

decae luego de 7 minutos, lo cual permite deducir que esta evolucionando posiblemente a CO y S, aunque alguna parte poco significativa del CO podría ser un fotoproducto directo del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ o de la evolución lenta del $CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$.

En resumen, el principal canal de fotoevolución del $(CH_3)_2CHOC(S)SCOCH_3$ consiste en la formación de OCS y $CH_3OC(O)SCH(CH_3)_2$. Además el OCS evoluciona para producir CO y S. Se evidenciaron otros canales de fotoevolución menos eficientes, los cuales consisten en la formación de CS_2 y CO_2 . Sin embargo, tal vez debido al bajo rendimiento, no fue posible detectar los restos carbonados que quedan como consecuencia de la ruptura de la molécula para producir estas especies. El esquema 7.1 ilustra las vías de fotoevolución observadas experimentalmente.



Esquema 7.1. Canales de evolución fotoquímica propuestas para el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ en matrices de Ar y N_2

7.8. Espectro UV-visible

El espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ se midió en solución de CCl_4 con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 9 UV en la región de 200 a 800 nm. Como puede apreciarse en la figura 7.17 se observan dos máximos de absorción. El primero a 382 nm se detecta en soluciones concentradas ($\sim 1 \times 10^{-3}$ M), mientras que el segundo corresponde a una absorción muy intensa alrededor de 276 nm.

La banda de baja intensidad a 382 nm, se asocia con las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$, mientras que la absorción intensa a 276 nm se relacionan con las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$.

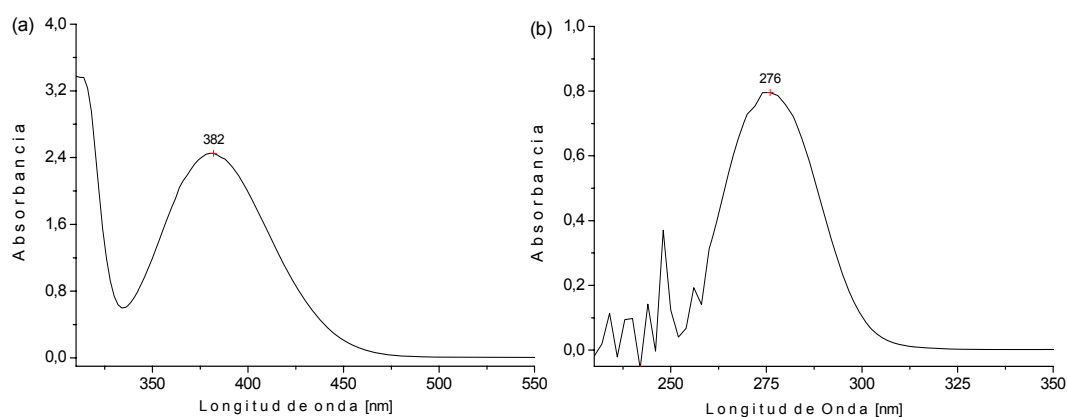


Figura 7.17. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ en solución de CCl_4 , (a) en la región 310 a 550 nm ($C \sim 10^{-3}$ M) y (b) en la región de 230 a 350 nm ($C \sim 10^{-7}$ M)

7.9. Estructura Cristalina

A 173(2) K se obtuvo un monocristal de color amarillo, de 0,3 mm de diámetro, empleando un dispositivo para cristalización *in situ*, con un procedimiento de fusión zonal empleando radiación infrarroja focalizada. La medida se realizó con un difractómetro de cuatro ciclos Nicolet R3m/V. La estructura se resolvió por el método de Patterson y luego fue

refinada mediante métodos de Fourier por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa con el programa SHELXTL-Plus.¹¹ La recolección de datos y el procesamiento de los parámetros se lista en la tabla 7.13.

El $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ cristaliza en el sistema triclinico, en el grupo espacial $P\bar{1}$, con dos moléculas por celda unidad. la estructura cristalina y el empaquetamiento de la molécula en la red cristalina se ilustran en las figuras 7.18 y 7.19 y los parámetros geométricos encontrados experimentalmente se listan en la tabla 7.14 en comparación con los resultados provenientes de cálculos teóricos utilizando diferentes modelos.

Tabla 7.13. Datos cristalográficos para el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

Fórmula química	$C_6 H_{10} O_3 S_2$
Peso molecular	194,26
Temperatura [K]	173(2)
Longitud de onda [Å]	0,71073
Tipo de radiación (monocromador de grafito)	MoK α
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	a [Å]= 8,08260(10) b [Å]= 8,25390(10) c [Å]= 8,2824(2) α [°]= 99,2920(10) β [°]= 108,8240(10) γ [°]= 110,1260(10)
Volumen [Å ³]	467,404(14)
Z	2
Densidad calculada [Mg/m ³]	1,380
Coefficiente de absorción	0,529
F(000)	204
Tamaño del cristal	0,3 mm de diámetro

Rango θ [°] para la colección de datos	2,76 – 30,55
Rango de los índices de Miller	$-11 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-6 \leq l \leq 8$
Total de reflexiones colectadas	11745
Acuerdo entre reflexiones equivalentes	0,0193
Completeness a $\theta = 30,60^\circ$	72,1%
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F^2 con matriz completa
Datos / restricciones / parámetros	2078/0/100
Bondad del ajuste en F^2	1,072
Transmisión máxima y mínima	0,96 y 0,91
Índices final R [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0,0268 , wR2 = 0,0759
Índices de R (todos los datos)	R1= 0,0291 , wR2 = 0,0783
Picos máximo y mínimo en mapa de Fourier diferencia final (e. Å^{-3})	0,263 y -0,156 e. Å^{-3}

Tabla 7.14. Distancias y ángulos de enlace experimental y calculadas^a para la estructura I del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
r [H(2)-C(1)]	0,981	1,0841	1,0953
r [(H(3)-C(1)]	0,980	1,0829	1,0941
r [H(4)-C(1)]	0,980	1,0856	1,0962
r [C(1)-C(5)]	1,508	1,5166	1,5210
r [C(5)-H(6)]	0,960	1,0785	1,0933
r [C(5)-C(7)]	1,502	1,5182	1,5230
r [C(7)-H(8)]	0,979	1,0826	1,0938
r [C(7)-H(9)]	0,981	1,0849	1,0958
r [C(7)-H(10)]	0,980	1,0855	1,0964

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
<i>r</i> [C(5)-O(11)]	1,483	1,4518	1,4747
<i>r</i> [O(11)-C(12)]	1,304	1,2853	1,3161
<i>r</i> [C(12)-S(13)]	1,764	1,7796	1,7928
<i>r</i> [C(12)=S(14)]	1,638	1,6382	1,6500
<i>r</i> [S(13)-C(15)]	1,800	1,7932	1,8200
<i>r</i> [C(15)=O(16)]	1,184	1,1801	1,2038
<i>r</i> [C(15)-O(17)]	1,330	1,3157	1,3453
<i>r</i> [O(17)-C(18)]	1,450	1,4251	1,4465
<i>r</i> [C(18)-H(19)]	0,980	1,0798	1,0928
<i>r</i> [C(18)-H(20)]	0,980	1,0796	1,0926
<i>r</i> [C(18)-H(21)]	0,980	1,0775	1,0896
<i>α</i> [H(2)-C(1)-H(3)]	109,45	108,3	108,3
<i>α</i> [H(2)-C(1)-H(4)]	109,46	108,6	108,5
<i>α</i> [H(3)-C(1)-H(4)]	109,52	108,7	108,6
<i>α</i> [H(2)-C(1)-C(5)]	109,68	110,9	111,0
<i>α</i> [H(3)-C(1)-C(5)]	109,53	110,8	111,0
<i>α</i> [H(4)-C(1)-C(5)]	109,19	109,4	109,4
<i>α</i> [C(1)-C(5)-H(6)]	110,08	110,8	111,1
<i>α</i> [C(1)-C(5)-C(7)]	113,64	113,7	114,2
<i>α</i> [C(7)-C(5)-H(6)]	110,02	110,6	110,5
<i>α</i> [C(1)-C(5)-O(11)]	104,64	105,4	105,4
<i>α</i> [H(6)-C(5)-O(11)]	110,03	107,4	106,8

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
α [C(7)-C(5)-O(11)]	108,26	108,6	108,4
α [H(8)-C(7)-C(5)]	109,13	111,2	111,1
α [H(9)-C(7)-C(5)]	109,51	110,6	110,7
α [H(10)-C(7)-C(5)]	109,72	109,5	109,4
α [H(8)-C(7)-H(9)]	109,45	108,9	109,1
α [H(8)-C(7)-H(10)]	109,54	108,2	108,1
α [H(9)-C(7)-H(10)]	109,48	108,4	108,4
α [C(5)-O(11)-C(12)]	119,78	123,8	121,6
α [O(11)-C(12)-S(13)]	115,43	113,4	113,1
α [O(11)-C(12)=S(14)]	129,44	128,7	129,0
α [S(14)=C(12)-S(13)]	115,13	117,7	117,8
α [C(12)-S(13)-C(15)]	107,37	105,2	105,6
α [S(13)-C(15)=O(16)]	129,60	127,6	128,4
α [S(13)-C(15)-O(17)]	104,17	106,7	105,7
α [O(16)=C(15)-O(17)]	126,23	125,6	125,8
α [C(15)-O(17)-C(18)]	115,61	117,1	115,7
α [O(17)-C(18)-H(19)]	109,38	110,1	110,0
α [O(17)-C(18)-H(20)]	109,64	110,1	110,1
α [O(17)-C(18)-H(21)]	109,36	105,3	105,0
α [H(19)-C(18)-H(20)]	109,46	109,9	109,8
α [H(19)-C(18)-H(21)]	109,54	110,7	110,9
α [H(20)-C(18)-H(21)]	109,45	110,7	110,9

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
τ [H(2)-C(1)-C(5)-O(11)]	-56,5	-61,5	-61,8
τ [C(1)-C(5)-O(11)-C(12)]	148,9	-144,6	-145,0
τ [H(8)-C(7)-C(5)-O(11)]	-71,4	-61,2	-61,3
τ [C(7)-C(5)-O(11)-C(12)]	-89,6	93,2	92,4
τ [C(5)-O(11)-C(12)-S(13)]	-178,3	177,9	178,3
τ [H(6)-C(5)-O(11)-C(12)]	30,7	-26,5	-26,7
τ [O(11)-C(12)-S(13)-C(15)]	5,4	-27,9	-24,8
τ [C(12)-S(13)-C(15)-O(17)]	-179,1	166,4	166,3
τ [S(13)-C(15)-O(17)-C(18)]	178,1	174,5	174,1
τ [C(15)-O(17)-C(18)-H(19)]	-67,4	-59,7	-59,3

^a En combinación con un conjunto de funciones de bases 6-31+G*

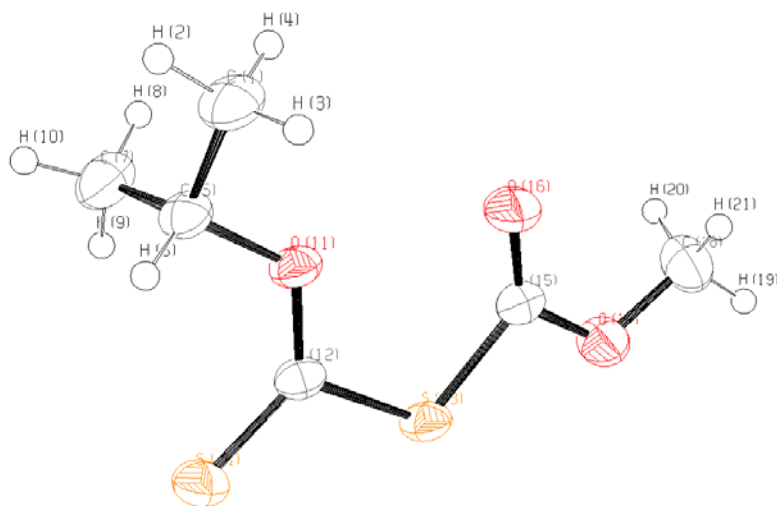


Figura 7.18 Estructura cristalina del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$

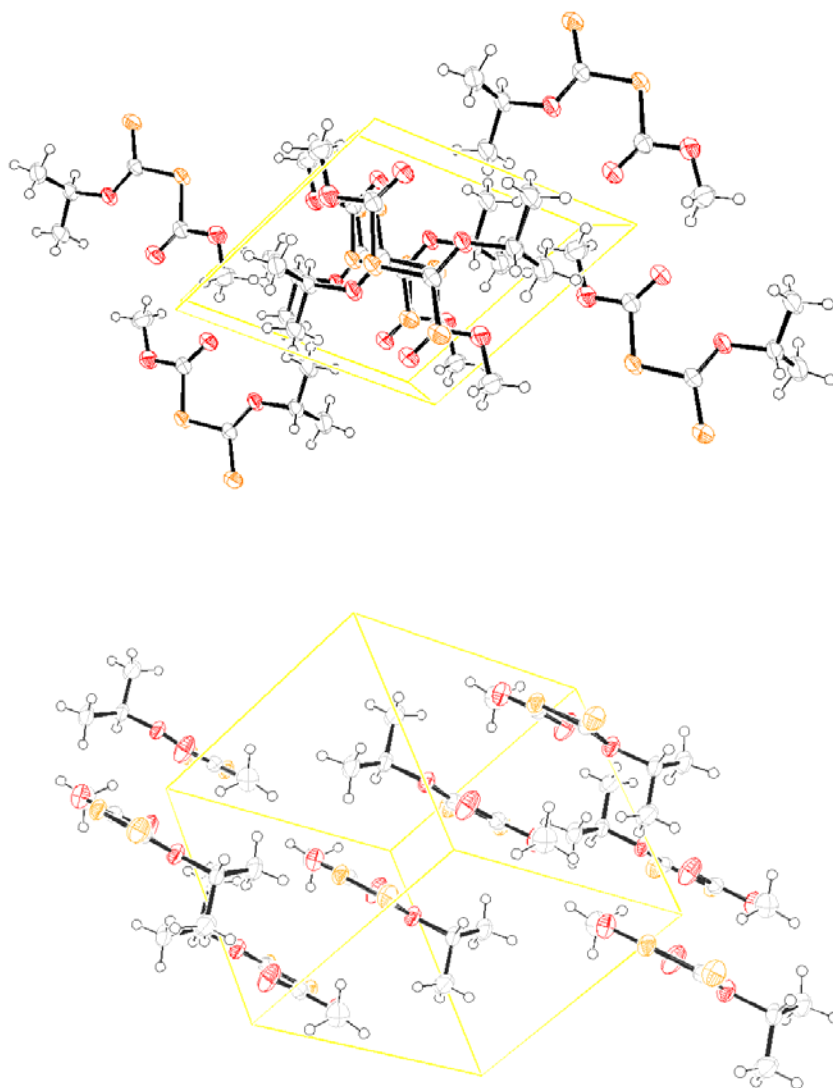


Figura 7.19 . Empaquetamiento del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$

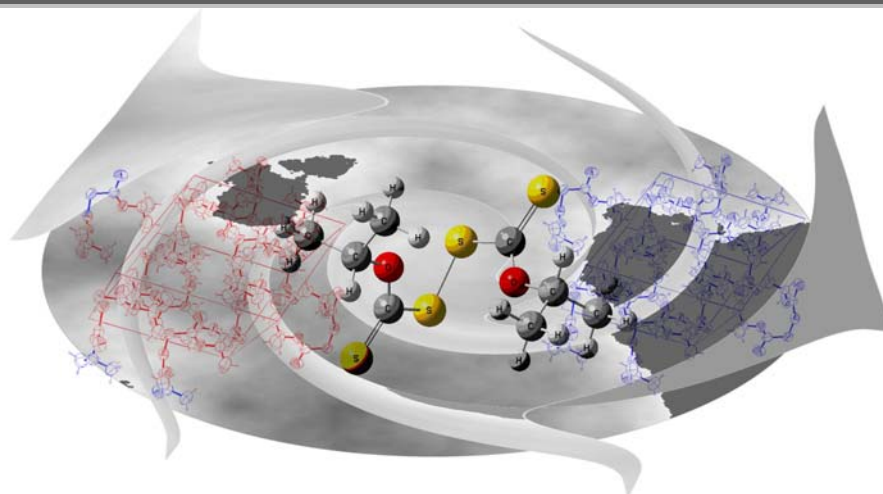
Como se observa en la comparación entre los parámetros geométricos calculados con diferentes aproximaciones teóricas y los valores obtenidos por difracción de rayos X a bajas temperaturas, hay una desviación en algunos de los valores predichos teóricamente con respecto al resultado experimental. Por ejemplo para el ángulo de torsión O(11)-C(12)-S(13)-C(15), los cálculos predicen un valor teórico aproximado de 27 grados, mientras que experimentalmente se observa que dicho ángulo adopta un valor alrededor de 5 grados. Estas desviaciones podrían ser explicadas debido a que en los cálculos computacionales se realizaron para la molécula aislada, mientras que la

medida experimentalmente se realizó sobre el compuesto en estado sólido, en cuya fase las distancias y los ángulos de enlace pueden estar afectados por factores del medio tales como las interacciones intermoleculares.

REFERENCIAS

1. Crozier, Ronald D. G. Alkyl xanthogen formate mixture as flotation agent. **1984** (USA). Códigos: USXXAM US 4454051 A 19840612, US 81-270362 19810604.
2. Fischer, Arthur H. Flotation reagent and process. **1979** U.S., Códigos: USXXAM US 4136020 19790123 Aplicación: US 76-740844 19761111. Prioridad: CAN 90:140535 AN 1979:140535.
3. Jones, M. H.; Woodcock, J. T. *Int. J. Miner. Process.* **1983**, *10*, 1-24.
4. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, *Sodium Ethyl Xanthate*, Priority Existing Chemical Secondary Notification Assessment, Report No.5S, **2000**, ISBN 0 642 42198 6.
5. Gómez Castaño, J. A.; Fantoni, A.; Romano, R. *J. Mol. Struct.* disponible en la red desde septiembre 14 de **2007**, *en prensa*.
6. Romano, R. M.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298-5305.
7. Verderame, F. D.; Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 43-48.
Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3326-3334. Lang, V. I.; Winn, J. S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5270-5274.
8. Bahou, M.; Lee, Y. C.; Lee, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 661-667.
9. Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D.; Jodl, H. *J. Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151-159.
10. Oki, M.; Nakanishi, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1972**, *45*, 1993-1995.
11. SHELTX-Plus, a Complex Software Package for SolVing, Refining and Displaying Crystal Structures, version SGI IRIS Indigo; Siemens: Munich, Germany, **1991**.

CAPÍTULO 8



8.1. Introducción

El disulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, es un compuesto usado ampliamente en la manufactura de cauchos.¹ Sin embargo, a pesar de ser comercial, la estructura cristalina es desconocida hasta el momento en la literatura. La necesidad del estudio de este compuesto surgió debido a que debe ser sintetizado como reactivo para la obtención del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$, además que contiene el grupo $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ el cual ha sido objeto de estudio en esta tesis.

En este capítulo se describe la estructura cristalina del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, se realiza una descripción vibracional completa basado en cálculos teóricos y se reasignan las absorciones IR y Raman. Asimismo, se comparan los parámetros geométricos obtenidos

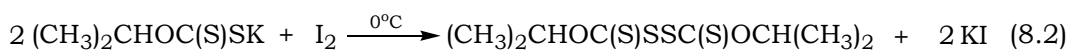
por medio de los cálculos teóricos con aquellos obtenidos experimentalmente por difracción de rayos X.

8.2. Síntesis

La síntesis del disulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.² Primero se preparó el isopropilxantato de potasio, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$ (ver capítulo 7, numeral 7.2.1), y después se realizó la oxidación de esta sal para obtener el dixantógeno $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$.

8.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

La preparación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ consiste en realizar una oxidación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$. Para ello se disolvieron 100 milimoles de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$ en 800 milimoles de agua y 800 milimoles de isopropanol. La solución se colocó en un baño de hielo y bajo agitación constante se adicionó lentamente yodo hasta que la solución presentó un color marrón oscuro persistente. En dicho punto, se suspendió la adición de yodo y se eliminó su exceso por adición gota a gota de una solución saturada de tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, hasta que la solución se tornó nuevamente amarillo claro. La ecuación 8.2 describe dicha reacción.



La oxidación de la sal de potasio puede ser realizada *in situ* sin necesidad de separar la sal de potasio de la mezcla madre, sino adicionando en este punto un poco de agua hasta disolver todos los cristales. Sin retirar la solución del baño de hielo, se adiciona el I_2 y se continua el procedimiento descrito en el párrafo anterior.

El producto se extrajo con éter etílico (~20 ml) y la fase etérea se lavó de manera vigorosa y consecutiva con agua (~20 ml cada vez). La fase acuosa se descartó y la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, $MgSO_4$, se filtró y se concentró a presión reducida obteniéndose cristales de color amarillo y olor desagradable.

El producto se purificó por recristalizaciones sucesivas utilizando isopropanol caliente (~45 °C). El color de los cristales cambia drásticamente con cada recristalización. Los cristales impuros son opacos y de color amarillo fuerte, mientras que los puros son cristalinos y de color blanco.

La identidad y pureza de la sustancia se determinó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS. Ver numerales 8.3.

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

Una vez realizado el proceso de síntesis y purificación, se procedió a determinar la pureza e identidad del compuesto preparado, por cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas.

8.3.1. 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

Relleno:	0,25 µm
Volumen de inyección:	1 µl
Temperatura del horno:	120 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de Inyección:	Split
Modo de control de flujo:	Presión
Presión:	120 kPa
Flujo total:	34,0 ml/min
Flujo de la Columna:	1,48 ml/min
Velocidad lineal:	45,6 cm/s
Flujo de la purga:	3 ml/min
Relación de Split:	20,0

Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
5	200	2

Programa de presión:

Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	0

Temperatura de la fuente de iones:	200 °C
Temperatura de la interfase:	250 °C
Tiempo de corte del solvente:	5 min
Potencial de ionización:	70 eV

8.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas

El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención de 13,5 minutos cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M⁺



igual a 270 u.m.a, el cual se relacionó con el compuesto $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$

La figura 8.1 muestran el espectro de masas y la tabla 8.1 lista los iones y sus abundancias relativas. Los fragmentos más abundantes en el espectro de masas corresponden a los fragmentos $(CH_3)_2CH^+$ ($m/z = 43$), $[CH_2CCH_3]^+$ ($m/z= 41$), $[SSC(S)]^+$ ($m/z= 108$), CH_2CH^+ ($m/z= 27$) y $[OC(S)SSC(S)]^+$ ($m/z= 168$).

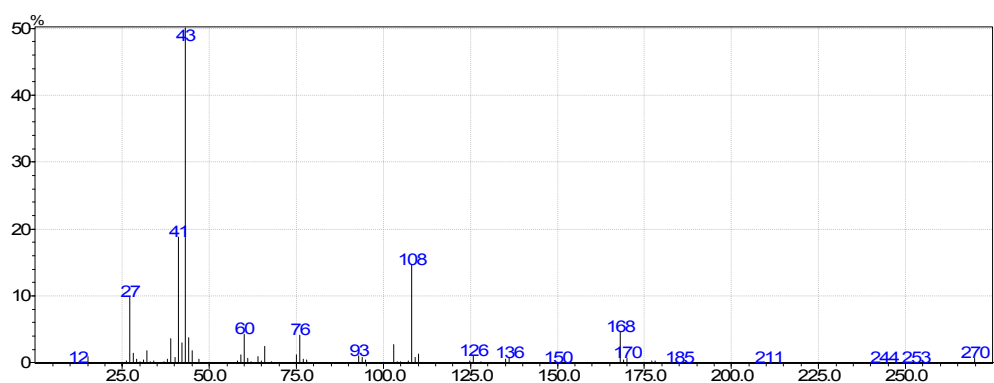


Figura 8.1. Espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$

Tabla 8.1. Fragmentos del espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$, intensidad relativa y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
15	0,9	CH_3^+
27	10,1	CH_2CH^+
28	1,4	CH_3CH^+
32	1,6	S^+
38	0,5	$[CHCCH]^+$
39	3,6	$[CHCCH_2]^+$
40	0,8	$[CH_2CCH_2]^+$
41	19,5	$[CH_2CCH_3]^+$
42	3,0	$CH_3CHCH_2^+ *$
43	100,0	$(CH_3)_2CH^+$

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
44	4,1	CS ⁺
45	1,6	CSH ⁺ *
59	1,2	(CH ₃) ₂ CHO ⁺
60	3,8	OCS ⁺
61	0,8	OCSH ⁺ * + O ¹³ CS ⁺
64	1,0	SS ⁺
66	2,7	³⁴ SS ⁺ + S ³⁴ S ⁺
75	1,2	
76	3,8	SCS ⁺
77	0,6	SCSH ⁺ *
93	1,1	
103	3,0	
108	16,4	[SSC(S)] ⁺
109	0,8	[SSC(SH)] ⁺ *
110	1,5	
126	1,2	
136	0,8	[OC(S)SSC] ⁺
168	5,4	[OC(S)SSC(S)] ⁺
270	0,8	[(CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(S)OCH(CH ₃) ₂] ⁺

* Fragmentos producidos por reordenamiento de H

8.4. Química computacional

Debido al tamaño de la molécula, se utilizó el programa Spartan'02 para encontrar los conformeros más estables usando la aproximación HF/6-31+G*. Los mínimos de energía encontrados se optimizaron con el programa Gaussian 03, usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con un

conjunto de funciones bases 6-31+G*. De éste modo se determinaron los principales mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Se calcularon los espectros vibracionales teóricos de cada estructura, así como también los parámetros geométricos, determinándose de este modo las distancias y los ángulos de enlace. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además de ello, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables que pueden ser observadas a temperatura ambiente.

8.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

En el capítulo 6 se estudiaron las posibles conformaciones del dixantógeno $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$ mostrando que las tres estructuras más estables corresponden a conformaciones del tipo *syn-anti-gauche-anti-syn*, *syn-syn-gauche-anti-syn* y *syn-syn-gauche-syn-syn*, donde algunos ángulos presentaban cierta distorsión. El $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ varía únicamente en el grupo unido a cada oxígeno, de este modo se determinará en que grado afecta el volumen de los grupos unidos al oxígeno provocando posiblemente alguna variación o distorsión importante en las conformaciones adoptadas.

Para los tres mínimos de energía más estables encontrados con el programa Spartan'02, *syn-anti-gauche-anti-syn*, *syn-syn-gauche-anti-syn* y *syn-syn-gauche-syn-syn*, se realizaron cálculos de optimización por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos con el programa Gaussian 03 usando diferentes aproximaciones teóricas. Se determinó que la diferencia de energía entre cada estructura sigue el mismo comportamiento encontrado en el estudio del $CH_3OC(S)SSC(S)OCH_3$.

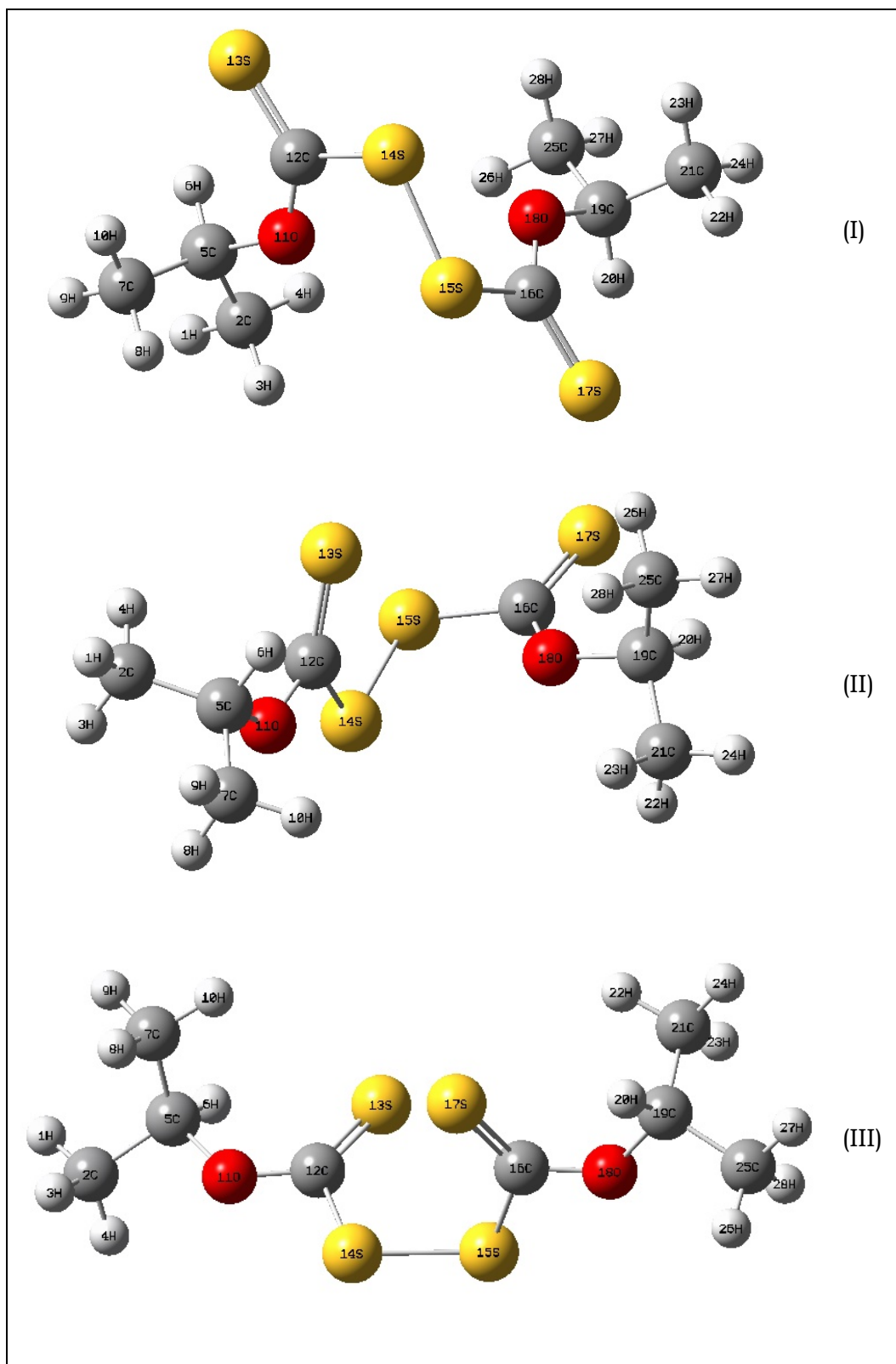


Figura 8.2. Estructuras más estables del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ calculadas por el modelo B3LYP/6-31+G*

Tabla 8.2. Ángulos de torsión y energías relativas de las estructuras I, II y III del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$, optimizadas con los modelos B3LYP/6-31+G* y HF/6-31+G*

	I		II		III	
	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a
$\tau_{[C(5)O(11)C(12)S(13)]}$	-3,1	-3,5	0,9	1,1	-1,4	-1,5
$\tau_{[S(13)C(12)S(14)S(15)]}$	178,1	178,3	-6,9	-6,7	-2,8	-2,0
$\tau_{[C(12)S(14)S(15)C(16)]}$	86,2	82,7	86,7	85,6	89,2	88,2
$\tau_{[S(14)S(15)C(16)S(17)]}$	178,1	178,3	175,5	175,3	-2,7	-1,9
$\tau_{[S(17)C(16)O(18)C(19)]}$	-3,1	-3,5	0,5	0,6	-1,3	-1,4
ΔE (kcal/mol)	0,00	0,00	1,56	1,21	2,90	2,22

La figura 8.2 ilustra las tres conformaciones más estables del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ y la tabla 8.2 describe los ángulos de torsión y las diferencias de energía calculadas con las aproximaciones B3LYP/6-31+G* y HF/6-31+G*. El ángulo diedro H-C-O-C de los grupos isopropilos, en todos los casos, adopta un ángulo de alrededor de 30 grados, por tanto, dicho ángulo no se tuvo en cuenta para fines de identificación de la conformación.

8.4.2. Determinación de los parámetros geométricos

Debido a la naturaleza sólida del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ y a su baja presión de vapor no fue posible realizar el estudio de matrices de esta sustancia con lo cual podrían haberse observado por lo menos las absorciones más intensas de la segunda conformación. Además la estructura cristalina resuelta sólo mostró la presencia de un confórmero. En la tabla 8.8 (numeral 8.8), en conjunto con los resultados

experimentales obtenidos por difracción de rayos X, se detallan los parámetros geométricos calculados de la conformación más estable (I).

8.4.3. Determinación del espectro vibracional

En primer lugar, con el fin de determinar si las energías encontradas para las estructuras halladas corresponden a mínimos de energía, se calcularon los espectros vibracionales de cada una de ellas. El cálculo de frecuencias confirmó que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se hallaron frecuencias negativas en ninguna de ellas.

Los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para la estructura más estable (I), se proporciona en la tabla 8.3, en conjunto con las intensidades relativas calculadas y las asignaciones correspondientes.

Tabla 8.3. Números de ondas calculados^a para la estructura I, *syn-anti-gauche-anti-syn*, del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
2992,4	(2)	(10)	3141,3	(4)	(7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2992,3	(2)	(<1)	3141,3	(<1)	(5)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2970,6	(2)	(4)	3135,0	(5)	(18)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2970,5	(2)	(13)	3134,8	(2)	(1)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2960,4	(<1)	(10)	3128,9	(2)	(7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2958,8	(4)	(8)	3128,6	(8)	(39)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2954,1	(3)	(13)	3121,4	(<1)	(4)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2953,7	(7)	(32)	3121,4	(<1)	(1)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2948,0	(1)	(9)	3100,7	(<1)	(4)	$\nu(\text{C-H})_{fuera\ de\ fase}$
2947,9	(<1)	(3)	3100,7	(<1)	(11)	$\nu(\text{C-H})_{en\ fase}$
2897,7	(1)	(100)	3059,4	(2)	(100)	$\nu_s(\text{CH}_3)$

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR^b}	I _{Raman^b}	Número de ondas	I _{IR^b}	I _{Raman^b}	
2897,4	(3)	(4)	3059,3	(4)	(4)	ν_s (CH ₃)
2892,1	(1)	(1)	3054,8	(1)	(2)	ν_s (CH ₃)
2891,8	(2)	(<1)	3054,7	(3)	(<1)	ν_s (CH ₃)
1482,9	(<1)	(<1)	1530,9	(1)	(<1)	δ (H-C-H)
1482,6	(1)	(<1)	1530,4	(2)	(<1)	δ (H-C-H)
1471,5	(<1)	(6)	1517,7	(<1)	(5)	δ (H-C-H)
1471,0	(1)	(1)	1517,6	(2)	(1)	δ (H-C-H)
1462,1	(<1)	(6)	1508,4	(<1)	(4)	δ (H-C-H)
1462,1	(<1)	(1)	1508,3	(<1)	(1)	δ (H-C-H)
1460,6	(<1)	(<1)	1504,0	(<1)	(<1)	δ (H-C-H)
1459,7	(<1)	(<1)	1503,1	(<1)	(<1)	δ (H-C-H)
1417,4	(<1)	(<1)	1444,3	(<1)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1416,9	(3)	(<1)	1443,8	(4)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1408,6	(<1)	(<1)	1428,6	(1)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1407,8	(3)	(<1)	1428,1	(5)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1374,7	(3)	(1)	1393,0	(3)	(2)	$\delta_{en\ fase}$ (H-C-O)
1372,4	(9)	(<1)	1391,3	(3)	(1)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (H-C-O)
1353,4	(<1)	(1)	1380,8	(<1)	(1)	δ (H-C-C)
1353,3	(1)	(<1)	1380,5	(2)	(<1)	δ (H-C-C)
1295,4	(24)	(4)	1305,9	(26)	(2)	$\nu_{en\ fase}$ (O-C)
1291,0	(100)	(1)	1301,0	(100)	(<1)	$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (O-C)
1183,4	(1)	(<1)	1213,1	(1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
1183,2	(<1)	(1)	1213,0	(<1)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1135,6	(1)	(<1)	1168,9	(<1)	(<1)	ν_{as} (C-C-C) <i>en fase</i>
1134,6	(6)	(1)	1168,8	(4)	(1)	ν_{as} (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
1117,0	(22)	(1)	1127,7	(22)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1108,3	(22)	(<1)	1122,7	(27)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
1027,8	(9)	(3)	1031,7	(18)	(11)	$\nu_{en\ fase}$ (C=S)
1012,2	(79)	(<1)	1015,8	(94)	(1)	$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (C=S)
928,2	(<1)	(1)	958,1	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
928,1	(<1)	(<1)	958,0	(1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
922,7	(<1)	(<1)	948,4	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
922,2	(<1)	(<1)	948,3	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
892,0	(7)	(3)	912,4	(4)	(2)	<i>v_s</i> (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
891,1	(2)	(<1)	911,7	(2)	(<1)	<i>v_s</i> (C-C-C) <i>en fase</i>
788,3	(4)	(<1)	805,7	(4)	(<1)	<i>v</i> <i>fuera de fase</i> (C-O)
787,3	(1)	(3)	804,2	(<1)	(4)	<i>v</i> <i>en fase</i> (C-O)
673,0	(<1)	(<1)	693,7	(1)	(<1)	<i>v</i> <i>fuera de fase</i> (C-S)
672,9	(<1)	(3)	693,5	(<1)	(2)	<i>v</i> <i>en fase</i> (C-S)
577,4	(<1)	(<1)	571,8	(<1)	(<1)	δ _{oop} ^c (C=S) <i>fuera de fase</i>
554,1	(<1)	(1)	548,7	(<1)	(<1)	δ _{oop} ^c (C=S) <i>en fase</i>
525,7	(<1)	(3)	477,5	(<1)	(3)	<i>v</i> (S-S)
452,8	(<1)	(<1)	464,1	(<1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (O-C=S)
447,6	(<1)	(2)	449,5	(<1)	(6)	δ <i>en fase</i> (C-O-C)
430,7	(1)	(<1)	443,0	(1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (C-O-C)
429,8	(<1)	(2)	433,7	(1)	(6)	δ <i>en fase</i> (S=C-S)
381,1	(1)	(<1)	390,8	(1)	(<1)	δ <i>en fase</i> (C-C-O)
375,4	(<1)	(1)	385,3	(<1)	(3)	δ <i>en fase</i> (C-C-O)
326,7	(<1)	(<1)	328,4	(<1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (C-C C)
318,8	(<1)	(1)	326,4	(<1)	(1)	δ <i>en fase</i> (C-C C)
301,5	(1)	(<1)	300,5	(1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (S=C-S)
250,8	(<1)	(1)	252,2	(<1)	(1)	τ (CH ₃)
246,1	(<1)	(<1)	247,4	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
211,2	(<1)	(<1)	211,7	(<1)	(1)	δ <i>en fase</i> (O-C=S)
210,7	(<1)	(<1)	210,8	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
210,4	(<1)	(<1)	210,2	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
198,8	(1)	(<1)	195,5	(1)	(<1)	τ (C-C-O-C)
195,7	(<1)	(1)	190,0	(<1)	(3)	τ (C-C-O-C)
125,4	(<1)	(<1)	126,0	(<1)	(1)	τ (C-O-C-S)
113,0	(<1)	(<1)	113,6	(<1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
89,4	(<1)	(<1)	88,2	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-S)
86,0	(<1)	(<1)	87,2	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-S)

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
54,7	(<1)	(<1)	56,0	(<1)	(<1)	τ (H-C-O-C)
50,9	(<1)	(<1)	51,2	(<1)	(1)	τ (H-C-O-C)
30,8	(<1)	(<1)	30,0	(<1)	(<1)	τ (C-C-O-C)
26,6	(<1)	(<1)	25,4	(<1)	(<1)	τ (C-C-O-C)
23,1	(<1)	(<1)	21,7	(<1)	(<1)	τ (C-S-S-C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

8.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ 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 8.4 se presentan las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los conformeros I, II y III, calculados con los métodos HF y B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G*. Las tres estructuras pueden presentarse en dos formas enantioméricas debido a la disposición de libro abierto alrededor del enlace S-S, las cuales tienen la misma energía. Por tanto, todas las especies poseen una degeneración igual a dos.

Tabla 8.4. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para los conformeros I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y poblaciones porcentuales calculadas^a

Método	Estructura	I	II	III
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,21	2,22
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	0,89	1,84
	% calculado a 25 °C	78,9	17,6	3,5
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,56	2,90
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,31	2,33
	% calculado a 25 °C	88,6	9,7	1,7

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

En los espectros vibracionales experimentales, podrían observarse las absorciones más intensas y de mayor diferencia de energía del segundo conformero, cuya contribución se predice teóricamente relativamente importante. Sin embargo, dada las características de la muestra y la baja presión de vapor, la medición en matriz no pudo ser realizada, y por tanto el ancho de banda propio de la sustancia en fase sólida puede solapar fácilmente la mayoría de las absorciones que pueden observarse del segundo conformero. Este hecho se discutirá más adelante en el numeral 8.5.

8.5. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ se midieron los espectros FTIR y FTRaman del sólido. El espectro FTIR se midió en un espectrofotómetro NICOLET NEXUS equipado con detectores MCTB (para un rango de 4000-400 cm^{-1}) o DTGS (para un rango de 600-180 cm^{-1} respectivamente). El espectro del sólido se midió a temperatura ambiente en pastillas de KBr para la región de 4000 a 400 cm^{-1} y CsI para la región de 600 a 180 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. El

espectro FTRaman se midió en un espectrofotómetro Bruker 66 provisto con un accesorio Raman Bruker modelo FRA106 a temperatura ambiente, utilizando un tubo capilar en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 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.

El espectro FTIR obtenido se comparó con los espectros parcialmente reportados en la literatura.^{3,4,5} Dada la simetría de la molécula se esperaría que las absorciones correspondientes a cada grupo de átomos ubicado a cada lado del enlace S-S sean equivalentes y tengan exactamente el mismo valor de número de ondas. Sin embargo, se encontró que en algunas bandas se presentaba duplicación, observada en forma de hombros o ensanchamientos.

No obstante, los cálculos computacionales ayudaron a esclarecer la asignación. Según las simulaciones realizadas, cada grupo ubicado a cada lado del enlace S-S, posee una energía similar y por tanto las absorciones recaen en el mismo número de ondas, pero se produce un acoplamiento de vibración simétrico (*en fase*) y otro antisimétrico (*fuera de fase*) entre ellos, los cuales son los causantes de dicho corrimiento. En un acoplamiento *en fase* los ángulos o la distancia de ambos grupos de átomos se alargan o acorta al mismo tiempo, mientras que se dice que es *fuera de fase* cuando se observa que mientras el ángulo o la distancia de uno de los grupos se alarga, el otro se acorta y viceversa.

La tabla 8.5 compara los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones y las encontradas experimentalmente (FTIR y Raman del producto en estado sólido) para la estructura más estable (I), así como las asignaciones tentativas correspondientes. Se podría haber esperado que en los espectros experimentales se observaran absorciones pertenecientes al conformero menos estable (II), al menos aquellas predichas de mayor intensidad y mayor diferencia de energía. Así, los estiramientos correspondientes a los modos O-C podrían haber sido observados, principalmente el estiramiento *fuera de fase* C-O para el cual se predice un corrimiento de -16 cm^{-1} con respecto al número de ondas

del conformero más estable. Sin embargo, en los espectros experimentales FTIR y FTRaman no se observa ninguna absorción que pueda ser relacionada con el segundo conformero, aunque vale la pena remarcar que las bandas son anchas y podrían estar enmascarando dichas absorciones. Así por ejemplo, la absorción correspondiente al estiramiento *fuera de fase* O-C del conformero más estable, la banda a 1272 cm^{-1} , la cual es muy intensa, se extiende desde 1323 hasta 1173 cm^{-1} , enmascarando de esta forma incluso también el estiramiento *en fase* O-C del conformero I. En los espectros FTRaman las absorciones se predicen como poco intensas haciendo, en este caso, difícil de ser observadas a pesar que en general el ancho de banda es menor que en IR. Los espectros FTIR y FTRaman obtenidos experimentalmente se ilustran en las figuras 8.3 y 8.4 para las zonas de 3500 a 400 cm^{-1} y 600 a 180 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 8.5. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-31+G* para la estructura I del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	% IR ^a	% Raman ^a	FTIR	Raman	
3141,3	(4)	(7)	2984		$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3141,3	(<1)	(5)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3135,0	(5)	(18)	2979	2982	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3134,8	(2)	(1)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3128,9	(2)	(7)	2952	2949	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3128,6	(8)	(39)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3121,4	(<1)	(4)	2932	2935	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3121,4	(<1)	(1)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3100,7	(<1)	(4)			$\nu(\text{C-H})_{fuera\ de\ fase}$
3100,7	(<1)	(11)	2920	2920	$\nu(\text{C-H})_{en\ fase}$
3059,4	(2)	(100)	2895	2895	$\nu_s(\text{CH}_3)$

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	% IR ^a	% Raman ^a	FTIR	Raman	
3059,3	(4)	(4)			$\nu_s(CH_3)$
3054,8	(1)	(2)		2869	$\nu_s(CH_3)$
3054,7	(3)	(<1)	2871		$\nu_s(CH_3)$
			2602		ν fuera de fase (O-C) + δ_{en} fase (H-C-O)
			2532		2 ν fuera de fase (O-C)
			2353		ν fuera de fase (O-C) + δ (CH ₃ -C)
			2270		ν fuera de fase (O-C) + ν fuera de fase (C=S)
			2022		ν fuera de fase (C=S) + ν_{en} fase (C=S)
			1956		ν fuera de fase (O-C) + ν fuera de fase (C-S)
			1689		ν fuera de fase (C=S) + ν fuera de fase (C-S)
			1589		2 ν fuera de fase (C-O)
1530,9	(1)	(<1)	1465		δ (H-C-H)
1530,4	(2)	(<1)			δ (H-C-H)
1517,7	(<1)	(5)		1453	δ (H-C-H)
1517,6	(2)	(1)	1457		δ (H-C-H)
1508,4	(<1)	(4)	1448	1445	δ (H-C-H)
1508,3	(<1)	(1)			δ (H-C-H)
1504,0	(<1)	(<1)	1419		δ (H-C-H)
1503,1	(<1)	(<1)			δ (H-C-H)
1444,3	(<1)	(<1)			δ (CH ₃) wagging
1443,8	(4)	(<1)	1387	1387	δ (CH ₃) wagging
1428,6	(1)	(<1)			δ (CH ₃) wagging
1428,1	(5)	(<1)	1373		δ (CH ₃) wagging

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	% IR ^a	% Raman ^a	FTIR	Raman	
1393,0	(3)	(2)	1354	1351	$\delta_{en\ fase}$ (H-C-O)
1391,3	(3)	(1)			$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (H-C-O)
1380,8	(<1)	(1)		1340	δ (H-C-C)
1380,5	(2)	(<1)	1341		δ (H-C-C)
1305,9	(26)	(2)		1278	$\nu_{en\ fase}$ (O-C)
1301,0	(100)	(<1)	1272	1268	$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (O-C)
1213,1	(1)	(<1)	1186		δ (CH ₃ -C)
1213,0	(<1)	(1)		1185	δ (CH ₃ -C)
1168,9	(<1)	(<1)			ν_{as} (C-C-C) <i>en fase</i>
1168,8	(4)	(1)	1146	1147	ν_{as} (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
1127,7	(22)	(1)	1092	1089	δ (CH ₃ -C)
1122,7	(27)	(<1)	1083		δ (CH ₃ -C)
1031,7	(18)	(11)	1027	1019	$\nu_{en\ fase}$ (C=S)
1015,8	(94)	(1)	1003	1003	$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (C=S)
958,1	(<1)	(<1)			δ (CH ₃ -C)
958,0	(1)	(<1)	939	942	δ (CH ₃ -C)
948,4	(<1)	(<1)	934	934	δ (CH ₃ -C)
948,3	(<1)	(<1)			δ (CH ₃ -C)
912,4	(4)	(2)	898	899	ν_s (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
911,7	(2)	(<1)			ν_s (C-C-C) <i>en fase</i>
805,7	(4)	(<1)	795		$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (C-O)
804,2	(<1)	(4)		796	$\nu_{en\ fase}$ (C-O)
693,7	(1)	(<1)	690		$\nu_{fuera\ de\ fase}$ (C-S)
693,5	(<1)	(2)		691	$\nu_{en\ fase}$ (C-S)

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	% IR ^a	% Raman ^a	FTIR	Raman	
571,8	(<1)	(<1)	567	566	δ_{oop}^b (C=S) _{fuera de fase}
548,7	(<1)	(<1)	545	548	δ_{oop}^b (C=S) _{en fase}
477,5	(<1)	(3)		501	ν (S-S)
464,1	(<1)	(<1)	468	467	$\delta_{fuera de fase}$ (O-C=S)
449,5	(<1)	(6)		457	$\delta_{en de fase}$ (C-O-C)
443,0	(1)	(<1)			$\delta_{fuera de fase}$ (C-O-C)
433,7	(1)	(6)	443	444	$\delta_{en fase}$ (S=C-S)
390,8	(1)	(<1)	396		$\delta_{fuera de fase}$ (C-C-O)
385,3	(<1)	(3)	384	382	$\delta_{en fase}$ (C-C-O)
328,4	(<1)	(<1)			$\delta_{fuera de fase}$ (C-C C)
326,4	(<1)	(1)	331	330	$\delta_{en fase}$ (C-C C)
300,5	(1)	(<1)	305	302	$\delta_{fuera de fase}$ (S=C-S)
252,2	(<1)	(1)	257	254	τ (CH ₃)
247,4	(<1)	(<1)		248	τ (CH ₃)
211,7	(<1)	(1)	219	219	$\delta_{en fase}$ (O-C=S)
210,8	(<1)	(<1)			τ (CH ₃)
210,2	(<1)	(<1)	206		τ (CH ₃)
195,5	(1)	(<1)	200		τ (C-C-O-C)
190,0	(<1)	(3)		200	τ (C-C-O-C)
126,0	(<1)	(1)		142	τ (C-O-C-S)
113,6	(<1)	(<1)		128	τ (C-O-C-S)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

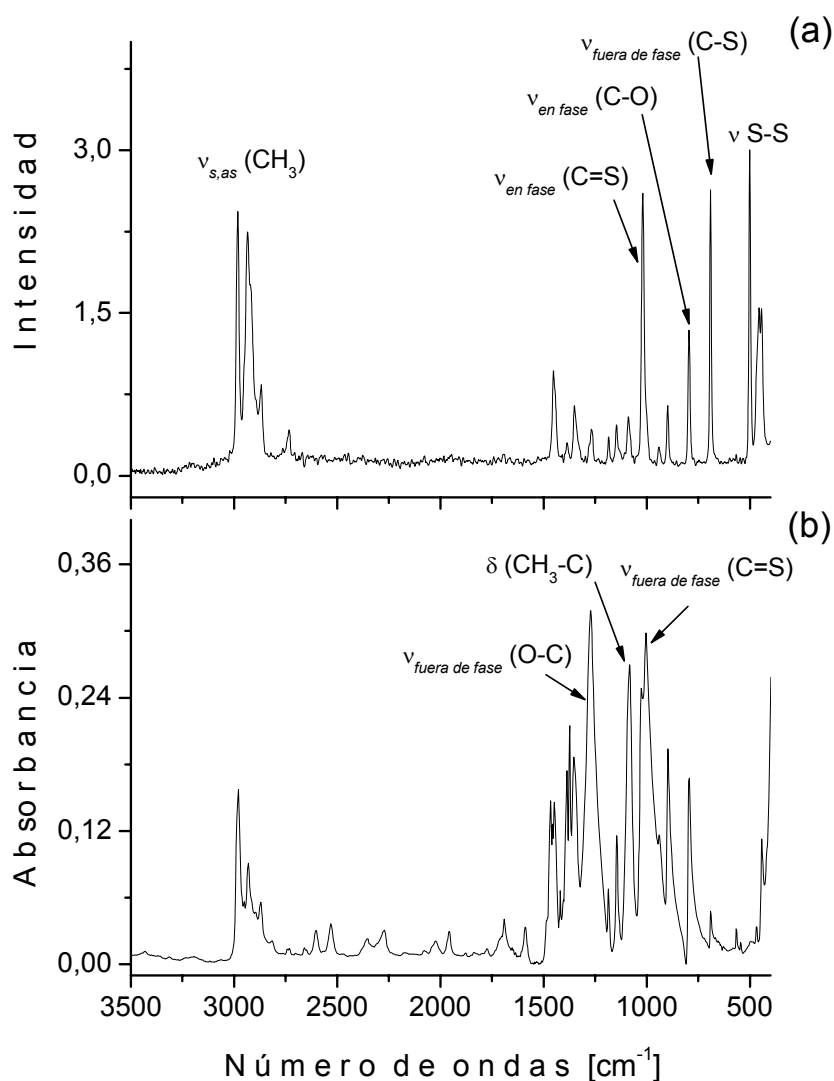


Figura 8.3. Espectros FTRaman (a) y FTIR (b) del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ tomados en fase sólida en la región de 3500 a 400 cm^{-1}

En el espectro IR también se observaron diferentes absorciones relativamente poco intensas en la región entre 1650 y 1550 cm^{-1} , las cuales no son predichas por ningún cálculo teórico. Dichas absorciones se plantean en este trabajo como una serie de sobretonos y bandas de combinación.

En este capítulo se realiza una reasignación de las absorciones observadas para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en comparación con las asignación reportadas por Andreev y colaboradores en 2003.⁵ Por

ejemplo, en dicho trabajo se asignó la absorción alrededor de 691 cm^{-1} al modo $\nu C=S$ y la banda alrededor de 1005 cm^{-1} al $\nu_s\text{ COC}$.

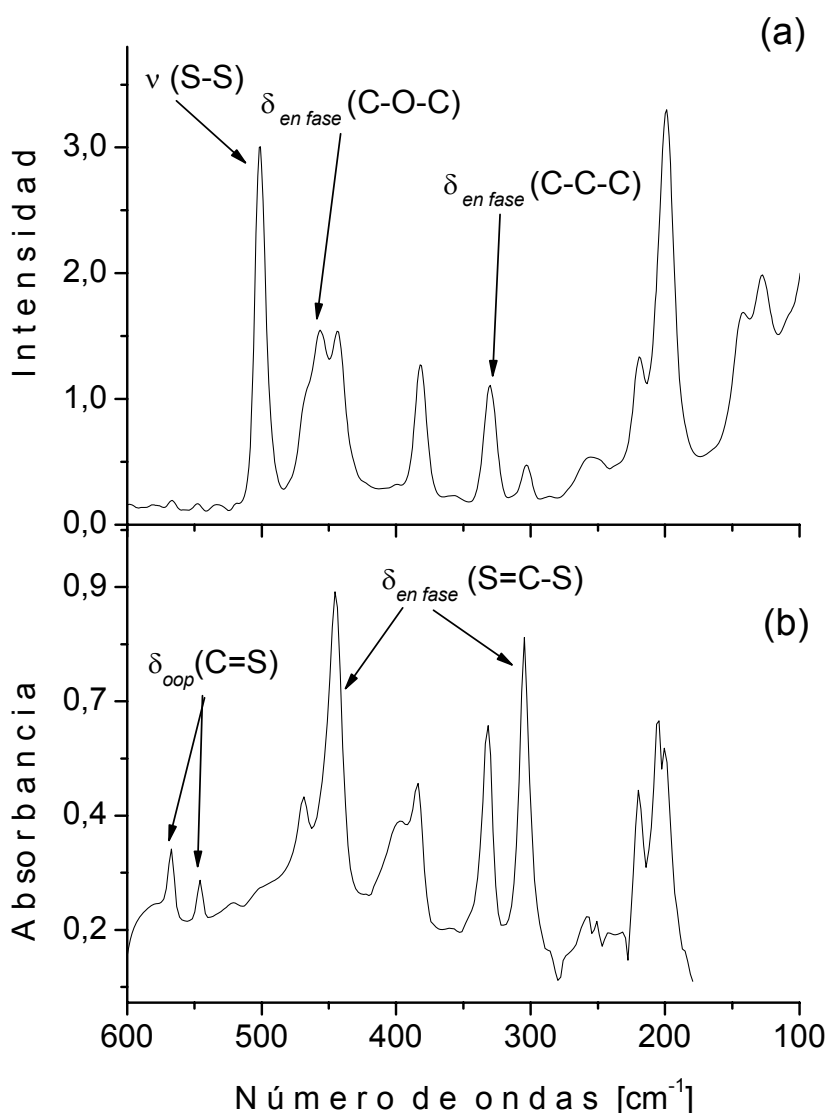


Figura 8.4. Espectros FTRaman (a) y FTIR (b) del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ tomados en fase sólida en la región de $600\text{ a }180\text{ cm}^{-1}$

Los cálculos computacionales predicen que los modos vibracionales se acoplan en movimientos *en fase* y *fuera de fase*. Los cálculos realizados (B3LYP/6-31+G*) predicen que los modos $\nu C=S$ y $\nu O-C$ aparecen en la región alrededor de 1032 y 1016 cm^{-1} para los estiramientos *en fase* y *fuera de fase* respectivamente del $C=S$ y 1306 y 1301 cm^{-1} para los estiramientos *en fase* y *fuera de fase* respectivamente

del O-C. De este modo, experimentalmente se asignaron las absorciones alrededor de 1278 cm^{-1} (Raman), 1272 cm^{-1} (IR) a los modo $\nu\text{O-C}$ *en fase* y *fuera de fase* respectivamente y las absorciones alrededor de 1027 y 1003 cm^{-1} a los modo $\nu\text{C=S}$ *en fase* y *fuera de fase* respectivamente. La absorción alrededor de 691 se reasignó al modo ν (C-S).

8.6. Espectroscopía UV visible

El espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH(CH}_3)_2$ se midió en solución usando solventes con diferentes polaridades, con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 9 UV en la región de 200 a 800 nm .

La tabla 8.6 resume los máximos de absorción observadas con cada solvente, así como las absortividades molares que pudieron ser medidas, pues debido a la baja solubilidad del compuesto en agua, no fue posible determinar la concentración de la solución, además, el máximo alrededor de 360 nm se observa en soluciones concentradas ($\sim 10^{-3}\text{ M}$), pero debido a la tendencia del corrimiento con la polaridad se esperaba que dicho máximo esté por encima de 358 nm . El efecto de corrimiento hacia el azul (efecto hipsocrómico) al aumentar la polaridad del solvente se asocia con las transiciones $n\rightarrow\pi^*$ de los grupos C=S (ver figura 8.5).

Como se muestra en la figura 8.6, se observan otros máximos de absorción más intensos alrededor de 286 , 242 y 226 nm (en isopropanol). Sin embargo, con tetracloruro de carbono dichas absorciones no se observaron y en agua las absorciones alrededor de 286 y 342 sufren un corrimiento hacia el rojo (efecto batocrómico) y la absorción alrededor de 226 permanece invariable. Dichas absorciones se describen como transiciones permitidas $\pi\rightarrow\pi^*$ de los cromóforos $-\text{O-C(S)-S}$.

Tabla 8.6. Máximos de absorción obtenidos por espectroscopía UV-Visible del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ en solventes con diferentes polaridades

	Solvente (constante dieléctrica) ^a		
	CCl_4 (2,238)	$(CH_3)_2CHOH$ (18,3)	H_2O (78,54)
λ	362	360	-
(ϵ)	(84,8)	(64,8)	
λ	-	286	300
(ϵ)		(8246,5)	
λ	-	242	258
(ϵ)		(17063,3)	
λ	-	226	226
(ϵ)		(15686,1)	

^a Referencia 6

λ Longitud de onda en nm

ϵ Absortividad Molar en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

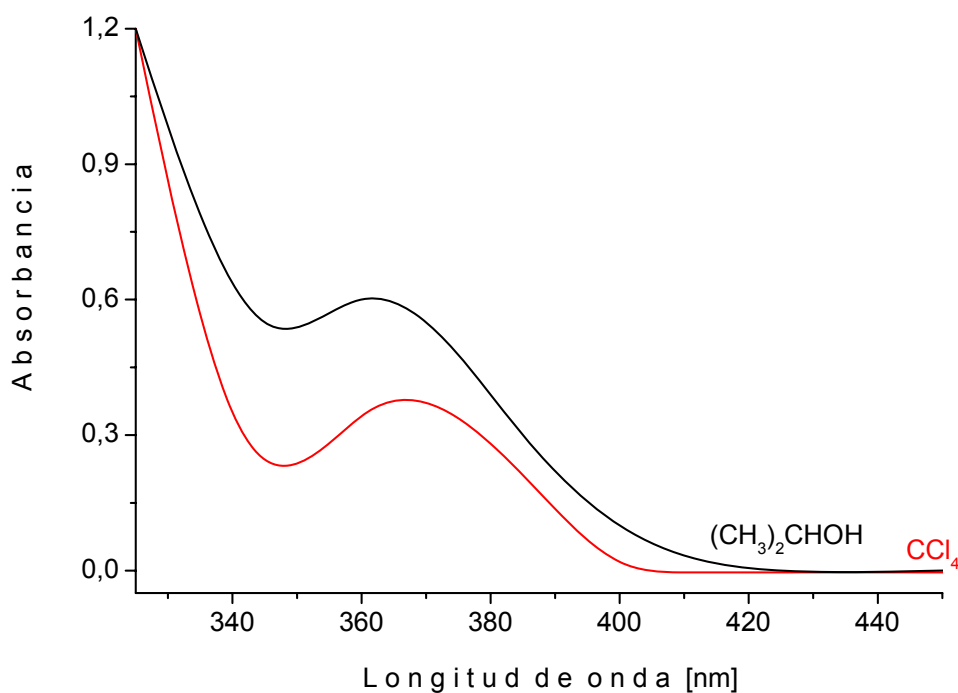


Figura 8.5. Espectro UV-visible del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3} M$) en la región 325 a 450 nm

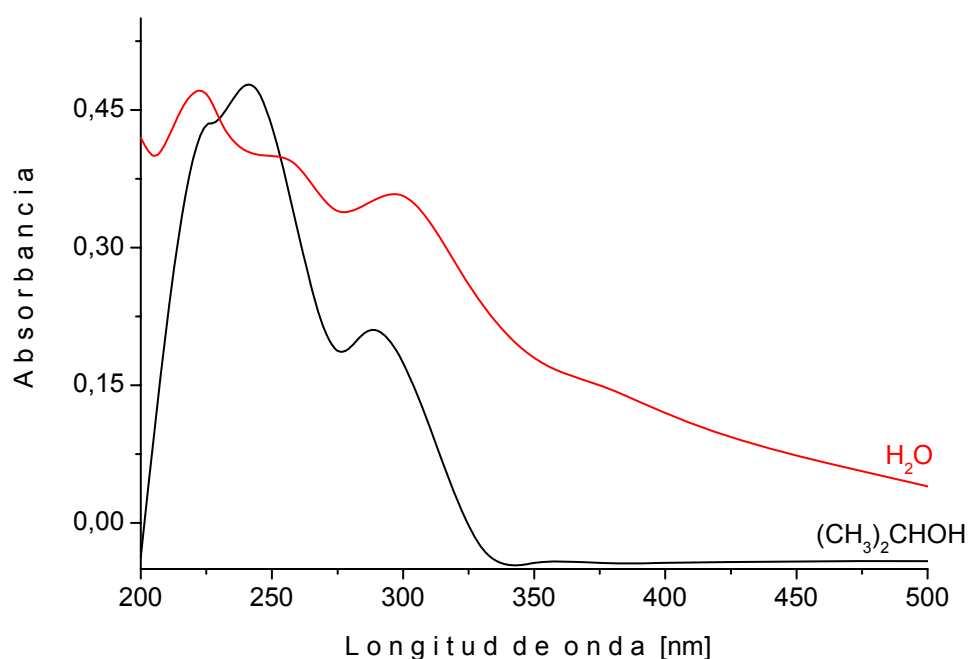


Figura 8.6. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-5}$ M) en la región 200 a 500 nm

8.7. Fenómeno Raman prerresonante

El estudio Raman prerresonante del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ se realizó utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} con un espectrofotómetro Spex-Ramalog empleando una resolución de 5 cm^{-1} . Se utilizaron diferentes longitudes de onda de excitación provenientes de un láser de Ar Spectra-Physics modelo 165 tales como 514,5 y 488,0 nm con una potencia de 15 mW. Además, se compararon estas medidas con la realizada empleando la excitación proveniente de un láser Nd-YAG de 1064 nm. Para calibrar los números de ondas se empleó la banda a 459 cm^{-1} del CCl_4 y se utilizó K_2SO_4 como estándar interno.

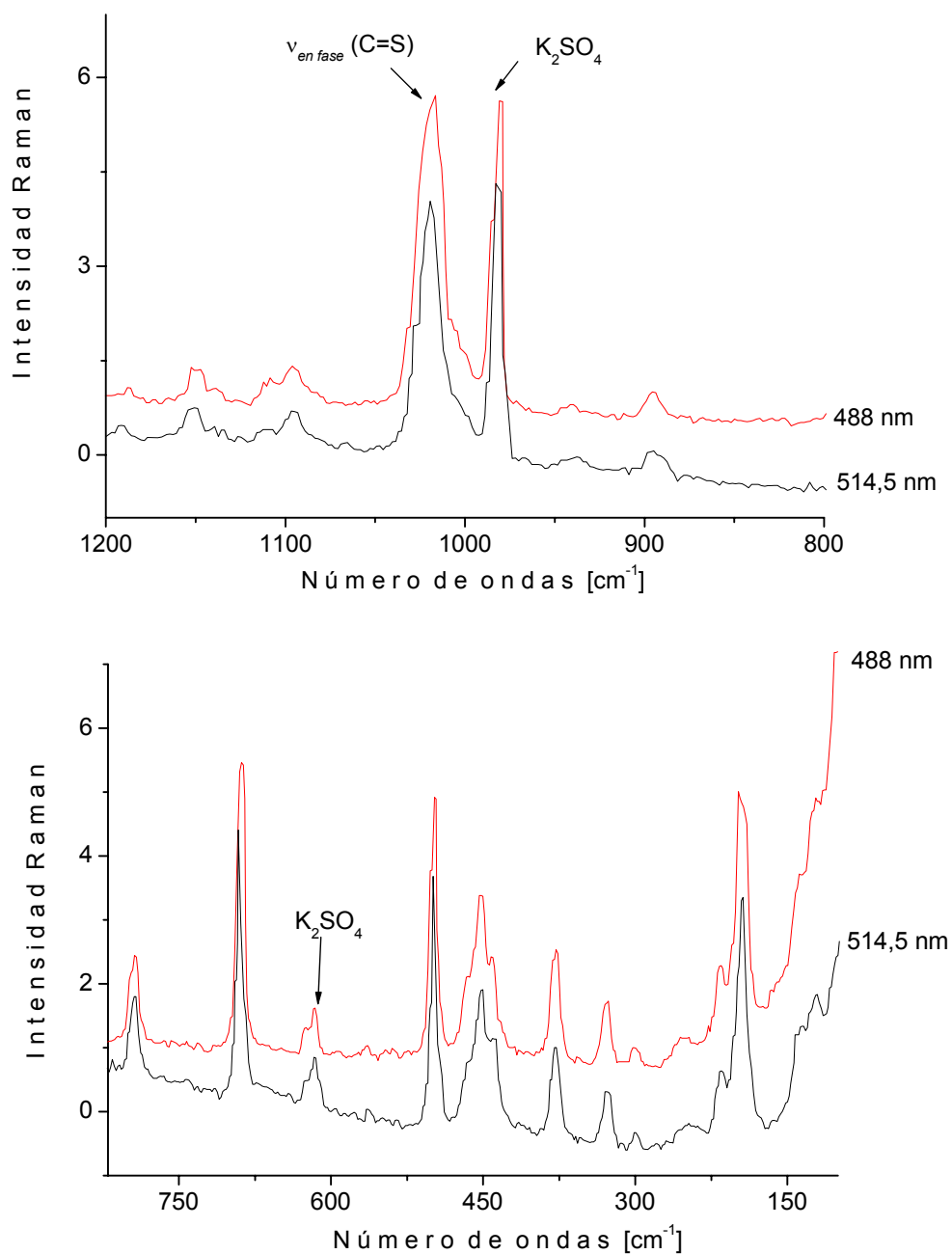


Figura 8.7. Espectros Raman del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ en dos regiones diferentes del espectro, entre 1200 y 800 cm^{-1} y 820 y 100 cm^{-1} , excitados con 514 nm y 488 nm, empleando K_2SO_4 como estándar

En el estudio de Raman prerresonante se observó un aumento de la intensidad de la absorción asignada al modo ν (C=S) cuando la excitación pasa de 514,5 a 488,0 nm el cual se relaciona con la absorción UV observada alrededor de 358 nm, asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S. Dicha absorción UV es muy poco intensa y por ello es

entendible que los cambios en las intensidades de las absorciones en Raman no sean tan drásticas como se esperan al acercarse al punto de resonancia y por ello se hace más evidente en la absorción que involucra al modo ν (C=S). Tal vez los cambios son más contundentes al realizar el experimento con líneas de excitación de mayor energía, pero por limitaciones en el equipo no fue posible realizar dichas medidas. La figura 8.7. muestra dos regiones del espectro Raman, entre 1200 y 800 cm^{-1} y 820 y 100 cm^{-1} , donde se observa el comportamiento explicado en este párrafo.

8.8. Estructura Cristalina

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH}(\text{CH}_3)_2$ es un sólido cristalino de color blanco. Los cristales para el análisis de rayos X se obtuvieron por rescristalización con isopropanol a $\sim 45^\circ\text{C}$. A pesar de que se trata de un compuesto conocido, la estructura cristalina no había sido reportada anteriormente.

Los datos de rayos-X se colectaron en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 con el programa EXPRESS⁷ y fueron reducidos con XCAD4.⁸ Los datos se corrigieron por absorción con PLATON.⁹ La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa SHELXS¹⁰ y luego fue completada mediante métodos de Fourier con sus átomos no H refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL.¹¹ Los átomos de hidrógeno se posicionaron estereoquímicamente y se refinaron acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados por enlaces covalentes. La recolección de datos y el procesamiento de los parámetros se lista en la tabla 8.7.

Tabla 8.7. Datos cristalográficos para el $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$

Fórmula química	$C_8H_{14}O_2S_4$
Peso Molecular	270,43
Temperatura [K]	294
Longitud de onda [Å]	1,541838
Tipo de radiación (monocromador de grafito)	CuK α
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a [Å]=9,735(1) b [Å]=12,588(3) c [Å]=12,131(2) α [°]=90,00 β [°]=112,65 γ [°]=90,00
Volumen [Å ³]	1371,9(4)
Z	4
Densidad calculada [Mg/m ³]	1,309
Coefficiente de Absorción	6,186
F(000)	568
Tamaño del cristal	0,36x0,24x0,20 mm ³
Rango θ [°] para la colección de datos	4,92 – 68,00
Rango de los índices de Miller	-11≤h≤0, -1≤k≤15, -13≤l≤14
Total de reflexiones colectadas	2798
Acuerdo entre reflexiones equivalentes	0,0572
Completeness a $\theta = 68,00^\circ$	96,4%

Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa
Datos / restricciones / parámetros	2408/0/131
Bondad del ajuste en F ²	1,065
Transmisión máxima y mínima	0,4126, 0,1587
Índices final de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0,0720 , wR2 = 0,1911
Índices de R (todos los datos)	R1= 0,0806 , wR2 = 0,2066
Picos máximo y mínimo en mapa Fourier diferencia final (e. Å ⁻³)	0,769 y -0,474

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ con cuatro moléculas por celda unidad. Los parámetros geométricos encontrados experimentalmente se listan en la tabla 8.8 en comparación con los calculados utilizando diferentes modelos teóricos. Las mayores desviaciones observadas en las predicciones de los cálculos teóricos con respecto a los datos experimentales se originan en los ángulos diedros, τ , C(16)-O(18)-C(19)-C(21) y C(16)-O(18)-C(19)-C(25), donde se observa una desviación de más de 20 grados en cada ángulo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en los cálculos teóricos, las moléculas se simulan en estado libre. Las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 ilustran la estructura cristalina y el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina.

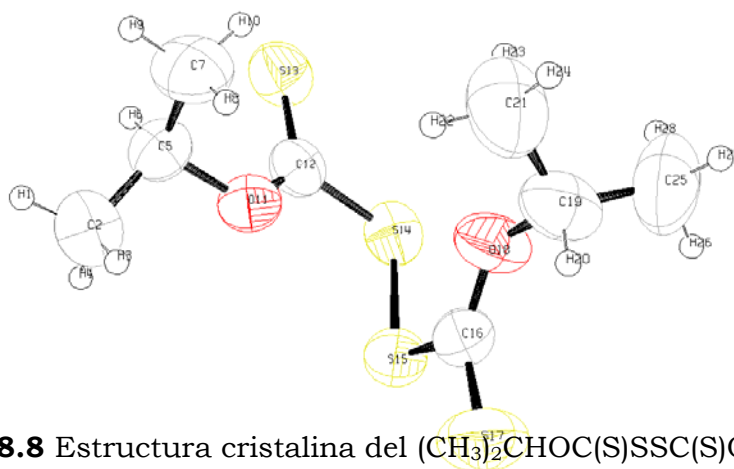


Figura 8.8 Estructura cristalina del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

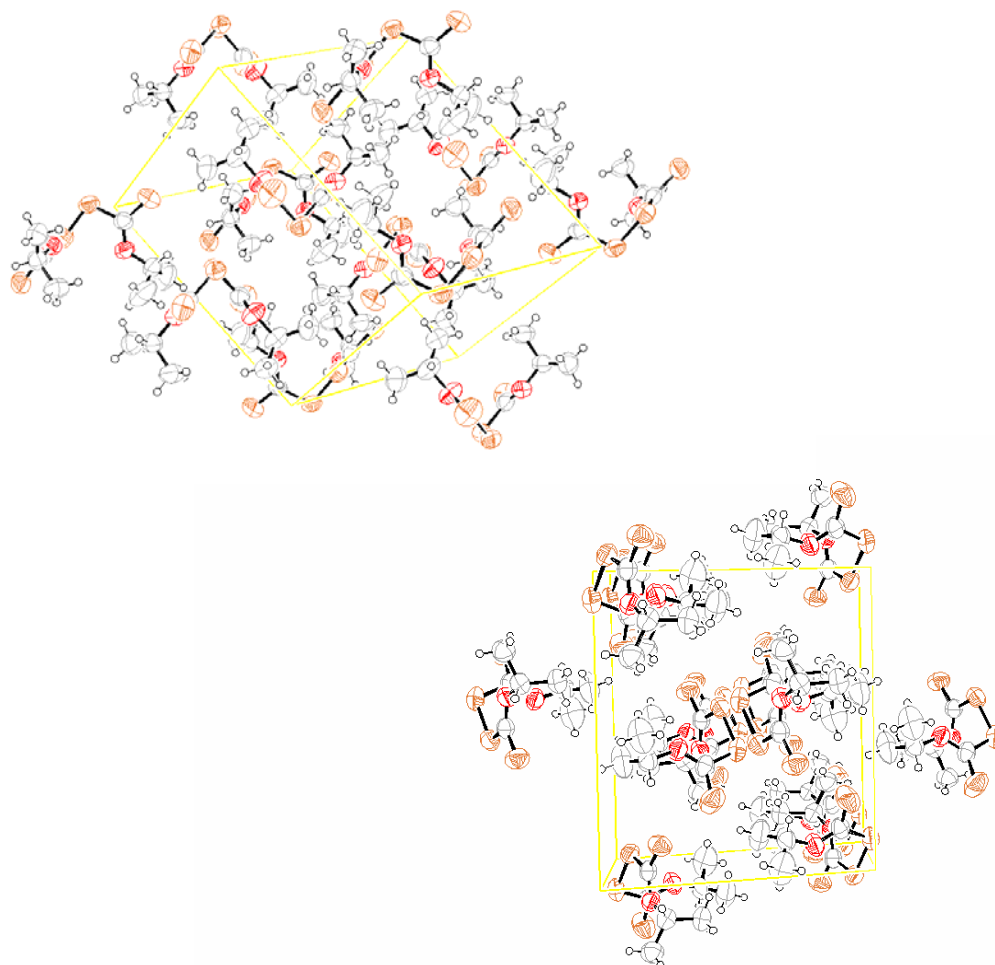


Figura 8.9 . Empaquetamiento del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ vista con átomos de hidrógeno

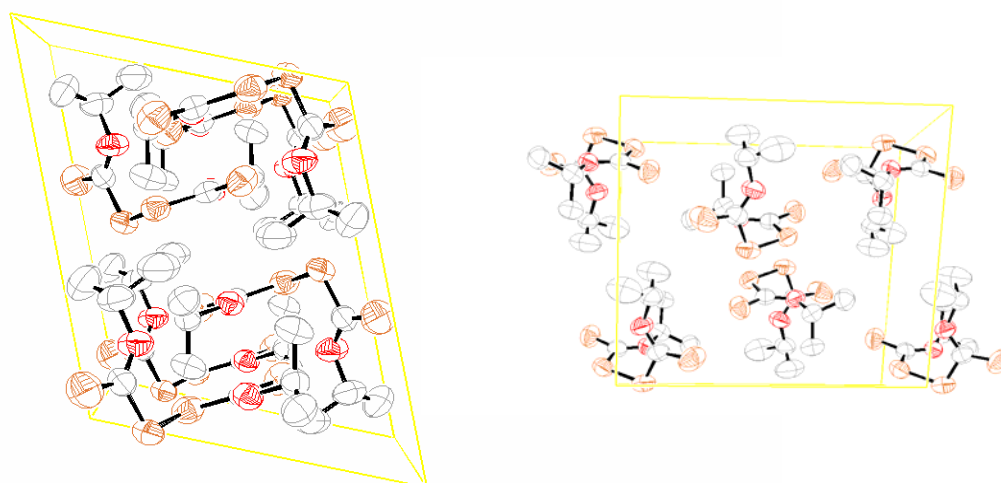


Figura 8.10. Empaquetamiento del $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$ vista sin átomos de hidrógeno

Tabla 8.8. Distancias y ángulos de enlace experimental y calculados^a del
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
r [C(2)-H(1)]	0,960	1,0852	1,0959
r [C(2)-H(3)]	0,960	1,0841	1,0954
r [C(2)-H(4)]	0,960	1,0838	1,0947
r [C(2)-C(5)]	1,487	1,5163	1,5208
r C(5)-H(6)]	0,980	1,0784	1,0933
r [C(5)-C(7)]	1,504	1,5182	1,5231
r [C(7)-H(8)]	0,960	1,0846	1,0956
r [C(7)-H(9)]	0,960	1,0854	1,0963
r [C(7)-H(10)]	0,960	1,0826	1,0939
r [O(11)-C(5)]	1,478	1,4539	1,4755
r [C(12)-O(11)]	1,291	1,2870	1,3177
r [C(12)-S(13)]	1,635	1,6401	1,6512
r [S(14)-C(12)]	1,767	1,7754	1,7864
r [S(15)-S(14)]	2,042	2,0549	2,1105
r [C(16)-S(15)]	1,758	1,7754	1,7864
r [S(17)-C(16)]	1,619	1,6401	1,6512
r [O(18)-C(16)]	1,298	1,2870	1,3177
r [C(19)-O(18)]	1,488	1,4539	1,4755
r [H(20)-C(19)]	0,980	1,0784	1,0933
r [C(21)-C(19)]	1,475	1,5182	1,5231
r [C(21)-H(22)]	0,960	1,0826	1,0939

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
<i>r</i> [C(21)-H(23)]	0,960	1,0846	1,0956
<i>r</i> [C(21)-H(24)]	0,960	1,0854	1,0963
<i>r</i> [C(25)-C(19)]	1,493	1,5163	1,5208
<i>r</i> [C(25)-H(26)]	0,960	1,0838	1,0947
<i>r</i> [C(25)-H(27)]	0,960	1,0852	1,0959
<i>r</i> [C(25)-H(28)]	0,960	1,0841	1,0954
α [H(1)-C(2)-H(3)]	109,47	108,5	108,4
α [H(1)-C(2)-H(4)]	109,48	108,3	108,3
α [H(3)-C(2)-H(4)]	109,47	108,5	108,5
α [H(1)-C(2)-C(5)]	109,46	109,5	109,4
α [H(3)-C(2)-C(5)]	109,48	111,0	111,0
α [H(4)-C(2)-C(5)]	109,47	110,9	111,1
α [C(2)-C(5)-H(6)]	109,86	110,9	111,1
α [C(7)-C(5)-H(6)]	109,86	110,8	110,6
α [H(8)-C(7)-H(9)]	109,46	108,4	108,4
α [H(8)-C(7)-H(10)]	109,48	109,0	109,0
α [H(9)-C(7)-H(10)]	109,47	108,1	108,0
α [H(8)-C(7)-C(5)]	109,47	110,6	110,7
α [H(9)-C(7)-C(5)]	109,47	109,4	109,4
α [H(10)-C(7)-C(5)]	109,47	111,2	111,1
α [C(7)-C(5)-O(11)]	107,79	108,6	108,5
α [C(5)-O(11)-C(12)]	119,31	123,6	121,3
α [O(11)-C(12)-S(13)]	130,25	129,0	129,5

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
α [O(11)-C(12)-S(14)]	114,44	114,0	114,0
α [C(12)-S(14)-S(15)]	105,98	106,2	107,3
α [S(14)-S(15)-C(16)]	106,12	106,2	107,3
α [S(15)-C(16)-S(17)]	116,10	117,0	116,5
α [S(15)-C(16)-O(18)]	114,46	114,0	114,0
α [C(16)-O(18)-C(19)]	120,92	123,6	121,3
α [O(18)-C(19)-H(20)]	110,05	107,3	106,8
α [O(18)-C(19)-C(21)]	106,25	108,6	108,5
α [C(19)-C(21)-H(22)]	109,48	111,2	111,1
α [C(19)-C(21)-H(23)]	109,47	110,6	110,7
α [C(19)-C(21)-H(24)]	109,47	109,4	109,4
α [H(22)-C(21)-H(23)]	109,47	109,0	109,0
α [H(22)-C(21)-H(24)]	109,47	108,1	108,0
α [(H(23)-C(21)-H(24)]	109,47	108,4	108,4
α [O(18)-C(19)-C(25)]	106,88	105,4	105,5
α [C(19)-C(25)-H(26)]	109,48	110,9	111,1
α [C(19)-C(25)-H(27)]	109,47	109,5	109,4
α [C(19)-C(25)-H(28)]	109,48	111,0	111,0
α [H(26)-C(25)-H(27)]	109,47	108,3	108,3
α [H(26)-C(25)-H(28)]	109,47	108,5	108,5
α [H(27)-C(25)-H(28)]	109,47	108,5	108,4
τ (H(1)-C(2)-C(5)-O(11))	-174,7	-179,9	-179,6
τ (H(9)-C(7)-C(5)-O(11))	180,0	-179,5	-179,8

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
τ [H(1)-C(2)-C(5)-H(6)]	-56,2	-64,1	-64,3
τ [H(9)-C(7)-C(5)-H(6)]	60,3	62,9	63,4
τ [C(2)-C(5)-O(11)-C(12)]	152,5	149,8	148,6
τ [C(7)-C(5)-O(11)-C(12)]	-85,7	-88,2	-88,9
τ [C(5)-O(11)-C(12)-S(14)]	179,2	176,9	177,2
τ [O(11)-C(12)-S(14)-S(15)]	4,4	-2,1	-2,2
τ [C(12)-S(14)-S(15)-C(16)]	-85,0	-82,7	-86,2
τ [S(14)-S(15)-C(16)-O(18)]	3,0	-2,1	-2,2
τ [S(15)-C(16)-O(18)-C(19)]	-179,3	176,9	177,2
τ [C(16)-O(18)-C(19)-H(20)]	-9,6	31,6	30,3
τ [C(16)-O(18)-C(19)-C(21)]	-128,8	-88,2	-88,9
τ [O(18)-C(19)-C(21)-H(24)]	177,2	-179,5	-179,8
τ [C(16)-O(18)-C(19)-C(25)]	109,8	149,8	148,6
τ [O(18)-C(19)-C(25)-H(27)]	-179,1	-179,9	-179,6

^aEn combinación con un conjunto de funciones de bases 6-31+G*

El empaquetamiento de la estructura cristalina muestra que las moléculas se acomodan 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. (ver figura 8.11) Por otra parte no se observa ninguna otra conformación en dichas condiciones.

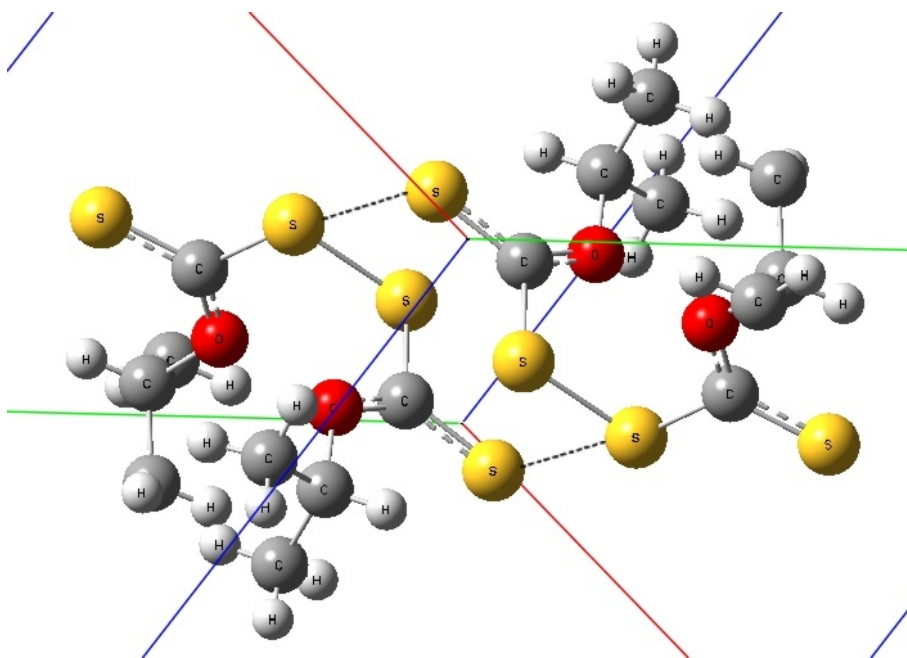
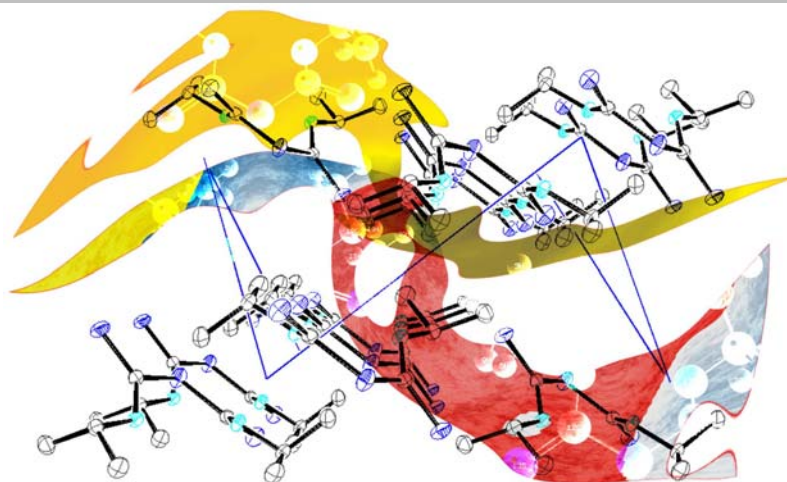


Figura 8.11. Ilustración de la interacción entre los átomos en el cristal.

REFERENCIAS

1. May, D. R.; Kolthoff, I. M. *J. Polymer Sci.* **1949**, 4, 735-43.
2. Jones, M. H.; Woodcock, J. T. *Anal. Chim. Acta* **1987**, 193, 41-50.
3. Shankaranarayana, M. L.; Patel, C. C.; *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 1633-1637.
4. Bhaskar, K. R. *Indian J. Chem.* **1967**, 5, 416-417.
5. Andreev, G. N.; Barzev, A. *J. Mol. Struct.* **2003**, 661-662, 325-332.
6. Lide, D. R. Handbook of chemistry and physics, 72ND edition, Boston, USA 1991-1992, pp 8-51.
7. CAD4 Express Software. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1994**.
8. K. Harms, S. Wocadlo, XCAD4-CAD4 Data Reduction, University of Marburg, Marburg, Germany, **1995**.
9. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek, **1998**.
10. G.M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

CAPÍTULO 9



9.1. Introducción

El sulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, forma parte del conjunto de moléculas sintetizadas en cadena para la obtención del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$. Al igual que los otros compuestos sintetizados y tratados en esta tesis, el interés particular por el estudio de las propiedades estructurales, vibracionales y conformacionales de esta especie se basó en los pocos estudios que se encuentran en la literatura. Además de ello, resulta una molécula interesante en sí misma por contener dos grupos $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$, objeto de estudio en esta tesis.

En este capítulo se lleva a cabo el estudio vibracional por espectroscopías IR y Raman en fase sólida, realizando una asignación basada principalmente en cálculos teóricos y la comparación con su

análogo disulfuro, tratada en el capítulo 8. Además de ello se reporta por primera vez la estructura cristalina de este compuesto y se realiza una comparación de la geometría encontrada experimentalmente con la calculada con diferentes aproximaciones teóricas.

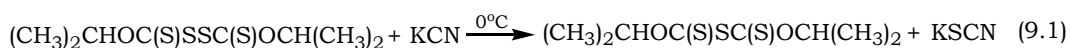
9.2. Síntesis

Se realizó la síntesis siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.¹ En primer lugar se preparó el isopropilxantato de potasio, en segundo lugar se realizó la oxidación de esta sal para obtener el dixantógeno $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y por último se realizó el secuestro de un átomo de azufre utilizando KCN.

9.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

La síntesis del isopropilxantato de potasio y del disulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo) se describen en los capítulos 7 y 8 respectivamente.

Para la preparación del sulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo) se disolvieron 100 milimoles de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en 500 milimoles de etanol. La solución se colocó en un baño de hielo y bajo agitación constante se adicionó lentamente una solución de 100 milimoles de KCN en una mínima cantidad de agua y luego diluida en la misma cantidad de etanol. La reacción se dejó continuar 1 hora más en frío y bajo agitación y luego se adicionó agua con el fin de precipitar el producto. La ecuación 9.1 describe dicha reacción.



Se separó el sólido de la solución madre por filtración y se realizaron recristalizaciones sucesivas con isopropanol. La identidad y

pureza de la sustancia se determinó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS. Ver numeral 9.3.

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

Una vez realizado el proceso de síntesis se procedió a determinar la pureza e identidad del compuesto preparado, por cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas.

9.3.1. 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
Relleno:	0,25 µm
Volumen de inyección:	1 µl
Temperatura del horno:	120 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de inyección:	Split
Modo de control de flujo:	Presión
Presión:	120 kPa
Flujo total:	34,0 ml/min
Flujo de la Columna:	1,48 ml/min
Velocidad lineal:	45,6 cm/s

Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
5	200	2
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	0
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	5 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

9.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas

El análisis por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención alrededor de 11 minutos cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M^+ igual a 238 u.m.a, el cual se relacionó con el compuesto $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$.

La figura 9.1 muestra el espectro de masas y la tabla 9.1 lista los iones y sus abundancias relativas. Los fragmentos más abundantes en el espectro de masas corresponden a $(CH_3)_2CH^+$ ($m/z = 43$), $[OCS]^+$ ($m/z = 60$), $[SC(S)]^+$ ($m/z = 76$) y $[OC(S)SC(S)]^+$ ($m/z = 136$).

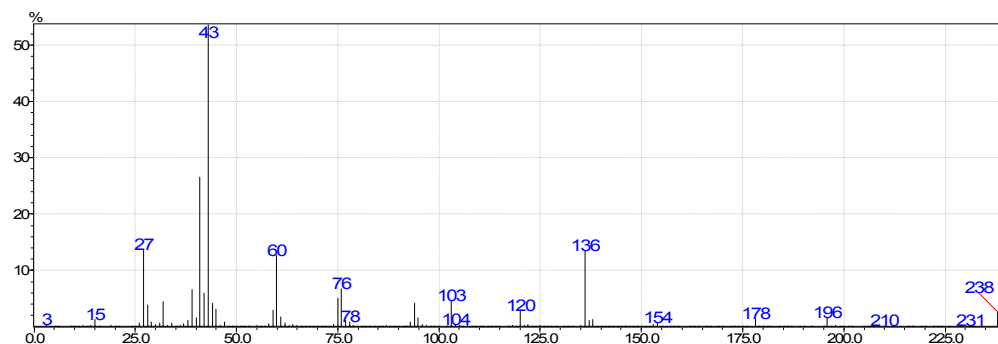


Figura 9.1. Espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$

Tabla 9.1. Fragmentos del espectro de masas del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$, intensidad relativa y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa	Asignación
15	1,4	CH_3^+
26	0,7	CH_2C^+
27	13,67	CH_2CH^+
28	3,8	CH_3CH^+
29	0,9	
31	0,7	
32	4,4	S^+
38	1,1	$[CHCCH]^+$
39	6,6	$[CHCCH_2]^+$
40	1,6	$[CH_2CCH_2]^+$
41	26,5	$[CH_2CCH_3]^+$
42	5,9	$CH_3CHCH_2^+ *$
43	100,0	$(CH_3)_2CH^+$
44	4,1	CS^+

m/z	Intensidad Relativa	Asignación
45	3,1	CSH ⁺ *
47	0,8	
59	3,0	(CH ₃) ₂ CHO ⁺
60	12,6	OCS ⁺
61	1,7	OCSH ⁺ * + O ¹³ CS ⁺
75	5,1	
76	6,8	SCS ⁺
77	1,2	SCSH ⁺ *
78	0,9	
93	0,9	
94	4,1	
95	1,6	
103	4,6	(CH ₃) ₂ CHOC(S) ⁺
120	2,9	[C(S)SC(S)] ⁺
136	13,3	[OC(S)SC(S)] ⁺
137	1,1	[OC(SH)SC(S)] ⁺ *
138	1,3	
154	0,8	
178	1,5	
196	1,6	[(CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(SH)O] ⁺
238	2,7	[(CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(S)OCH(CH ₃) ₂] ⁺
239	0,3	[(CH ₃) ₂ CHO ¹³ C(S)SC(S)OCH(CH ₃) ₂] ⁺ + [(CH ₃) ₂ CHOC(S)S ¹³ C(S)OCH(CH ₃) ₂] ⁺ + etc.

* Fragmentos producidos por reordenamiento de H

9.4. Química computacional

Debido al tamaño de la molécula, se utilizó el programa Spartan'02 para encontrar los conformeros más estables usando la aproximación HF/6-31+G*. Se eligieron los tres mínimos de menor energía y se optimizaron con el programa Gaussian 03, utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Se determinaron los mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Luego se realizaron las optimizaciones de cada mínimo obteniéndose los parámetros geométricos, distancias y ángulos de enlace, y se calcularon los espectros vibracionales teóricos de cada estructura. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además de ello, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables que pueden observarse a temperatura ambiente.

9.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

En el capítulo 8 se estudió el análogo disulfuro, $(CH_3)_2CHOC(S)SSC(S)OCH(CH_3)_2$, cuya estructura más estable corresponde a la *syn-anti-gauche-anti-syn*. El $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ presenta un enlace sulfuro en lugar de un disulfuro, de este modo se determinará en que grado afecta la falta de dicho átomo, provocando posiblemente alguna variación o distorsión importante en las conformaciones adoptadas.

Los tres mínimos de energía más estables encontrados con el programa Spartan'02, se optimización por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos con el programa Gaussian 03 usando diferentes aproximaciones teóricas. Se determinó que la diferencia de energía entre cada estructura sigue el mismo comportamiento

encontrado en el estudio del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, con algunas distorsiones en cada ángulo. La figura 9.2 ilustra las tres conformaciones más estables del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y la tabla 9.2 describe los ángulos de torsión y diferencias de energía calculadas con las aproximaciones HF y B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Los ángulos diedros H-C-O-C de los grupos isopropilos, al igual que en el disulfuro, adoptan un ángulo diedro alrededor de 30 grados.

Tabla 9.2. Ángulos de torsión de las estructuras optimizadas por diferentes modelos para las estructuras I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y energías relativas para cada conformación

	I		II		III	
	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a	HF ^a	B3LYP ^a
$\tau_{[\text{C}(5)\text{O}(11)\text{C}(12)\text{S}(13)]}$	3,3	0,5	-2,3	-3,7	1,6	5,1
$\tau_{[\text{S}(13)\text{C}(12)\text{S}(14)\text{C}(15)]}$	155,4	163,7	-25,3	-24,7	35,8	30,7
$\tau_{[\text{C}(12)\text{S}(14)\text{C}(15)\text{S}(16)]}$	155,4	163,7	153,6	160,3	35,9	30,7
$\tau_{[\text{S}(16)\text{C}(15)\text{O}(17)\text{C}(18)]}$	3,4	0,5	-5,8	-6,6	1,5	5,1
ΔE (kcal/mol)	0,00	0,00	0,53	0,55	3,19	2,37

^aEn combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*

9.4.2. Determinación de los parámetros geométricos

Dado que no fue posible realizar el estudio de matrices del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ debido a su naturaleza sólida y a su baja presión de vapor, y además, que la estructura cristalina resuelta sólo mostró la presencia de un conformero, sólo se detallan los resultados teóricos realizados sobre la conformación más estable (I).

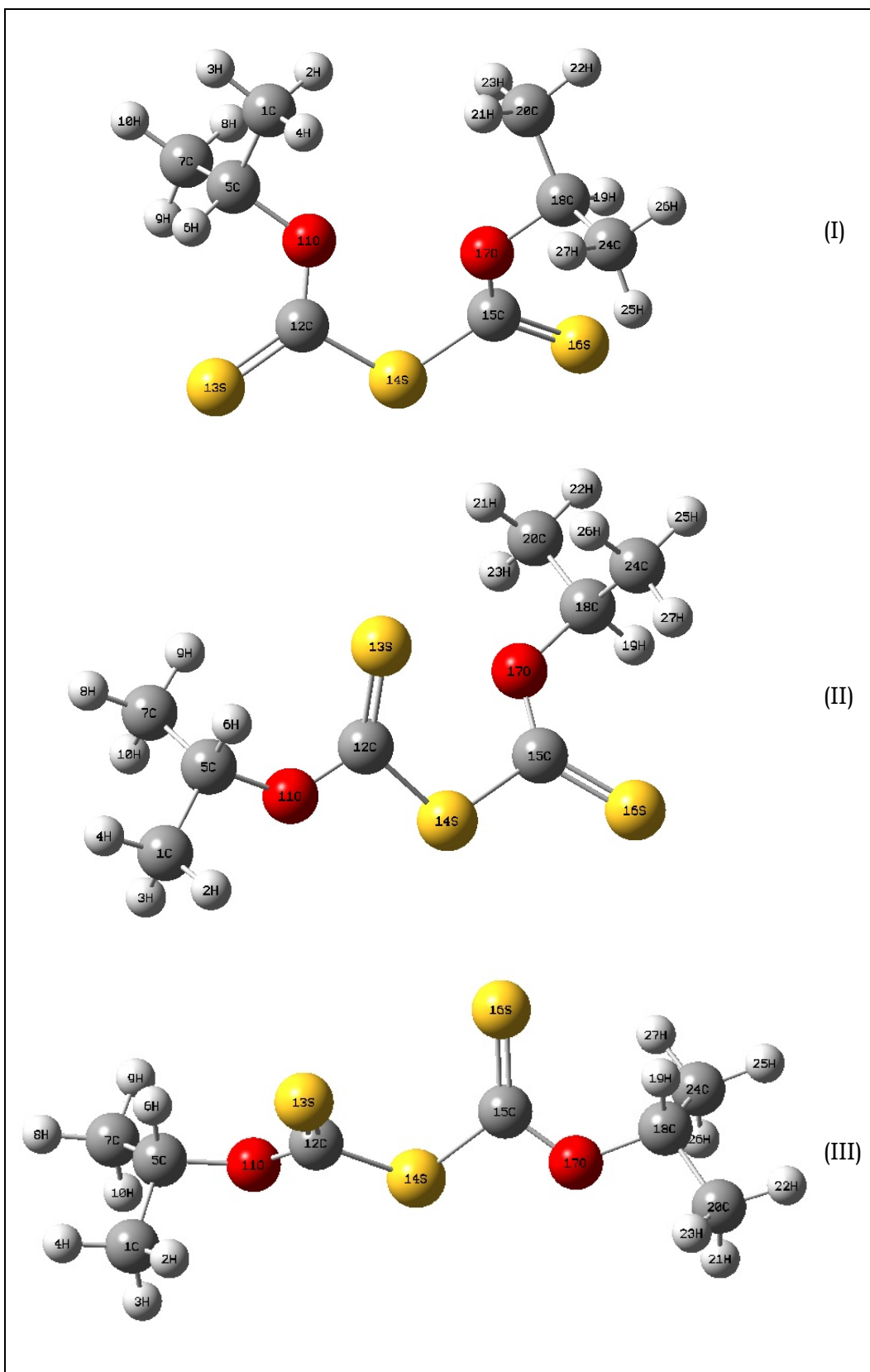


Figura 9.2. Estructuras más estables del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ calculadas por el modelo B3LYP/6-31+G*

En la tabla 9.8 (numeral 9.7), se comparan los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos X con los parámetros geométricos calculados con diferentes aproximaciones teóricas para dicha conformación.

9.4.3. Determinación del espectro vibracional

Al igual que con las moléculas tratadas en capítulos anteriores se calcularon los espectros vibracionales de cada una de las conformaciones. El cálculo de frecuencias confirmó que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se hallaron frecuencias negativas en ninguna de ellas.

Los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para la estructura más estable (I) se proporciona en la tabla 9.3, en conjunto con las intensidades relativas calculadas y las asignaciones correspondientes.

Tabla 9.3. Números de ondas calculados para la estructura (I) del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
2994,5	(2)	(7)	3142,2	(2)	(6)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2992,9	(2)	(5)	3142,1	(2)	(7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2973,3	(2)	(10)	3137,6	(5)	(4)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2972,5	(2)	(10)	3136,3	(<1)	(9)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2961,5	(2)	(15)	3129,2	(2)	(20)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2959,7	(4)	(14)	3128,1	(8)	(32)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2953,0	(1)	(15)	3119,1	(<1)	(5)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2951,1	(8)	(45)	3118,4	(<1)	(1)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$



HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
2948,7	(<1)	(6)	3103,9	(<1)	(13)	v (C-H) _{en fase}
2945,6	(<1)	(5)	3103,8	(<1)	(7)	v (C-H) _{fuera de fase}
2899,0	(4)	(100)	3059,6	(5)	(100)	v _s (CH ₃)
2896,9	(1)	(32)	3058,4	(1)	(7)	v _s (CH ₃)
2892,4	(2)	(4)	3053,9	(<1)	(9)	v _s (CH ₃)
2891,1	(2)	(1)	3053,5	(4)	(1)	v _s (CH ₃)
1484,7	(1)	(<1)	1535,2	(<1)	(<1)	δ (CH ₃)
1482,4	(<1)	(1)	1529,2	(3)	(<1)	δ (CH ₃)
1471,9	(<1)	(4)	1518,4	(<1)	(3)	δ (CH ₃)
1470,9	(<1)	(4)	1517,7	(1)	(4)	δ (CH ₃)
1463,3	(<1)	(4)	1510,1	(<1)	(2)	δ (CH ₃)
1462,2	(<1)	(3)	1507,5	(<1)	(1)	δ (CH ₃)
1461,3	(<1)	(1)	1503,8	(<1)	(<1)	δ (CH ₃)
1459,2	(<1)	(<1)	1503,5	(1)	(<1)	δ (CH ₃)
1417,3	(2)	(1)	1443,5	(1)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1415,6	(1)	(<1)	1440,6	(1)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1407,3	(1)	(<1)	1426,9	(<1)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1407,1	(2)	(<1)	1425,7	(5)	(<1)	δ (CH ₃) wagging
1379,7	(13)	(1)	1394,6	(11)	(2)	δ _{en fase} (H-C-O)
1369,0	(2)	(1)	1385,3	(1)	(1)	δ _{fuera de fase} (H-C-O)
1354,2	(<1)	(1)	1379,4	(1)	(1)	δ (H-C-C)
1352,2	(<1)	(1)	1377,9	(1)	(2)	δ (H-C-C)
1304,7	(100)	(7)	1316,7	(92)	(2)	v _{en fase} (O-C)
1267,8	(38)	(1)	1281,3	(21)	(<1)	v _{fuera de fase} (O-C)
1184,9	(<1)	(1)	1214,5	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)

HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I IR ^a	I Raman ^a	Número de ondas	I IR ^a	I Raman ^a	
1182,7	(1)	(<1)	1213,6	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
1137,1	(5)	(1)	1168,6	(<1)	(1)	<i>v_{as}</i> (C-C-C) <i>en fase</i>
1134,2	(3)	(1)	1168,2	(2)	(<1)	<i>v_{as}</i> (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
1122,6	(18)	(1)	1128,8	(27)	(1)	δ (CH ₃ -C)
1107,5	(17)	(1)	1119,1	(10)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
1047,6	(1)	(7)	1042,1	(1)	(10)	<i>v_{en fase}</i> (C=S)
1007,1	(94)	(1)	993,1	(100)	(<1)	<i>v_{fuera de fase}</i> (C=S)
928,2	(<1)	(1)	957,3	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
927,5	(<1)	(1)	957,3	(1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
922,7	(<1)	(1)	949,1	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
921,5	(<1)	(<1)	947,9	(<1)	(<1)	δ (CH ₃ -C)
898,8	(7)	(2)	912,5	(5)	(1)	<i>v_s</i> (C-C-C) <i>en fase</i>
892,8	(1)	(2)	908,6	(1)	(1)	<i>v_s</i> (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
797,6	(3)	(5)	813,2	(3)	(5)	<i>v</i> <i>en fase</i> (C-O)
782,9	(1)	(1)	790,0	(2)	(<1)	<i>v</i> <i>fuera de fase</i> (C-O)
682,9	(<1)	(4)	699,5	(<1)	(4)	<i>v_s</i> (S-C-S)
672,3	(<1)	(<1)	690,4	(1)	(<1)	<i>v_{as}</i> (S-C-S)
587,6	(<1)	(1)	579,6	(<1)	(1)	δ _{oop^b} (C=S) <i>fuera de fase</i>
554,1	(1)	(1)	543,6	(<1)	(<1)	δ _{oop^b} (C=S) <i>en fase</i>
465,2	(<1)	(1)	471,2	(<1)	(1)	δ <i>en fase</i> (O-C-S)
448,2	(<1)	(1)	459,1	(1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (C-C C)
446,2	(<1)	(<1)	454,2	(<1)	(1)	δ <i>en fase</i> (C-C C)
427,9	(1)	(1)	444,8	(<1)	(<1)	δ <i>fuera de fase</i> (C-O-C)
380,1	(1)	(1)	399,1	(1)	(1)	δ (C-C-O)
367,3	(<1)	(1)	372,6	(1)	(<1)	δ (C-C-O)



HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Número de ondas	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	
352,2	(<1)	(<1)	359,4	(<1)	(<1)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (S=C-S)
310,7	(<1)	(<1)	323,5	(<1)	(1)	$\delta_{en\ fase}$ (S=C-S)
260,9	(<1)	(1)	263,3	(<1)	(1)	τ (CH ₃)
247,5	(<1)	(<1)	260,8	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
226,8	(<1)	(1)	226,1	(<1)	(1)	δ (C-S C)
223,2	(<1)	(<1)	224,0	(1)	(<1)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (O-C-S)
214,2	(<1)	(<1)	218,2	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
206,5	(<1)	(<1)	217,1	(<1)	(<1)	τ (CH ₃)
195,1	(1)	(<1)	196,1	(1)	(1)	$\delta_{en\ fase}$ (C-O-C)
143,9	(<1)	(1)	144,9	(<1)	(1)	τ (C-O-C-S)
112,6	(<1)	(<1)	110,1	(<1)	(<1)	τ (C-S-C-O)
92,0	(<1)	(<1)	98,6	(<1)	(<1)	τ (C-O-C-S)
66,0	(<1)	(<1)	72,2	(<1)	(<1)	τ (C-C-O-C)
62,7	(<1)	(<1)	69,0	(<1)	(<1)	τ (H-C-O-C)
59,7	(<1)	(<1)	54,0	(<1)	(1)	τ (H-C-O-C)
32,0	(<1)	(<1)	32,7	(<1)	(<1)	τ (C-C-O-C)
21,3	(<1)	(1)	14,5	(<1)	(<1)	τ (O-C-S-C)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

9.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ 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 9.4 se presentan las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los conformeros I, II y III, calculados con los métodos HF y B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G*.

Tabla 9.4. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para los conformeros I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y poblaciones porcentuales calculadas^a

Método	Estructura	I	II	III
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	0,53	3,19
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	0,21	2,58
	% calculado a 25 °C	58,2	41,0	0,8
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	0,55	2,37
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	0,68	2,20
	% calculado a 25 °C	74,6	23,5	1,9

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

9.5. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, se midieron los espectros FTIR del sólido y FTRaman. El espectro FTIR del sólido se midió en un espectrofotómetro NICOLET NEXUS equipado con detectores MCTB (para un rango de 4000-400 cm^{-1}) o DTGS (para un rango de 600-180 cm^{-1}). El espectro del sólido se midió a temperatura ambiente en pastillas de KBr para la región de 4000 a 400 cm^{-1} y CsI para la región de 600 a 180 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. El espectro

FTRaman se midió en un espectrofotómetro Bruker 66 provisto con un accesorio Raman Bruker modelo FRA106 a temperatura ambiente, utilizando un tubo capilar en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 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.

Según nuestro conocimiento en la literatura no se encuentra reportado el espectro IR de este compuesto. Al igual que para la molécula disulfuro los modos vibracionales se acoplan *en fase* y *fuera de fase*, es decir mientras la distancia de uno de los grupos se alarga, el otro se acorta y viceversa.

La tabla 9.5 compara los números de ondas calculados con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y las encontradas experimentalmente (FTIR y Raman del producto en estado sólido) para la estructura más estable I, así como las asignaciones tentativas correspondientes. En los espectros experimentales FTIR y FTRaman no se observa ninguna absorción que pueda ser relacionada con el segundo conformero. Los espectros FTIR y FTRaman obtenidos experimentalmente se ilustran en las figuras 9.3 y 9.4 para las zonas de 3500 a 400 cm^{-1} y 600 a 180 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 9.5. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-31+G* para la estructura (I) del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	FTIR	Raman	
3142,2	(2)	(6)	2991	2992	$\nu_{as}(CH_3)$
3142,1	(2)	(7)	2984	2981	$\nu_{as}(CH_3)$
3137,6	(5)	(4)	2978		$\nu_{as}(CH_3)$
3136,3	(<1)	(9)			$\nu_{as}(CH_3)$
3129,2	(2)	(20)	2953	2951	$\nu_{as}(CH_3)$

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	FTIR	Raman	
3128,1	(8)	(32)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3119,1	(<1)	(5)	2938	2936	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3118,4	(<1)	(1)			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3103,9	(<1)	(13)	2931		$\nu(\text{C-H})_{en\ fase}$
3103,8	(<1)	(7)		2927	$\nu(\text{C-H})_{fuera\ de\ fase}$
3059,6	(5)	(100)	2873	2871	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3058,4	(1)	(7)	2766	2766	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3053,9	(<1)	(9)		2732	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3053,5	(4)	(1)	2732		$\nu_s(\text{CH}_3)$
1535,2	(<1)	(<1)			$\delta(\text{CH}_3)$
1529,2	(3)	(<1)	1492		$\delta(\text{CH}_3)$
1518,4	(<1)	(3)			$\delta(\text{CH}_3)$
1517,7	(1)	(4)	1458	1454	$\delta(\text{CH}_3)$
1510,1	(<1)	(2)	1448	1441	$\delta(\text{CH}_3)$
1507,5	(<1)	(1)			$\delta(\text{CH}_3)$
1503,8	(<1)	(<1)			$\delta(\text{CH}_3)$
1503,5	(1)	(<1)	1403		$\delta(\text{CH}_3)$
1443,5	(1)	(<1)	1383	1388	$\delta(\text{CH}_3)$ wagging
1440,6	(1)	(<1)			$\delta(\text{CH}_3)$ wagging
1426,9	(<1)	(<1)			$\delta(\text{CH}_3)$ wagging



Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	FTIR	Raman	
1425,7	(5)	(<1)	1374	1370	δ (CH ₃) wagging
1394,6	(11)	(2)	1353		δ _{en fase} (H-C-O)
1385,3	(1)	(1)		1345	δ _{fuera de fase} (H-C-O)
1379,4	(1)	(1)	1328		δ (H-C-C)
1377,9	(1)	(2)		1325	δ (H-C-C)
1316,7	(92)	(2)	1269	1271	v _{en fase} (O-C)
1281,3	(21)	(<1)	1247	1248	v _{fuera de fase} (O-C)
1214,5	(<1)	(<1)	1184	1184	δ (CH ₃ -C)
1213,6	(<1)	(<1)			δ (CH ₃ -C)
1168,6	(<1)	(1)			v _{as} (C-C-C) <i>en fase</i>
1168,2	(2)	(<1)	1143	1143	v _{as} (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
1128,8	(27)	(1)	1085	1085	δ (CH ₃ -C)
1119,1	(10)	(<1)	1080		δ (CH ₃ -C)
1042,1	(1)	(10)	1029	1037	v _{en fase} (C=S)
993,1	(100)	(<1)	982	982	v _{fuera de fase} (C=S)
957,3	(<1)	(<1)		944	δ (CH ₃ -C)
957,3	(1)	(<1)	940		δ (CH ₃ -C)
949,1	(<1)	(<1)		933	δ (CH ₃ -C)
947,9	(<1)	(<1)			δ (CH ₃ -C)
912,5	(5)	(1)	895	894	v _s (C-C-C) <i>en fase</i>

Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	FTIR	Raman	
908,6	(1)	(1)			ν_s (C-C-C) <i>fuera de fase</i>
813,2	(3)	(5)	799	800	ν <i>en fase</i> (C-O)
790,0	(2)	(<1)	780	783	ν <i>fuera de fase</i> (C-O)
699,5	(<1)	(4)		696	ν_s (S-C-S)
690,4	(1)	(<1)	687		ν_{as} (S-C-S)
579,6	(<1)	(1)	583	582	δ_{oop}^b (C=S) <i>fuera de fase</i>
543,6	(<1)	(<1)	542	543	δ_{oop}^b (C=S) <i>en fase</i>
471,2	(<1)	(1)		473	$\delta_{en\ fase}$ (O-C-S)
459,1	(1)	(<1)	466		$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (C-C C)
454,2	(<1)	(1)	450	452	$\delta_{en\ fase}$ (C-C C)
444,8	(<1)	(<1)			$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (C-O-C)
399,1	(1)	(1)	396	396	δ (C-C-O)
372,6	(1)	(<1)	366	363	δ (C-C-O)
359,4	(<1)	(<1)			$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (S=C-S)
323,5	(<1)	(1)	332	334	$\delta_{en\ fase}$ (S=C-S)
263,3	(<1)	(1)			τ (CH ₃)
260,8	(<1)	(<1)	258	258	τ (CH ₃)
226,1	(<1)	(1)			δ (C-S C)
224,0	(1)	(<1)	234	231	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (O-C-S)
218,2	(<1)	(<1)			τ (CH ₃)



Calculado			Experimental		Asignación
B3LYP	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	FTIR	Raman	
217,1	(<1)	(<1)		201	τ (CH ₃)
196,1	(1)	(1)		161	δ _{en fase} (C-O-C)
144,9	(<1)	(1)		137	τ (C-O-C-S)
110,1	(<1)	(<1)		105	τ (C-S-C-O)

^a Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

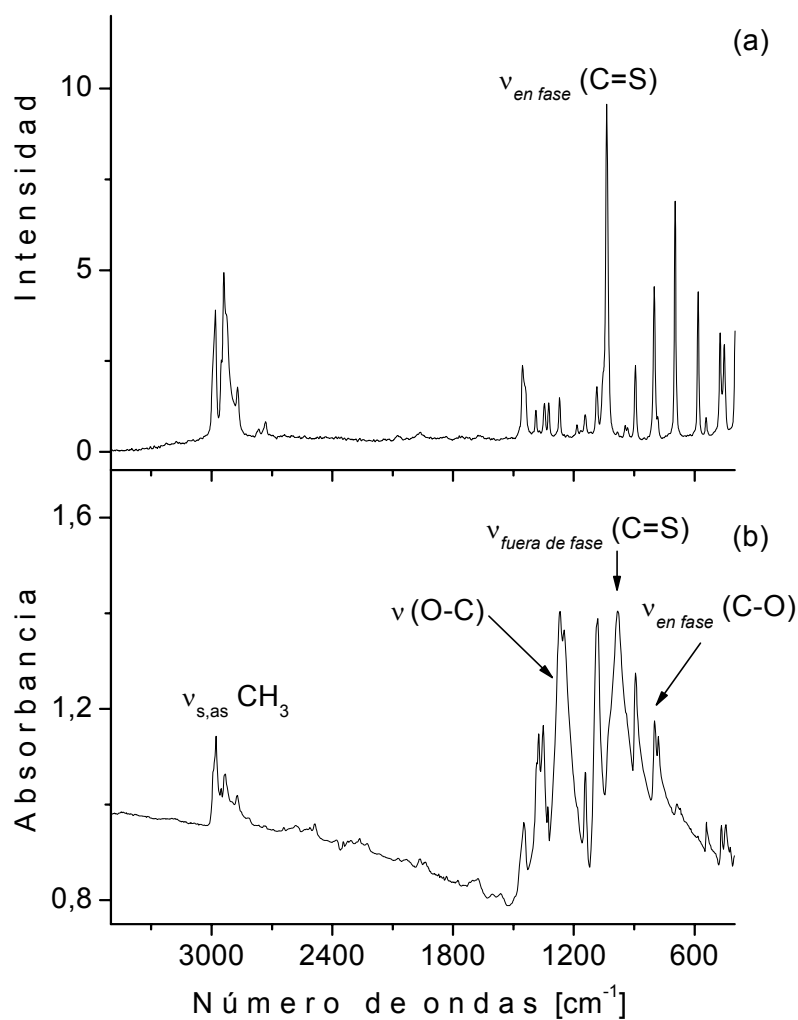


Figura 9.3. Espectros FTRaman (a) y FTIR (b) del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ tomados en fase sólida en la región de 3500 a 400 cm^{-1}

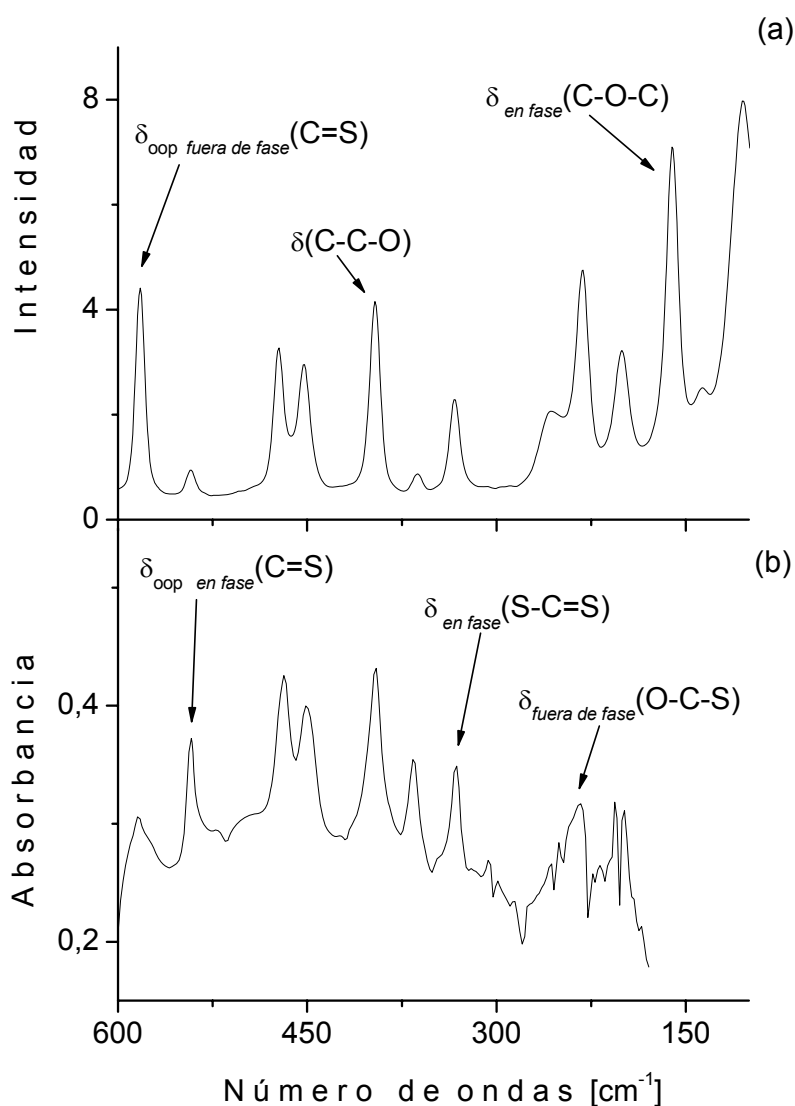


Figura 9.4. Espectros FTRaman (a) y FTIR (b) del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ tomados en fase sólida en la región de 600 a 180 cm^{-1}

9.6. Espectroscopía UV visible

El espectro UV visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ se midió en solución usando solventes con diferentes polaridades, con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 9 UV en la región de 200 a 800 nm. La tabla 9.6 resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absorptividades molares que pudieron ser medidas.

Debido a la baja solubilidad del compuesto en agua, no fue posible medir el espectro UV en este solvente. Como se observa en la figura 9.5 el máximo de absorción alrededor de 360 nm sufre un corrimiento hacia el azul (efecto hipsocrómico) al aumentar la polaridad del solvente. Este máximo de absorción se asocia con las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S. Alrededor de 415 nm se observa una absorción muy poco intensa, la cual es solapada parcialmente por la absorción alrededor de 360 nm. Debido a la baja intensidad estas absorción sólo puede observarse en soluciones muy concentradas, aproximadamente 10^{-2} M; ésto da cuenta de que se trata de transiciones prohibidas.

Tabla 9.6. Máximos de absorción obtenidos por espectroscopía UV visible del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ en solventes con diferentes polaridades

	Solvente (constante dieléctrica) ^a		
	CCl ₄ (2,238)	(CH ₃) ₂ CHOH (18,3)	CH ₃ C(O)CH ₃ (20,7)
λ	417,6	415,0	410,8
(ϵ)	37	2	24
λ	361,8	359,1	356,6
(ϵ)	67	72	81
λ	293,2	291,2	-
(ϵ)		746	
λ	-	243,2	-
(ϵ)		1493	

^a Referencia 2

λ Longitud de onda en nm

ϵ Absortividad Molar en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

También se observan otros máximos de absorción más intensos alrededor de 291 y 243 nm (en isopropanol). Sin embargo, con tetracloruro de carbono sólo es discernible la absorción alrededor de 293 y en acetona se observa un corte del espectro en la región por debajo de 300 nm. Estas absorciones corresponden a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los cromóforos -O-C(S)-S (ver figura 9.6).

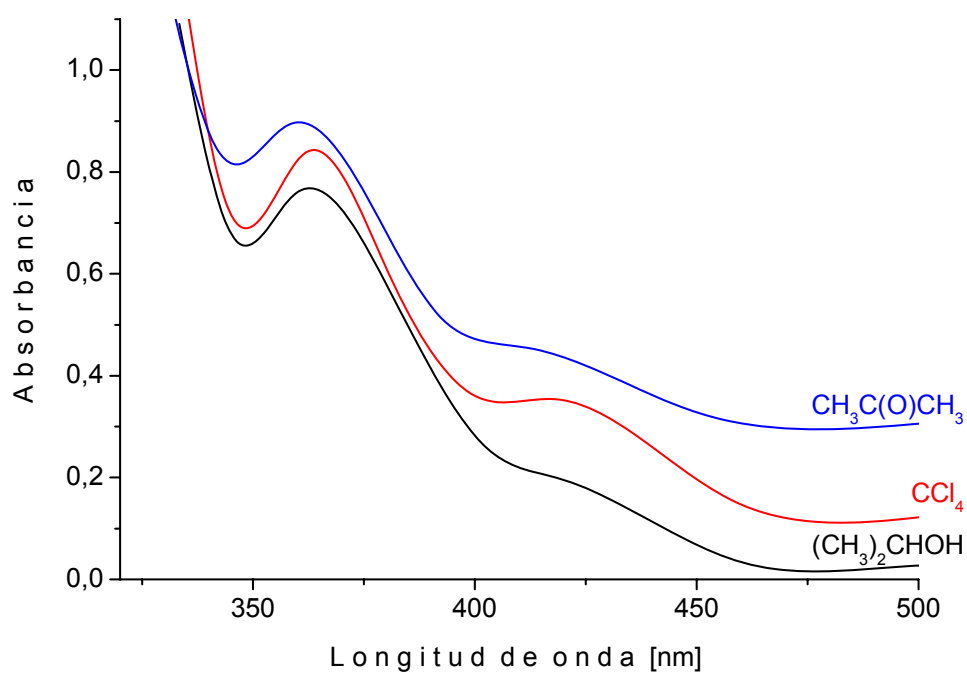


Figura 9.5. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en solución ($C \sim 10^{-2}$ M) con diferentes solventes en la región 320 a 500 nm

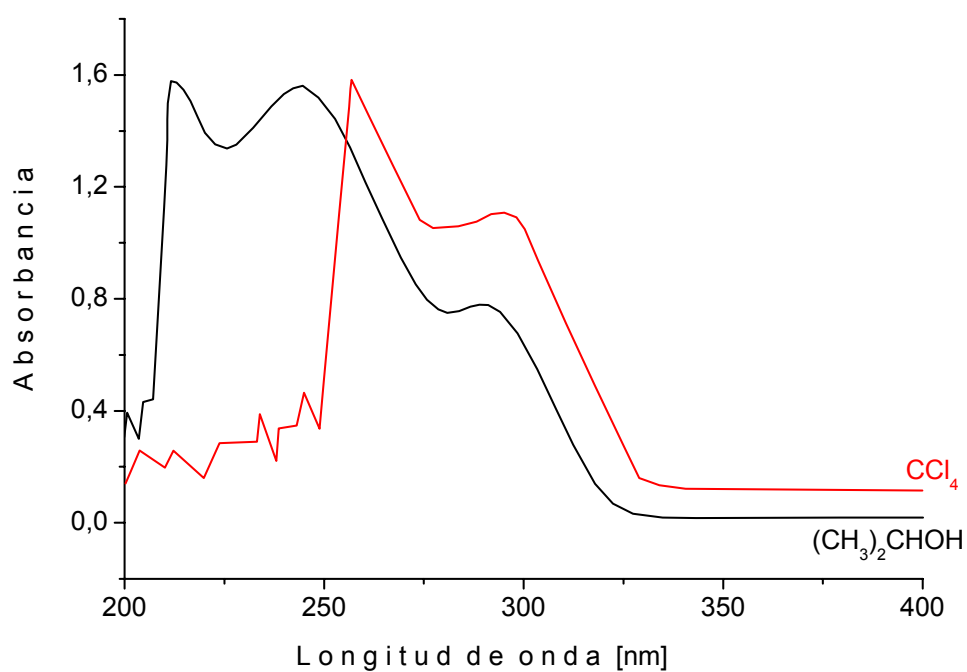


Figura 9.6. Espectro UV-visible del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ en solución ($C \sim 10^{-3}$ M) con diferentes solventes en la región 200 a 400 nm

9.7. Estructura cristalina

El $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ es un sólido cristalino de color amarillo. Los cristales para el análisis de rayos X se obtuvieron por recristalizaciones sucesivas con isopropanol a ~ 45 °C. A pesar de que se trata de un compuesto conocido, la estructura cristalina no había sido reportada anteriormente.

Los datos de rayos-X se colectaron en un difractómetro Enraf-Nonius KappaCCD con el programa COLLECT³ y fueron reducidos con DENZO y SCALEPACK². Los datos se corrigieron por absorción con PLATON.⁴ La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa SHELXS⁵ y luego fue completada mediante métodos de Fourier, con sus átomos (a excepción de los hidrógenos) refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL.⁶ Los átomos de hidrógeno se posicionaron estereoquímicamente y se refinaron acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados mediante enlaces covalentes. Los datos cristalográficos y el procesamiento de los parámetros se lista en la tabla 9.7.

Tabla 9.7. Datos cristalográficos para el $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$

Fórmula química	$C_8H_{14}O_2S_3$
Peso molecular	238,37
Temperatura [K]	150
Longitud de onda [Å]	0,71073
Tipo de radiación (monocromador de grafito)	MoK α
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c

Dimensiones de la celda unidad	a [Å]=8,4007(4)
	b [Å]=13,5936(5)
	c [Å]=10,3648(5)
	α [°]=90,00
	β [°]=106,024
	γ [°]=90,00
Volumen [Å ³]	1137,63(9)
Z	4
Densidad calculada [Mg/m ³]	1,392
Coefficiente de absorción	0,619
F(000)	504
Tamaño del cristal	0,21x0,20x0,18 mm ³
Rango θ [°] para la colección de datos	2,93 – 25,98
Rango de los índices de Miller	-10≤h≤10, -16≤k≤16, -12≤l≤12
Total de reflexiones colectadas	4591
Acuerdo entre reflexiones equivalentes	0,0848
Completeness a $\theta = 25,98^\circ$	99,3%
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa
Datos / restricciones / parámetros	1108/0/62
Bondad del ajuste en F ²	1,114
Transmisión máxima y mínima	0,8967 y 0,8809

Índices final R [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0,0292 , wR2 = 0,0814
Índices de R (todos los datos)	R1= 0,0304 , wR2 = 0,0824
Picos máximo y mínimo en mapa de Fourier diferencia final (e. \AA^{-3})	0,253 y -0,268 e. \AA^{-3}

El $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$ cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial C2/c con cuatro moléculas por celda unidad. Los parámetros geométricos encontrados experimentalmente se listan en la tabla 9.8 en comparación con los calculados utilizando diferentes modelos teóricos. Las figuras 9.7 y 9.8 ilustran el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina y la estructura cristalina respectivamente.

Tabla 9.8. Distancias y ángulos de enlace experimentales y calculados^a del $(CH_3)_2CHOC(S)SC(S)OCH(CH_3)_2$

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
r [C(1)-H(2)]	0,980	1,0844	1,0953
r [C(1)-H(3)]	0,980	1,0853	1,0960
r [C(1)-H(4)]	0,980	1,0828	1,0945
r [C(1)-C(5)]	1,509	1,5155	1,5203
r [C(5)-H(6)]	1,000	1,0779	1,0928
r [C(5)-C(7)]	1,509	1,5188	1,5232
r [C(7)-H(8)]	0,980	1,0848	1,0958
r [C(7)-H(9)]	0,980	1,0824	1,0938
r [C(7)-H(10)]	0,980	1,0855	1,0964
r [O(11)-C(5)]	1,484	1,4531	1,4760
r [C(12)-O(11)]	1,313	1,2916	1,3202
r [C(12)-S(13)]	1,632	1,6378	1,6515

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
r [S(14)-C(12)]	1,773	1,7796	1,7961
r [C(15)-S(14)]	1,773	1,7796	1,7961
r [S(16)-C(15)]	1,632	1,6378	1,6515
r [O(17)-C(15)]	1,313	1,2917	1,3202
r [C(18)-O(17)]	1,484	1,4531	1,4761
r [H(19)-C(18)]	1,000	1,0779	1,0928
r [C(20)-C(18)]	1,505	1,5155	1,5203
r [C(20)-H(21)]	0,980	1,0844	1,0953
r [C(20)-H(22)]	0,980	1,0853	1,0960
r [C(20)-H(23)]	0,980	1,0828	1,0945
r [C(24)-C(18)]	1,509	1,5188	1,5232
r [C(24)-H(25)]	0,980	1,0824	1,0938
r [C(24)-H(26)]	0,980	1,0855	1,0964
r [C(24)-H(27)]	0,980	1,0848	1,0958
α [H(2)-C(1)-H(3)]	109,53	108,3	108,3
α [H(2)-C(1)-H(4)]	109,43	108,8	108,7
α [H(3)-C(1)-H(4)]	109,49	108,3	108,3
α [H(2)-C(1)-C(5)]	109,47	111,0	111,1
α [H(3)-C(1)-C(5)]	109,44	109,3	109,3
α [H(4)-C(1)-C(5)]	109,47	110,9	111,0
α [C(1)-C(5)-H(6)]	109,87	110,5	110,9
α [C(1)-C(5)-O(11)]	108,32	106,0	106,0
α [C(1)-C(5)-C(7)]	113,3	113,4	114,0
α [C(7)-C(5)-H(6)]	109,84	110,7	110,5
α [H(8)-C(7)-H(9)]	109,45	108,9	109,0

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
α [H(8)-C(7)-H(10)]	109,46	108,4	108,4
α [H(9)-C(7)-H(10)]	109,47	108,1	108,1
α [H(8)-C(7)-C(5)]	109,47	110,6	110,7
α [H(9)-C(7)-C(5)]	109,49	111,2	111,1
α [H(10)-C(7)-C(5)]	109,50	109,5	109,5
α [C(7)-C(5)-O(11)]	105,52	108,4	108,3
α [C(5)-O(11)-C(12)]	119,17	122,6	120,6
α [O(11)-C(12)-S(13)]	129,30	128,4	128,8
α [O(11)-C(12)-S(14)]	113,82	114,1	114,7
α [S(13)-C(12)-S(14)]	116,68	117,2	116,3
α [C(12)-S(14)-C(15)]	109,56	108,4	112,2
α [S(14)-C(15)-S(16)]	116,68	117,2	116,3
α [S(14)-C(15)-O(17)]	113,82	114,1	114,7
α [S(16)-C(15)-O(17)]	129,30	128,4	128,8
α [C(15)-O(17)-C(18)]	119,17	122,6	120,6
α [O(17)-C(18)-H(19)]	109,89	107,5	106,9
α [O(17)-C(18)-C(20)]	108,32	106,0	106,0
α [C(18)-C(20)-H(21)]	109,47	111,0	111,1
α [C(18)-C(20)-H(22)]	109,47	109,3	109,5
α [C(18)-C(20)-H(23)]	109,44	111,0	111,0
α [H(21)-C(20)-H(22)]	109,43	108,3	108,3
α [H(21)-C(20)-H(23)]	109,53	108,8	108,7
α [(H(22)-C(20)-H(23)]	109,49	108,3	108,3
α [O(17)-C(18)-C(24)]	105,52	108,4	108,3
α [C(18)-C(24)-H(25)]	109,47	111,3	111,1

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X	Cálculos teóricos	
		HF	B3LYP
α [C(18)-C(24)-H(26)]	109,49	109,5	111,1
α [C(18)-C(24)-H(27)]	109,50	110,6	110,7
α [C(20)-C(18)-C(24)]	113,28	113,4	114,0
α [H(25)-C(24)-H(26)]	109,45	108,1	108,1
α [H(25)-C(24)-H(27)]	109,46	108,9	109,0
α [H(26)-C(24)-H(27)]	109,47	108,9	108,4
τ (H(2)-C(1)-C(5)-O(11))	61,1	60,5	61,5
τ (H(8)-C(7)-C(5)-O(11))	-58,9	-60,3	-60,3
τ (H(2)-C(1)-C(5)-H(6))	-179,4	176,7	177,2
τ [H(8)-C(7)-C(5)-H(6)]	-178,9	-178,1	-177,1
τ [C(1)-C(5)-O(11)-C(12)]	155,7	149,9	147,6
τ [C(7)-C(5)-O(11)-C(12)]	-82,7	-88,0	-89,7
τ [C(5)-O(11)-C(12)-S(14)]	174,1	170,5	174,5
τ (O(11)-C(12)-S(14)-C(15))	27,4	30,0	20,7
τ [C(12)-S(14)-C(15)-O(17)]	27,4	30,0	20,7
τ [S(14)-C(15)-O(17)-C(18)]	174,1	170,5	174,5
τ [C(15)-O(17)-C(18)-C(20)]	155,7	149,9	147,6
τ [C(15)-O(17)-C(18)-H(19)]	37,3	31,7	29,3
τ [C(15)-O(17)-C(18)-C(24)]	-82,7	-88,1	-89,7
τ [O(17)-C(18)-C(20)-H(21)]	61,1	60,5	61,5
τ [O(17)-C(18)-C(24)-H(25)]	62,2	60,9	60,9

^a En combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*

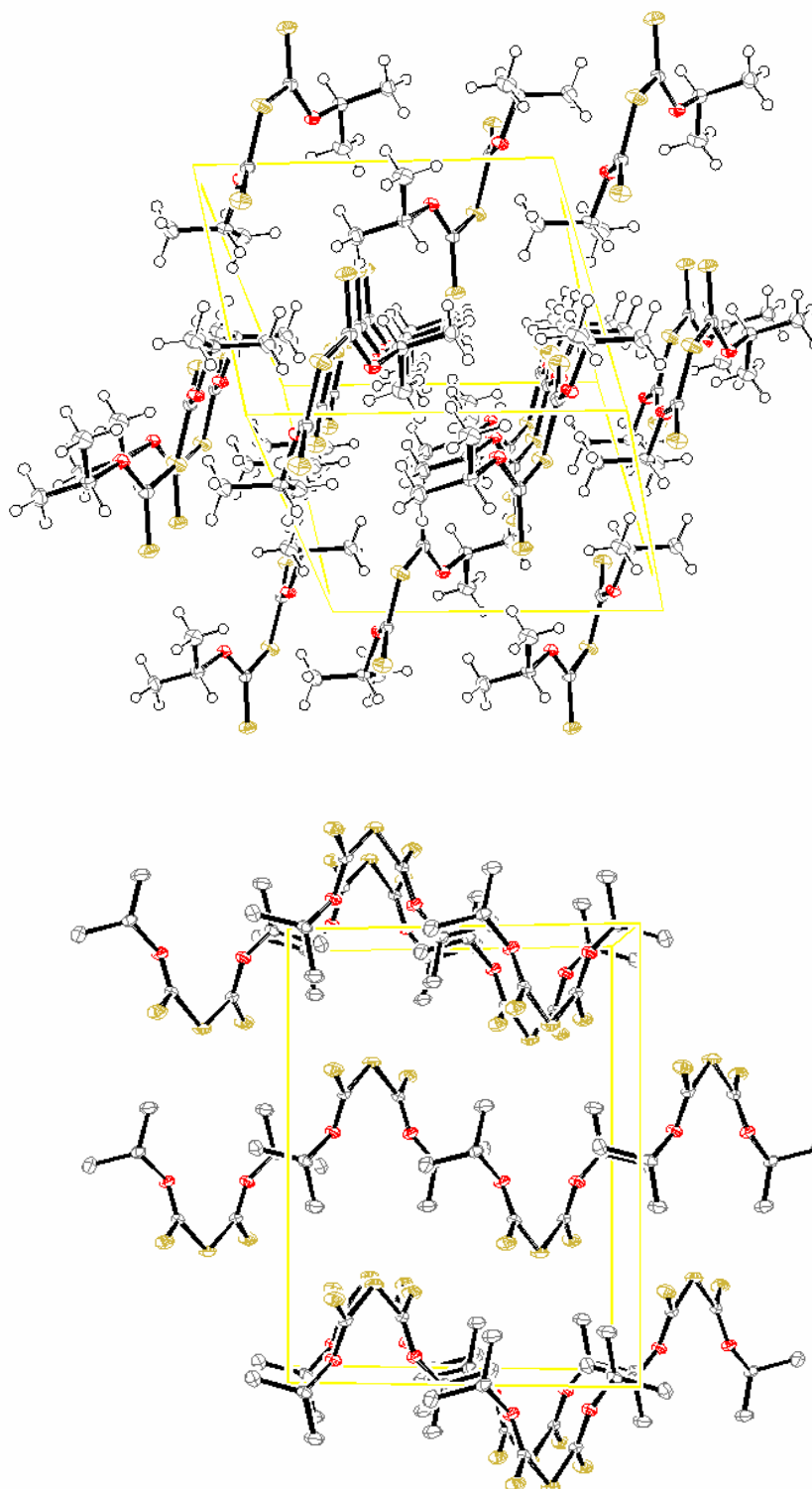


Figura 9.7 . Empaquetamiento del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ vista con y sin átomos de hidrógenos

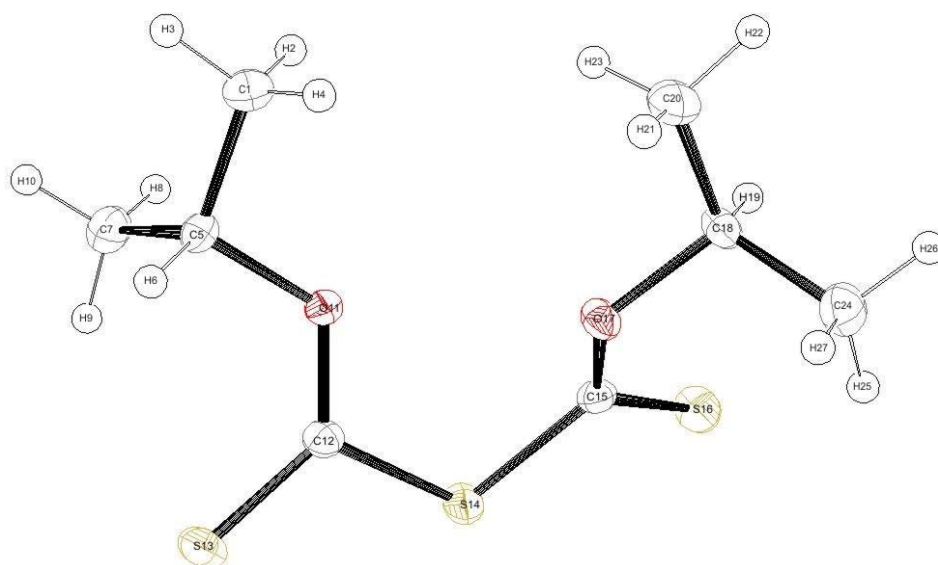


Figura 9.8 Estructura cristalina del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

La figura 9.5 muestra que las moléculas en el cristal se disponen de tal modo que las fila se encuentran intercaladas por cada enantiómero, uno dispuesto con los átomos de azufre hacia arriba y el otro con ellos hacia abajo, mientras que cada columna se compone por moléculas equivalentes organizadas en la misma posición.

REFERENCIAS

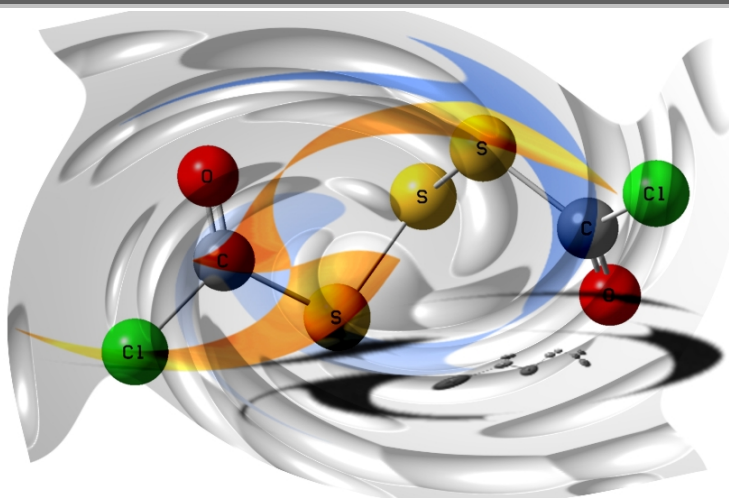
- 1 . Whitby, G. S.; F. R. S. C.; Gallay, W. *Trans. R. Soc. Can.* **1929**, *23*, 20-24.
2. Lide, D. R. Handbook of chemistry and physics, 72ND edition, Boston, USA 1991-1992, pp 8-51.
3. Enraf-Nonius (1997-2000). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
4. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek, **1998**.



5. G.M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
6. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

CAPÍTULO 10

C1C(O)SSSC(O)Cl



10.1. Introducción

Las propiedades conformacionales de los compuestos sulfenilcarbonílicos han sido objeto de estudio desde hace muchos años. De este modo se han investigado las propiedades conformacionales y vibracionales de compuestos tales como $\text{ClC(O)SCl}^{1,2}$, ClC(O)SSC(O)Cl^3 , ClC(O)SSC(O)F^4 , $\text{FC(O)SSC(O)F}^{5,6}$, FC(O)SSSC(O)F^7 y FC(O)SCl^8 , pero el trisulfuro de bis clorocarbonilo, ClC(O)SSSC(O)Cl , a pesar de que se trata de una molécula conocida, no se ha estudiado desde el punto de vista estructural, conformacional y espectroscópico hasta el momento.^{9,10}

Moléculas que contienen enlaces disulfuro son de gran importancia en todos los ámbitos de la química orgánica e inorgánica, pero además presentan gran interés desde el punto de vista biológico.^{11,12,13} Su importancia se ha extendido también a sustancias con

enlaces trisulfuro las cuales han exhibido gran actividad biológica tales como antitrombolítica.¹⁴ y antitumoral.¹⁵ Dichas sustancias se han aislado a partir de fuentes naturales,^{16,17} y también se han obtenido de manera sintética.¹⁷

En este capítulo se detalla la síntesis y purificación del ClC(O)SSSC(O)Cl, así como el estudio vibracional, conformacional y teórico de este compuesto.

10.2. Síntesis

La síntesis del ClC(O)SSSC(O)Cl se realizó siguiendo el procedimiento descrito en 1986 por Schroll y Barany.⁹ En primer lugar se preparó el (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ y luego se realizó la cloración utilizando SO₂Cl₂ para obtener el producto de interés ClC(O)SSSC(O)Cl. Todos los pasos de la síntesis se han detallado previamente en los capítulos 8 y 9, con excepción del último paso que se describe a continuación.

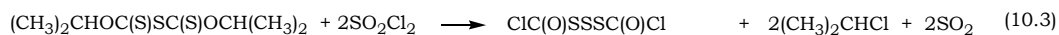
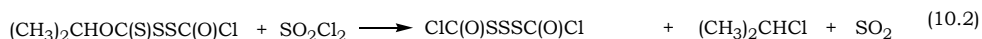
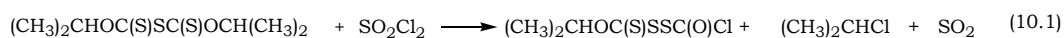
10.2.1. Síntesis del ClC(O)SSSC(O)Cl

Para preparar ClC(O)SSSC(O)Cl se disolvieron 10 milimoles de (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ en 10 ml de hexano en un balón de doble boca. En el método reportado se utiliza éter de petróleo como solvente,⁹ pero en esta síntesis se modificó el método y se usó hexano debido a que permite un mayor calentamiento.

A la solución preparada en hexano se le adicionó 100 mg de carbonato de calcio, CaCO₃, el cual actúa como catalizador. En una de las bocas del balón de reacción se colocó un refrigerante y en la otra se adaptó una ampolla de decantación compensadora con 30 milimoles de SO₂Cl₂, el cual se purificó previamente por destilación fraccionada. Antes de adicionar el SO₂Cl₂, el balón de reacción se sumergió en un baño frío a

-15 °C, con el fin de disminuir la reactividad del SO₂Cl₂ ya que este se debe adicionar completamente de una manera rápida. Cuando no se toma la precaución de sumergir la solución en un baño frío, se observa efervescencia, esto indica que el SO₂Cl₂ reacciona rápidamente liberando Cl₂ y SO₂.

La mezcla bajo reflujo reaccionó durante siete horas usando un baño de glicerina a 65 °C. El cloro liberado desde el SO₂Cl₂ ataca el tiocarbonilo produciendo una reorganización de los átomos formándose el intermediario (CH₃)₂CHC(S)SSC(O)Cl y liberándose (CH₃)₂CHCl. El intermediario fue detectado en la reacción y determinado por medio de su espectro de masas. Al completar el tiempo de reacción, la mezcla fue filtrada y se eliminó el solvente bajo presión reducida. Las ecuaciones 10.1 y 10.2 describen las reacciones que se desarrollan para producir el ClC(O)SSSC(O)Cl. La ecuación 10.3 describe la reacción resultante del proceso.



La mezcla cruda de reacción fue purificada por destilación fraccionada a presión reducida. El equipo de destilación fue conectado a una trampa en U la cual estaba conectada a la línea de vacío. La trampa en U se sumergió en un baño de nitrógeno y se reguló el vacío ejercido por medio de las llaves de Young de la trampa. El balón de reacción se sumergió en un baño de glicerina el cual se calentó paulatinamente. El producto se obtuvo en una fracción que destiló a 63 °C. En la trampa en U quedaron los productos más livianos que fueron arrastrados por el vacío tales como residuos de hexano, restos de SO₂Cl₂ y (CH₃)₂CHCl. La Identidad y pureza de la muestra se determinó por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masa, GC-MS (ver numeral 10.3).

10.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS

Una vez realizado el proceso de síntesis y purificación, se procedió a determinar la identidad y pureza del compuesto preparado por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.

10.3.1. 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
Relleno:	0,25 μ m
Volumen de inyección:	1 μ l
Temperatura del horno:	60 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de inyección:	Split
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
Relación de Split:	20,0

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

10.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas

El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención alrededor de 11 min, cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M^+ que coincide con el peso molecular del $ClC(O)SSSC(O)Cl$ (222 u.m.a). Además el compuesto contiene dos cloros, los cuales, en el espectro de masas, exhiben el corrimiento isotopomérico e intensidades relativas típicas de estos dos átomos ($M + 2$) y ($M + 4$).

Como se muestra tanto en la figura 10.1 como en la tabla 10.1, los picos más abundantes en el espectro de masas corresponden a los fragmentos $ClC(O)^+$ ($m/z = 63$), SS^+ ($m/z = 64$), OCS^+ ($m/z = 60$), S^+ ($m/z = 32$), $C(O)SSS^+$ ($m/z = 124$), $ClC(O)SS^+$ ($m/z = 127$) y el pico cuyo m/z es

igual a 99 corresponde al ion ClSS^+ el cual se forma como consecuencia de una ciclación formando un ión cloronio divalente y subsecuentemente el rompimiento del ciclo. Dicho mecanismo se describe en el esquema 10.1.

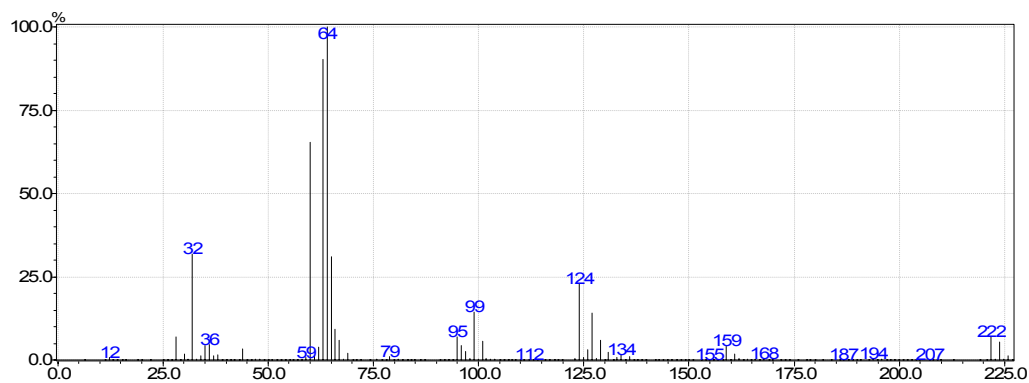
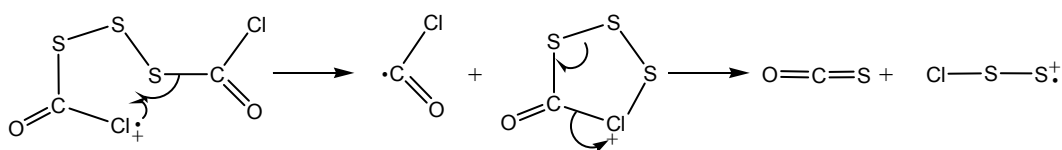


Figura 10.1. Espectro de masas del ClC(O)SSSC(O)Cl



Esquema 10.1. Mecanismo para la formación del ión con $m/z = 99$ en el espectro de masas del ClC(O)SSSC(O)Cl

Tabla 10.1. Fragmentos del espectro de masas del ClC(O)SSSC(O)Cl , intensidades relativas y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
28	9,3	CO^+
30	3,1	
32	40,7	S^+
34	1,9	^{34}S
35	5,3	Cl^+
36	10,6	
37	1,6	$^{37}\text{Cl}^+$

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
38	3,3	
44	5,3	CS ⁺
59	1,3	
60	96,9	OCS ⁺
61	1,9	O ¹³ CS ⁺ + OC ³³ S ⁺
62	5,6	OC ³⁴ S ⁺
63	89,9	CIC(O) ⁺
64	100,0	SS ⁺
65	31,3	³⁷ CIC(O) ⁺
66	9,3	³⁴ SS ⁺ + S ³⁴ S ⁺
67	6,2	CIS ⁺
69	2,3	³⁷ CIS ⁺ + CI ³⁴ S ⁺
79	1,3	CICS ⁺
95	6,9	CIC(O)S ⁺
96	4,5	SSS ⁺
97	2,6	³⁷ CIC(O)S ⁺ + CIC(O) ³⁴ S ⁺
99	14,3	CISS ⁺
101	5,8	³⁷ CISS ⁺ + CI ³⁴ SS ⁺ + CIS ³⁴ S ⁺
124	22,5	C(O)SSS ⁺
125	1,0	¹³ C(O)SSS ⁺ + C(O) ³⁴ SSS ⁺ , etc.
126	3,2	C(O) ³⁴ SSS ⁺ + C(O)S ³⁴ SS ⁺ + C(O)SS ³⁴ S ⁺
127	14,0	CIC(O)SS ⁺
129	5,7	³⁷ CIC(O)SS ⁺ + CIC(O) ³⁴ SS ⁺ + CIC(O)S ³⁴ S ⁺
131	2,3	CISSS ⁺
133	0,9	³⁷ CISSS ⁺ + CI ³⁴ SSS ⁺ , etc.
134	1,6	
136	1,2	

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
159	4,0	CIC(O)SSS ⁺
161	1,9	³⁷ CIC(O)SSS ⁺ + CIC(O) ³⁴ SSS ⁺ , etc.
222	6,7	CIC(O)SSSC(O)Cl ⁺
224	5,2	³⁷ CIC(O)SSSC(O)Cl ⁺ + CIC(O) ³⁴ SSSC(O)Cl ⁺ , etc.
226	1,3	³⁷ CIC(O)SSSC(O) ³⁷ Cl ⁺ + ³⁷ CIC(O) ³⁴ SSSC(O)Cl ⁺ , etc.

10.4. 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.

10.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

Estudios anteriores han demostrado que las moléculas que contiene el grupo XC(O)S-, con 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.^{18,19,20} De un mismo modo es sabido también, que las moléculas que contienen un enlace disulfuro adoptan una conformación de libro abierto alrededor de este.^{3,4,21}

Como se muestra en la tabla 10.2, se realizaron barridos de energía potencial calculando la variación de la energía potencial como consecuencia de la rotación a través de los ángulos de torsión τ_n , OCSS y

CSSS, con el fin de encontrar los mínimos de energía, empleando el modelo HF/6-31+G*. Se encontraron 6 mínimos de energía potencial diferentes y se detectaron las estructuras que poseen la misma energía ya sea porque son equivalentes o porque son enantiómeros.

Cada mínimo encontrado se optimizó por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos encontrando las diferentes estructuras optimizadas. La tabla 10.2 lista las estructuras optimizadas en conjunto con el valor calculado por la aproximación HF/6-31+G* de los ángulos de torsión y la diferencia de energía relativa entre cada una de ellas.

Los cálculos teóricos predicen que las estructuras que corresponden a mínimos de energía adoptan en su mayoría ángulos de torsión cercanos a 0 ó 180 grados (*syn* o *anti*) alrededor de los átomos O(8)C(2)S(3)S(4) y S(4)S(5)C(6)O(9) y 90 grados (*gauche*) alrededor de los átomos C(2)S(3)S(4)S(5) y S(3)S(4)S(5)C(6) observándose en cada caso, pequeñas desviaciones. Los cálculos predicen que en la estructura que corresponde al mínimo global los ángulos diedros O(8)C(2)S(3)S(4), C(2)S(3)S(4)S(5), S(3)S(4)S(5)C(6) y S(4)S(5)C(6)O(9) se encuentran alrededor de -5, 83, 83 y -5 grados respectivamente, es decir, la estructura se aproxima a una conformación *syn-gauche-gauche-syn*. Para el segundo conformero más estable, los ángulos diedros O(8)C(2)S(3)S(4), C(2)S(3)S(4)S(5), S(3)S(4)S(5)C(6) y S(4)S(5)C(6)O(9) se predicen alrededor de -5, -107, 86 y -6 grados respectivamente, es decir, la estructura se aproxima a una conformación *syn(-)gauche-gauche-syn*. El signo menos (-) delante del segundo ángulo diedro, *gauche*, significa que el ángulo tiene signo negativo

A pesar que los cálculos teóricos predicen una diferencia de energía relativamente alta para, la tercera estructura encontrada como mínimo de energía estable, donde los ángulos diedros O(8)C(2)S(3)S(4), C(2)S(3)S(4)S(5), S(3)S(4)S(5)C(6) y S(4)S(5)C(6)O(9) se encuentran alrededor de -5, 82, 87 y 177 grados respectivamente, *syn-gauche-gauche-anti*, dicha conformación será tomada en cuenta en los análisis realizados dada la posibilidad de observar al menos las absorciones más

intensas en el estudio fotoquímico de matrices. En el numeral 10.4.4 se muestra el análisis teórico de la población relativa a temperatura ambiente.

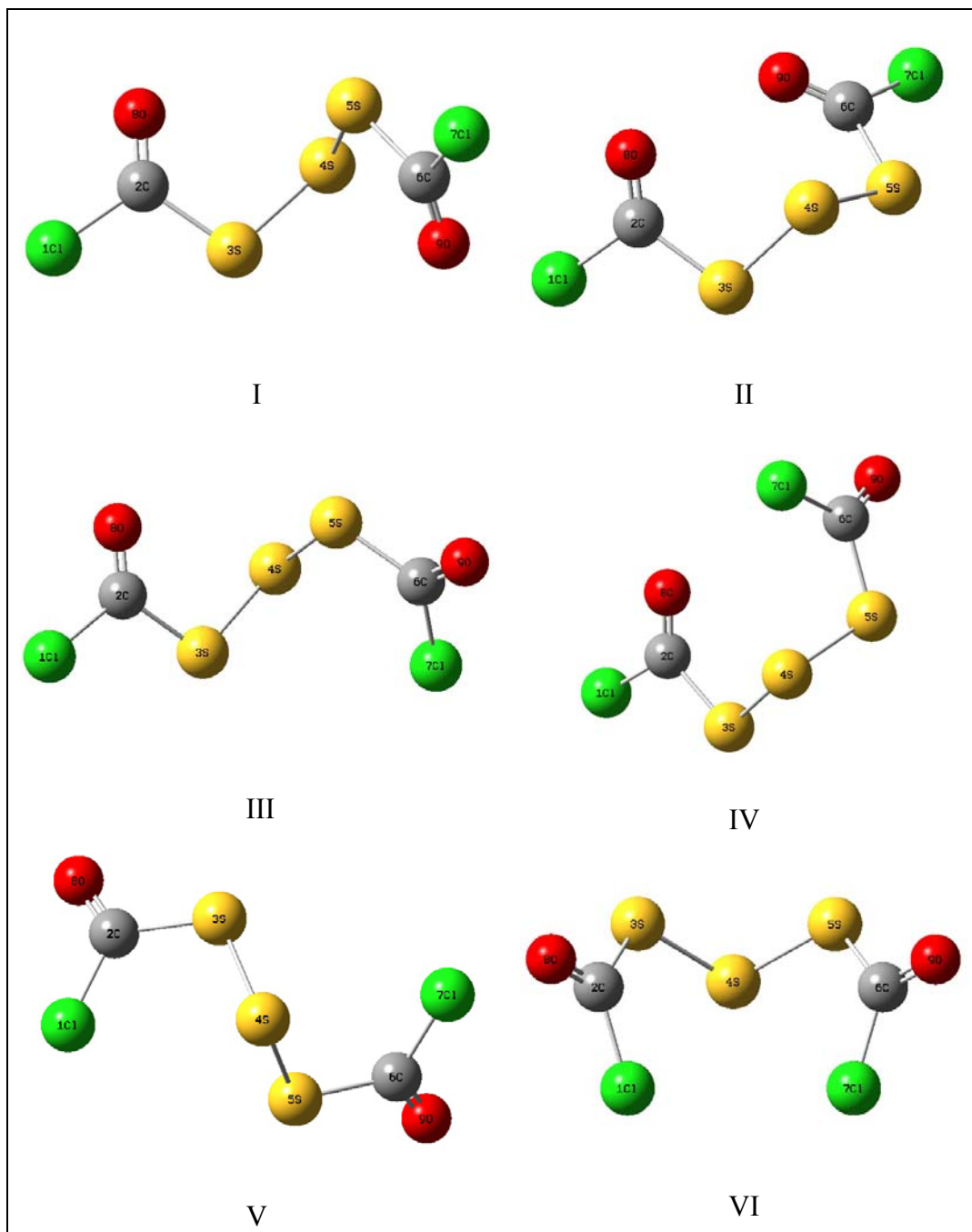


Figura 10.2. Estructuras estables del ClC(O)SSSC(O)Cl calculadas con la aproximación HF/6-31+G*

Todas las estructuras encontradas corresponden en todos los casos a mínimos de energía potencial donde no se encontró ninguna frecuencia imaginaria. La figura 10.2 esquematiza las estructuras halladas como mínimos de energía.

Tabla 10.2. Ángulos de torsión de las estructuras optimizadas por el método HF/6-31+G* para el C1C(O)SSSC(O)Cl y energías relativas para cada conformación

No	$\tau_{[O(8)C(2)S(3)S(4)]}$	$\tau_{[C(2)S(3)S(4)S(5)]}$	$\tau_{[S(3)S(4)S(5)C(6)]}$	$\tau_{[S(4)S(5)C(6)O(9)]}$	ΔE (kcal/mo)
I	-5,1	82,9	82,9	-5,1	0,00
II	-5,4	-107,1	85,9	-6,4	2,17
III	-4,8	81,9	86,9	176,9	3,51
IV	7,1	-82,7	104,5	-163,2	4,86
V	177,1	85,8	85,8	177,1	6,98
VI	170,3	-104,1	103,8	-170,6	9,27

10.4.2. Determinación de los parámetros geométricos

Para las tres estructuras más estables encontradas por medio de los cálculos computacionales (I, II y III) se calcularon los parámetros geométricos empleando diferentes modelos teóricos. Las tablas 10.3, 10.4 y 10.5 muestran los resultados obtenidos en la optimización de las estructuras con los métodos HF, B3LYP y MP2 usando un conjunto de funciones bases 6-31+G*. La figura 10.3 identifica cada uno de los átomos de las tres conformaciones más estables.

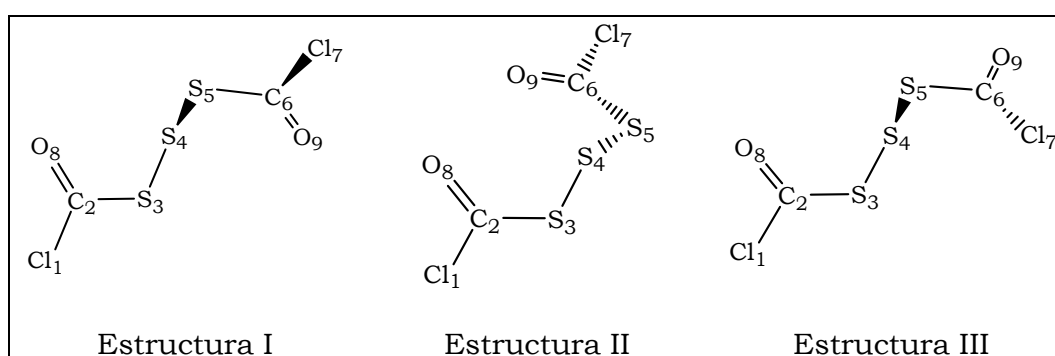


Figura 10.3. Identificación de cada átomo en las estructuras I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl

Tabla 10.3. Parámetros geométricos de la estructura I del ClC(O)SSSC(O)Cl 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	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r [Cl(1)-C(2)]	1,7529	1,7929	1,7624
r [C(2)-S(3)]	1,7850	1,8035	1,7845
r [C(2)=O(8)]	1,1643	1,1869	1,2028
r [S(3)-S(4)]	2,0524	2,0893	2,0591
r [S(4)-S(5)]	2,0524	2,0893	2,0591
r [S(5)-C(6)]	1,7850	1,8035	1,7845
r [C(6)-Cl(7)]	1,7529	1,7929	1,7624
r [C(6)=O(9)]	1,1643	1,1869	1,2027
α [Cl(1)-C(2)-S(3)]	109,9	108,2	109,2
α [Cl(1)-C(2)=O(8)]	122,7	123,2	123,4
α [S(3)-C(2)=O(8)]	127,4	128,6	127,4
α [C(2)-S(3)-S(4)]	102,2	102,4	100,7

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
α [S(3)-S(4)-S(5)]	105,8	107,1	105,8
α [S(4)-S(5)-C(6)]	102,2	102,4	105,1
α [S(5)-C(6)-Cl(7)]	109,9	108,2	109,2
α [S(5)-C(6)=O(9)]	127,4	128,6	127,4
α [Cl(7)-C(6)=O(9)]	122,7	123,2	123,4
τ [Cl(1)-C(2)-S(3)-S(4)]	175,7	175,8	176,3
τ [O(8)=C(2)-S(3)-S(4)]	-5,1	-4,8	-5,2
τ [C(2)-S(3)-S(4)-S(5)]	82,9	85,0	79,3
τ [S(3)-S(4)-S(5)-C(6)]	82,9	85,0	79,3
τ [S(4)-S(5)-C(6)-Cl(7)]	175,7	175,8	176,3
τ [S(4)-S(5)-C(6)=O(9)]	-5,1	-4,8	-5,2

Tabla 10.4. Parámetros geométricos de la estructura II del ClC(O)SSSC(O)Cl 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	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r [Cl(1)-C(2)]	1,7562	1,7978	1,7663
r [C(2)-S(3)]	1,7880	1,8048	1,7908
r [C(2)=O(8)]	1,1612	1,1845	1,1992
r [S(3)-S(4)]	2,0582	2,0917	2,0640

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r [S(4)-S(5)]	2,0534	2,0917	2,0655
r [S(5)-C(6)]	1,7844	1,8048	1,7801
r [C(6)-Cl(7)]	1,7545	1,7977	1,7622
r [C(6)=O(9)]	1,1630	1,1845	1,2032
α [Cl(1)-C(2)-S(3)]	109,2	107,6	108,3
α [Cl(1)-C(2)=O(8)]	122,8	123,4	123,6
α [S(3)-C(2)=O(8)]	127,9	129,0	128,1
α [C(2)-S(3)-S(4)]	102,5	103,6	100,7
α [S(3)-S(4)-S(5)]	105,3	106,7	104,3
α [S(4)-S(5)-C(6)]	103,6	103,6	101,6
α [S(5)-C(6)-Cl(7)]	109,7	107,6	109,6
α [S(5)-C(6)=O(9)]	127,4	129,0	126,8
α [Cl(7)-C(6)=O(9)]	122,8	123,4	123,5
τ [Cl(1)-C(2)-S(3)-S(4)]	176,7	-178,3	173,1
τ [O(8)=C(2)-S(3)-S(4)]	-5,4	1,0	-9,5
τ [C(2)-S(3)-S(4)-S(5)]	-107,1	-97,7	-105,9
τ [S(3)-S(4)-S(5)-C(6)]	85,9	97,7	73,9
τ [S(4)-S(5)-C(6)-Cl(7)]	174,6	178,2	174,1
τ [S(4)-S(5)-C(6)=O(9)]	-6,5	-1,1	-8,9

Tabla 10.5. Parámetros geométricos de la estructura III del ClC(O)SSSC(O)Cl 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	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r [Cl(1)-C(2)]	1,7517	1,7925	1,7606
r [C(2)-S(3)]	1,7856	1,8030	1,7854
r [C(2)=O(8)]	1,1640	1,1867	1,2026
r [S(3)-S(4)]	2,0547	2,0930	2,0629
r [S(4)-S(5)]	2,0489	2,0817	2,0525
r [S(5)-C(6)]	1,7935	1,8123	1,7924
r [C(6)-Cl(7)]	1,7445	1,7808	1,7565
r [C(6)=O(9)]	1,1671	1,1911	1,2058
α [Cl(1)-C(2)-S(3)]	109,9	108,2	109,2
α [Cl(1)-C(2)=O(8)]	122,8	123,3	123,5
α [S(3)-C(2)=O(8)]	127,3	128,5	127,3
α [C(2)-S(3)-S(4)]	102,2	102,3	100,5
α [S(3)-S(4)-S(5)]	106,3	107,5	105,9
α [S(4)-S(5)-C(6)]	108,4	108,8	107,6
α [S(5)-C(6)-Cl(7)]	120,1	119,0	118,9
α [S(5)-C(6)=O(9)]	118,0	118,4	118,4
α [Cl(7)-C(6)=O(9)]	121,9	122,5	122,6
τ [Cl(1)-C(2)-S(3)-S(4)]	175,9	175,8	175,5
τ [O(8)=C(2)-S(3)-S(4)]	-4,9	-4,7	-5,9
τ [C(2)-S(3)-S(4)-S(5)]	81,9	84,5	78,1

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
τ [S(3)-S(4)-S(5)-C(6)]	86,9	87,8	85,7
τ [S(4)-S(5)-C(6)-Cl(7)]	-3,4	-3,6	-3,7
τ [S(4)-S(5)-C(6)=O(9)]	176,9	176,6	176,9

10.4.3. Determinación del espectro vibracional

Con el fin de determinar si las estructuras encontradas corresponden a mínimos de energía, se calculó el espectro vibracional de cada una de ellas. El cálculo de frecuencias confirmó que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se hallaron frecuencias imaginarias.

Experimentalmente podrían hallarse hasta tres conformaciones a temperatura ambiente. Los cálculos teóricos realizados han sido variables en cuanto a la predicción de la diferencia de energía entre las estructuras I y II pues el cálculo HF predice una diferencia de energía de 2,17 kcal/mol, el B3LYP de 1,51 kcal/mol y el MP2 de 0,98 kcal/mol y la diferencia de energía entre las estructuras I y III se predice de 3,51 kcal/mol con el método HF, 2,52 kcal/mol con el método B3LYP y 2,84 kcal/mol con el método MP2.

En este capítulo se tendrán en cuenta las tres conformaciones, ya que como es sabido la técnica de matrices en combinación con la fotoquímica de matrices es una herramienta importante para el estudio conformacional y es probable que puedan observarse por lo menos las absorciones IR más intensas correspondientes al segundo y hasta al tercer conformero.

Para las tres conformaciones más estables, el análisis vibracional se llevó a cabo utilizando los métodos HF y B3LYP 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 realizados, sirvieron para apoyar la asignación de cada banda ya que en trabajos anteriores no se encuentran datos vibracionales.^{9,10} En las tablas 10.6, 10.7 y 10.8 se presentan los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones al igual que las asignaciones e intensidades relativas para los espectro IR y Raman de las estructuras I, II y III.

Tabla 10.6. Números de ondas calculados^a y asignaciones para la estructura I del CIC(O)SSSC(O)Cl

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
1830,9	(65)	(33)	1853,2	(56)	(18)	<i>v</i> _{fuera de fase} (C=O)
1829,9	(6)	(90)	1854,5	(4)	(86)	<i>v</i> _{en fase} (C=O)
866,4	(22)	(20)	811,9	(18)	(26)	<i>v</i> _{as} , (Cl-C-S) <i>en fase</i>
850,0	(100)	(13)	792,9	(100)	(14)	<i>v</i> _{as} , (Cl-C-S) <i>fuera de fase</i>
580,5	(<1)	(10)	575,7	(<1)	(7)	δ_{oop}^c (C=O) <i>fuera de fase</i>
572,3	(2)	(<1)	567,7	(<1)	(27)	δ_{oop}^c (C=O) <i>en fase</i>
570,9	(1)	(100)	564,4	(1)	(100)	<i>v</i> _s , (Cl-C-S) <i>en fase</i>
563,5	(3)	(19)	555,7	(3)	(17)	<i>v</i> _s , (Cl-C-S) <i>fuera de fase</i>
517,1	(<1)	(17)	458,8	(1)	(<1)	<i>v</i> _{as} (S-S-S)
506,0	(<1)	(35)	486,5	(<1)	(16)	<i>v</i> _s (S-S-S)
438,2	(<1)	(32)	418,1	(<1)	(46)	$\delta_{en fase}$ (Cl-C=O)
436,7	(1)	(15)	410,6	(2)	(23)	$\delta_{fuera de fase}$ (Cl-C=O)
283,4	(<1)	(10)	279,8	(<1)	(10)	$\delta_{en fase}$ (Cl-C-S)
269,6	(1)	(11)	265,5	(2)	(11)	$\delta_{fuera de fase}$ (Cl-C-S)
199,0	(<1)	(1)	191,2	(<1)	(2)	$\delta_{fuera de fase}$ (C-S-S)

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
190,3	(<1)	(13)	182,8	(<1)	(21)	δ (S-S-S)
118,3	(<1)	(7)	113,5	(<1)	(18)	δ _{en fase} (C-S-S)
73,4	(<1)	(<1)	77,1	(<1)	(1)	τ _{fuera de fase} (Cl-C-S-S)
50,1	(<1)	(4)	48,8	(<1)	(7)	τ _{en fase} (Cl-C-S-S)
41,0	(<1)	(4)	41,7	(<1)	(7)	τ _{fuera de fase} (C-S-S-C)
30,1	(<1)	(8)	30,9	(<1)	(16)	τ _{en fase} (C-S-S-C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 10.7. Números de ondas calculados^a y asignaciones para la estructura II del ClC(O)SSSC(O)Cl

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
1852,6	(71)	(100)	1877,5	(63)	(100)	v _{en fase} (C=O)
1831,4	(22)	(72)	1856,0	(7)	(23)	v _{fuera de fase} (C=O)
860,3	(63)	(28)	801,9	(48)	(32)	v _{as} , (Cl-C-S) <i>en fase</i>
839,6	(100)	(24)	781,0	(100)	(28)	v _{as} , (Cl-C-S) <i>fuera de fase</i>
577,8	(2)	(72)	570,0	(2)	(68)	v _s , (Cl-C-S) <i>en fase</i>
575,4	(3)	(24)	566,8	(2)	(32)	δ _{oop} ^c (C=O) <i>fuera de fase</i>
565,7	(1)	(48)	558,2	(<1)	(96)	δ _{oop} ^c (C=O) <i>en fase</i>
562,0	(1)	(38)	556,4	(1)	(20)	v _s , (Cl-C-S) <i>fuera de fase</i>
513,7	(<1)	(28)	455,6	(<1)	(4)	v _{as} (S-S-S)
505,1	(<1)	(48)	486,8	(<1)	(16)	v _s (S-S-S)
436,1	(<1)	(31)	413,3	(1)	(76)	δ _{en fase} (Cl-C=O)

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
433,9	(1)	(44)	406,0	(4)	(38)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (Cl-C=O)
282,8	(1)	(15)	279,7	(1)	(14)	δ (S-S-S)
258,8	(<1)	(15)	253,4	(2)	(16)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (Cl-C-S)
186,2	(<1)	(11)	181,8	(<1)	(44)	$\delta_{en\ fase}$ (C-S-S)
182,9	(<1)	(23)	176,0	(<1)	(24)	$\delta_{en\ fase}$ (Cl-C-S)
123,6	(1)	(4)	116,6	(1)	(8)	$\delta_{fuera\ de\ fase}$ (C-S-S)
72,2	(<1)	(1)	74,5	(<1)	(2)	$\tau_{fuera\ de\ fase}$ (Cl-C-S-S)
59,2	(<1)	(5)	61,4	(<1)	(8)	$\tau_{en\ fase}$ (Cl-C-S-S)
37,4	(<1)	(10)	34,9	(<1)	(28)	$\tau_{fuera\ de\ fase}$ (C-S-S-C)
19,4	(<1)	(5)	20,9	(<1)	(4)	$\tau_{en\ fase}$ (C-S-S-C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 10.8. Números de ondas calculados^a y asignaciones para la estructura III del ClC(O)SSSC(O)Cl

Número de ondas	HF		Número de ondas	B3LYP		Asignación
	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b		I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
1831,9	(49)	(77)	1854,5	(43)	(38)	ν (C=O) <i>syn</i>
1813,9	(74)	(100)	1825,4	(60)	(100)	ν (C=O) <i>anti</i>
892,3	(43,2)	(2)	842,6	(48)	(1)	ν_{as} (Cl-C-S) <i>anti</i>
857,3	(100)	(21)	801,0	(100)	(17)	ν_{as} (Cl-C-S) <i>syn</i>
577,0	(1)	(36)	572,3	(<1)	(23)	δ_{oop}^c (C=O) <i>fuera de fase</i>
570,0	(1)	(12)	565,9	(1)	(2)	δ_{oop}^c (C=O) <i>en fase</i>
565,5	(3)	(33)	557,7	(3)	(29)	ν_s (Cl-C-S) <i>syn</i>

HF			B3LYP			Asignación
Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	Número de ondas	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^b	
541,9	(1)	(21)	509,6	(1)	(10)	ν_s (Cl-C-S) <i>anti</i>
500,8	(1)	(27)	484,7	(1)	(44)	ν_s (S-S-S)
511,1	(<1)	(76)	459,3	(1)	(2)	ν_{as} (S-S-S)
437,4	(<1)	(30)	413,8	(2)	(27)	δ (Cl-C=O) _{syn}
397,9	(2)	(18)	390,4	(1)	(8)	δ (Cl-C=O) _{anti}
326,4	(1)	(21)	322,4	(1)	(17)	δ (Cl-C-S) <i>anti</i>
276,7	(1)	(12)	272,8	(1)	(8)	δ (Cl-C-S) <i>syn</i>
200,5	(<1)	(9)	195,8	(<1)	(13)	δ (C-S-S) <i>syn</i>
195,7	(<1)	(12)	188,3	(<1)	(8)	δ (C-S-S) <i>anti</i>
113,0	(<1)	(6)	108,2	(<1)	(10)	δ (S-S-S)
71,2	(<1)	(1)	77,0	(<1)	(<1)	τ (Cl-C-S-S) <i>anti</i>
46,2	(<1)	(5)	47,0	(<1)	(6)	τ (Cl-C-S-S) <i>syn</i>
35,2	(<1)	(9)	38,3	(<1)	(8)	τ (C-S-S-S)
28,4	(<1)	(6)	30,3	(<1)	(6)	τ (S-S-S-C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

10.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl 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 10.9 se presentan las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los tres conformeros, calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 en combinación con un conjunto de bases 6-31+G*.

Tabla 10.9. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para las estructuras I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl y poblaciones porcentuales calculadas

Método	Estructura	I	II	III
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	2,17	3,51
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,52	2,97
	% calculado a 25 °C	92,3	7,1	0,6
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,51	2,52
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	0,85	2,09
	% calculado a 25 °C	78,9	18,8	2,3
MP2	ΔE° (kcal/mol)	0,00	0,98	2,84
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,05	2,38
	% calculado a 25 °C	84,2	14,3	1,5

El cálculo de población teórica a 25 °C muestra que las estructuras II y III podrían observarse en una pequeña proporción en los espectros experimentales IR y Raman. El cálculo con el método B3LYP predice una población teórica para la estructura II de alrededor de 19 % en contraste con los métodos HF que predice únicamente el 7 % y MP2 que predice alrededor del 14 %. Para la estructura III el cálculo B3LYP predice una población a 25 °C de 2,3 %, mientras que el cálculo HF predice 0,6 % y el cálculo MP2 1,5 %.

10.5. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto ClC(O)SSSC(O)Cl 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 100 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 0 °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 1024 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 en párrafos anteriores, en la literatura no se especifican datos vibracionales,^{9,10} por tanto, las asignaciones de las absorciones IR y Raman se basaron en la predicción realizada por medio de los cálculos teóricos. Los espectros IR y Raman del ClC(O)SSSC(O)Cl son relativamente simples ya que las absorciones correspondientes a cada grupo de átomos alrededor del azufre central tienen energías muy cercanas, las cuales son difíciles de resolver. En fase líquida no se observa ningún indicio de equilibrio conformacional, por tanto, las absorciones observadas se asignan a la estructura más estable (I). De acuerdo a los cálculos teóricos, las absorciones correspondientes a los estiramientos carbonílicos, *en fase y fuera de fase*, presentan un $\Delta\nu \sim 1$ cm^{-1} . Tanto en el espectro IR como en el Raman en fase líquida se observa una única absorción alrededor de 1777 cm^{-1} . Sin embargo, en el espectro de matriz de argón, aunque se observan dos absorciones principales alrededor de 1797/1787 cm^{-1} no se pueden asignar a ambos

acoplamientos del $\nu(\text{C}=\text{O})$, ya que la diferencia de energía entre ambas bandas es grande, la intensidad predicha por los cálculos teóricos es contraria al comportamiento observado en estas dos bandas y porque en la matriz de nitrógeno no se observó dicho desdoblamiento, asignándose entonces estas bandas a dos sitios de matriz diferentes.

Por otro lado, en el espectro de matrices se observaron otras bandas carbonílicas de menor intensidad, una alrededor de 1814/1812 cm^{-1} , asignada a la conformación (II) y otra de menor intensidad, observada como un hombro alrededor de 1752 cm^{-1} , asignada a la conformación menos estable (III). Dichas asignaciones se basaron en la concordancia con los cálculos computacionales y en el crecimiento de dichas bandas a expensas de las existentes cuando la matriz se irradia con luz UV-Visible de amplio espectro.

En la zona correspondiente al $\nu(\text{Cl-C-S})$ se esperaban dos absorciones IR y Raman. En el espectro IR en fase líquida, se observa un pequeño hombro alrededor de 846 cm^{-1} y la banda más intensa del espectro alrededor de 785 cm^{-1} . En el espectro Raman dichas absorciones son muy débiles, lo cual no permite diferenciar ambos modos. El espectro de matrices ayudó a resolver dichas bandas en dos grupos claramente definidos. El primero corresponde a ambos estiramientos antisimétricos Cl-C-S, *en fase* [$\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{en fase}}$] cuyas absorciones se centran en 826,6/819,6/817,4,815,8/813,9 cm^{-1} , y el segundo que corresponde a los estiramientos antisimétricos Cl-C-S, *fuera de fase* [$\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{fuera de fase}}$] cuya banda recae a 798,2 cm^{-1} .

De un mismo modo, en los espectros de matrices se observaron otras absorciones en la región alrededor de 800 cm^{-1} . En primera lugar grupos de bandas centradas en 802,6 y 795,2/790,4/787,4 cm^{-1} las cuales corresponden a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{en fase}}$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{fuera de fase}}$ respectivamente de la conformación II. En segundo lugar, se observó una banda muy débil alrededor de 858,7 cm^{-1} y otra alrededor de 804 cm^{-1} las cuales se relacionaron con los modos $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{anti}}$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})_{\text{syn}}$ de la forma menos estable III. Gracias a la técnica de matrices de gases inertes

en combinación con la fotoquímica de matrices, se pudieron resolver las absorciones más intensas correspondientes a los dos conformeros menos estables del ClC(O)SSSC(O)Cl .

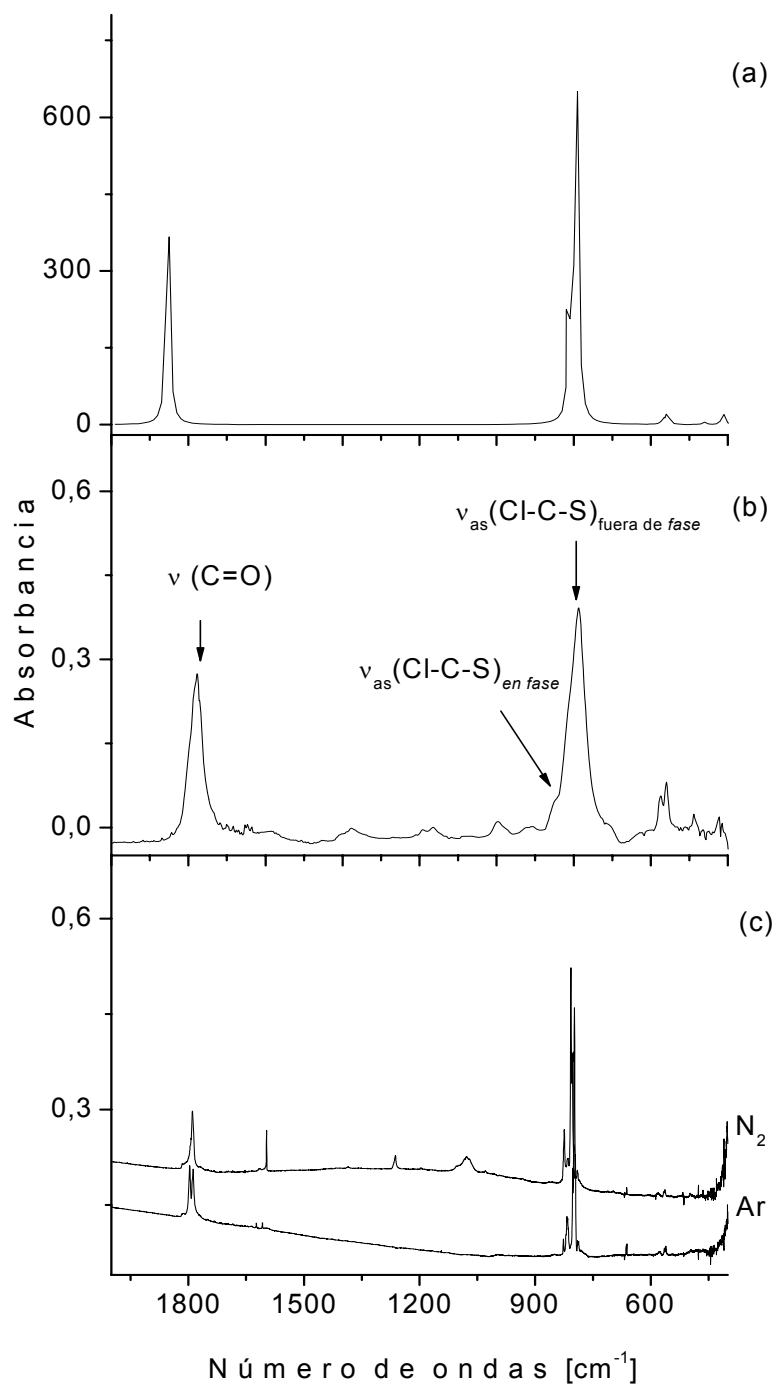


Figura 10.4. Espectros IR del ClC(O)SSSC(O)Cl en la región de 2000 a 400 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable, (b) experimental en fase líquida y (c) en matrices de Ar y N_2

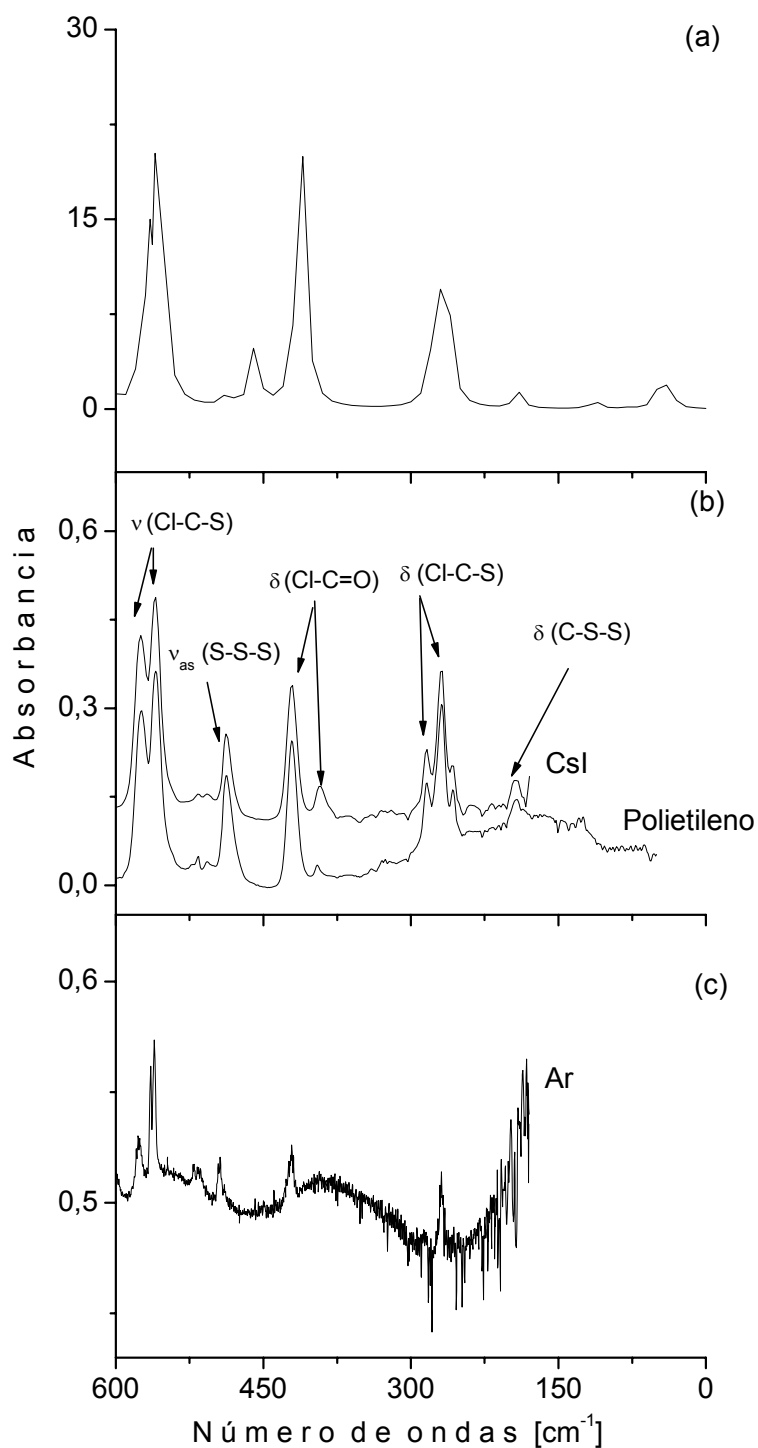


Figura 10.5. Espectros IR del ClC(O)SSSC(O)Cl (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* en la región de 600 a 0 cm^{-1} para la conformación más estable, (b) experimental en fase líquida en la región de 600 a 180 cm^{-1} y de 600 a 100 cm^{-1} y (c) en matriz de Ar en la región 600 a 180 cm^{-1}

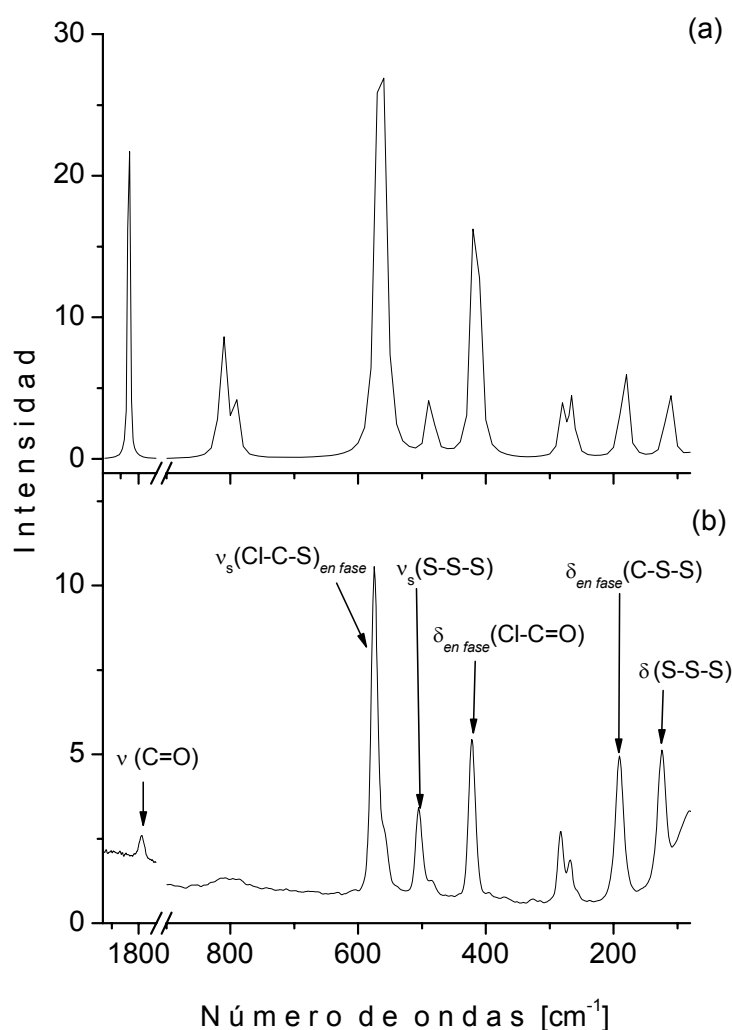


Figura 10.6. Espectros FTRaman del ClC(O)SSSC(O)Cl en la región de 2000 a 80 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable (b) experimental en fase líquida

Solo por medio del espectro FTRaman fue posible observar la absorción correspondiente al modo ν_s (S-S-S) a 504,5 cm^{-1} , ya que dicha absorción es prácticamente inactiva en la espectroscopía infrarroja. Las figuras 10.4 y 10.5 muestran los espectros IR teórico en comparación con los experimentales en fase líquida y matriz de de Ar y N_2 en dos regiones diferentes del espectro y la figura 10.6 muestra el espectro FTRaman en fase líquida en comparación con el espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

La tabla 10.10 lista los números de ondas experimentales obtenidos por espectroscopía IR y Raman en fase líquida y por espectroscopía de matrices de argón y nitrógeno y las asignaciones correspondientes a cada conformación en comparación con los valores calculados con el modelo B3LYP/6-31+G*.

Tabla 10.10. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-31+G* y asignaciones tentativas para las conformaciones I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl

B3LYP/ 6-31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT- Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
1877,5					1814,4 } 1812,3 }	1815,3	<i>v</i> _{en fase} (C=O) (II)
1854,5	(4)	(86)		1781			<i>v</i> _{en fase} (C=O) (I)
1853,2	(56)	(18)	1777		1796,7 } 1787,4 }	1789,2	<i>v</i> _{fuera de fase} (C=O) (I)
1825,4					1752,1	1749,0	<i>v</i> (C-O) _{anti} (III)
			1592				2 <i>v</i> _{as} (ClCS) _{fuera} <i>fase</i> (I)
842,6					863,7	865,7	<i>v</i> _{as} (Cl-C-S) _{anti} (III)
811,9	(18)	(26)	846	856	826,6 } 819,6 } 817,4 } 815,8 } 813,9 }	824,5	<i>v</i> _{as} (ClCS) _{en fase} (I)
801,9					802,6	814,9	<i>v</i> _{as} (ClCS) _{en fase} (II)
801,0						813,7	<i>v</i> _{as} (ClCS) _{syn} (III)
792,9	(100)	(14)	786	795	798,2	807,3 } 803,6 }	<i>v</i> _{as} (ClCS) _{fuera fase} (I)

B3LYP/ 6-31+G*	I _{IR} ^a	I _{Raman} ^a	Experimental				Asignación
			FTIR	FT- Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
781,0					795,2 790,4 787,4 785,6	799,4 794,7	<i>v</i> _{as} (C1CS) _{fuera fase} (II)
564,4	(1)	(100)	574	574	579,0 577,3 575,7	583,7 580,9	<i>v</i> _s (C1CS) _{en fase} (I)
555,7	(3)	(17)	559	559	564,4 561,9 560,8	566,3 563,3	<i>v</i> _s (C1CS) _{fuera de fase} (I)
486,5	(<1)	(16)		505			<i>v</i> _s (SSS) (I)
458,8	(1)	(<1)	488	486	495,7 493,8	498,0	<i>v</i> _{as} (SSS) (I)
418,1	(<1)	(46)	422	422	421,2	426,7 424,0	δ _{en fase} (C1CO) (I)
410,6	(2)	(23)	392				δ _{fuera de fase} (C1CO) (I)
279,8	(<1)	(10)	284	283	287,0		δ _{en fase} (C1CS) (I)
265,5	(2)	(11)	269	269	269,1	272,8	δ _{fuera de fase} (C1CS) (I)
191,2	(<1)	(2)	193	191			δ _{fuera de fase} (CSS) (I)
182,8	(<1)	(21)	127	124			δ (SSS) (I)

^aEntre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas.

10.6. 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 en la matriz. Dichos cambios fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación, se observó principalmente el crecimiento de bandas ya existentes a

expensas de otras que disminuían. Los cambios se interpretaron en términos de un equilibrio conformacional entre tres especies, los conformeros I, II y III, siendo I la estructura más estable y III la de menor estabilidad según los estudios teóricos detallados en el numeral 10.4.

De igual manera, se observó la aparición de bandas alrededor de 2138 y 2050 cm^{-1} identificadas como monóxido de carbono, CO,²² y sulfuro de carbonilo, OCS,²³ respectivamente. Dichas especies se forman tempranamente en la matriz como consecuencia del proceso fotoevolutivo. A medida que avanza la fotólisis se hace evidente la aparición de nuevas absorciones en la región de 1800, 800 y 500 cm^{-1} . En primer lugar se identificó el conocido radical ClCO[•]²⁴ por la absorción alrededor de 1877 cm^{-1} . Dicha banda aumenta con la irradiación pero luego de 3 minutos del proceso se observa una disminución en la intensidad de la banda. Este comportamiento hace evidente que este radical participa como intermediario en la formación de otros productos que contienen el fragmento Cl-C=O. Con la irradiación de la matriz se observaron además bandas características del OCl₂²⁵, y del SCl₂.²⁶

La tabla 10.11 detalla las absorciones nuevas que aparecen después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Las figuras 10.7 y 10.8 muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz de argón después de 0,5 y 8,5 minutos de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 10.11. Número de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de las matrices de Ar y N₂ a ~10 K del ClC(O)SSSC(O)Cl

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Matriz de N ₂ ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
		Especie	Modo vibracional	
2138,1	2139,6	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
2136,8	2138,3	CO	ν (C=O)	
2050,6	2055,5	OCS...Cl ₂ lineal	ν (C=O)	2050,6 ^b

Matriz de Ar	Matriz de N ₂	Asignación		Números de ondas reportados previamente
v [cm ⁻¹]	v [cm ⁻¹]	Especie	Modo vibracional	
2061,9 } 2059,9 } 2049,5 } 2043,1 }	2062,9 } 2060,7 } 2056,3 } 2053,4 } 2052,1 }	OCS	v (C=O)	2049,3 ^c
2046,7	2050,7	SCO...Cl ₂	v (C=O)	2046,9 ^b
2041,6	2046,4	OCS...Cl ₂ no lineal	v (C=O)	2042,0 ^b
1998,8	2002,2	O ¹³ CS...Cl ₂ lineal	v (C=O)	1998,0 ^b
2000,7 } 1997,0 }	2003,4 } 2000,9 } 1999,3 }	O ¹³ CS	v (C=O)	2000 ^c
1994,5	1997,9	S ¹³ CO...Cl ₂	v (C=O)	1994,3 ^b
1877,2	1895,6 } 1878,1 }	ClCO•	v (C=O)	1876,7 ^d
1814,4 } 1813,4 } 1812,3 }	1817,4	OCCl ₂	v (C=O)	1810,12 ^e
1803,8 } 1775,0 }	1807,4 } 1776,4 }	<i>syn-gauche</i> -CIC(O)SSCl	v (C=O)	
858,7 } 857,6 }	849,6	OCS	v (C=S)	858 ^c
836,9	831,5	OCCl ₂	v _{as} (Cl-C-Cl)	837,36 } 837,20 } ^e
801,9	815,0	<i>syn-gauche</i> -CIC(O)SSCl	v _{as} (Cl-C-S)	
519,4	520,1	SCl ₂	v _s (Cl-S-Cl)	524,2 ^f
490,3	495,1	<i>syn-gauche</i> -CIC(O)SSCl	v (S-S)	

^a Referencia 22, ^b Referencia 27, ^c Referencia 23, ^d Referencia 24, ^e Referencia 25,

^f Referencia 26.

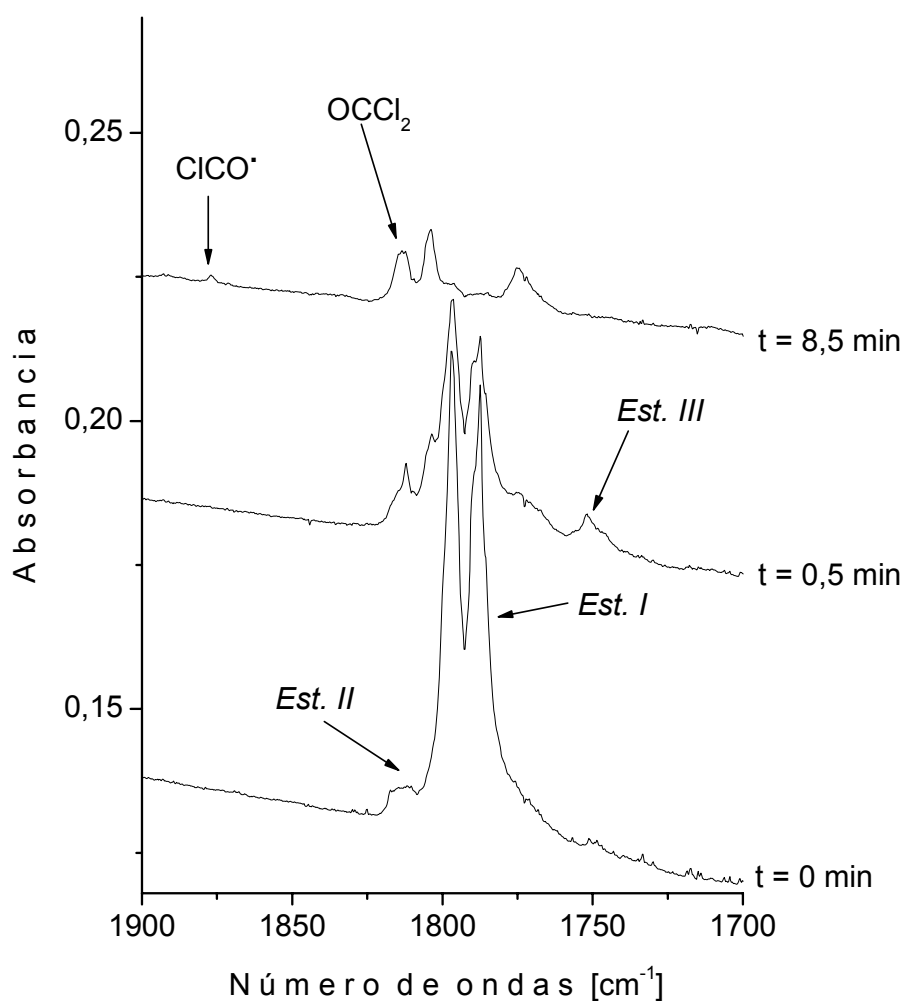


Figura 10.7. Espectros FTIR en la región de 1900 a 1700 cm^{-1} de una matriz que contiene ClC(O)SSSC(O)Cl y Ar, antes de la irradiación, a 0,5 minutos de irradiación y después de 8,5 minutos de irradiación

Se identificaron absorciones alrededor de 1804, 802 y 490 cm^{-1} que coinciden con los números de ondas de las absorciones características $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{asClCS} y $\nu_{\text{S-S}}$ del *syn-gauche*-ClC(O)SSCl estudiado en este trabajo (ver capítulo 11). Las demás absorciones características de esta molécula coinciden con absorciones del ClC(O)SSSC(O)Cl o por su baja intensidad se encuentran a nivel del ruido.

Pueden ocurrir diferentes reacciones en los distintos sitios de la matriz como consecuencia del proceso fotolítico. En primera instancia el

ClC(O)SSSC(O)Cl fotoevolucionaria formando OCS y ClC(O)SSCl o directamente formando dos moléculas de OCS , átomos de cloro y azufre. El OCS interacciona con el Cl_2 formando los complejos entre OCS y Cl_2 .²⁷ Además, también se detectó como consecuencia del proceso, la molécula triatómica SCl_2 , la cual puede formarse en este canal evolutivo, como se describe en la ecuación 10.4.

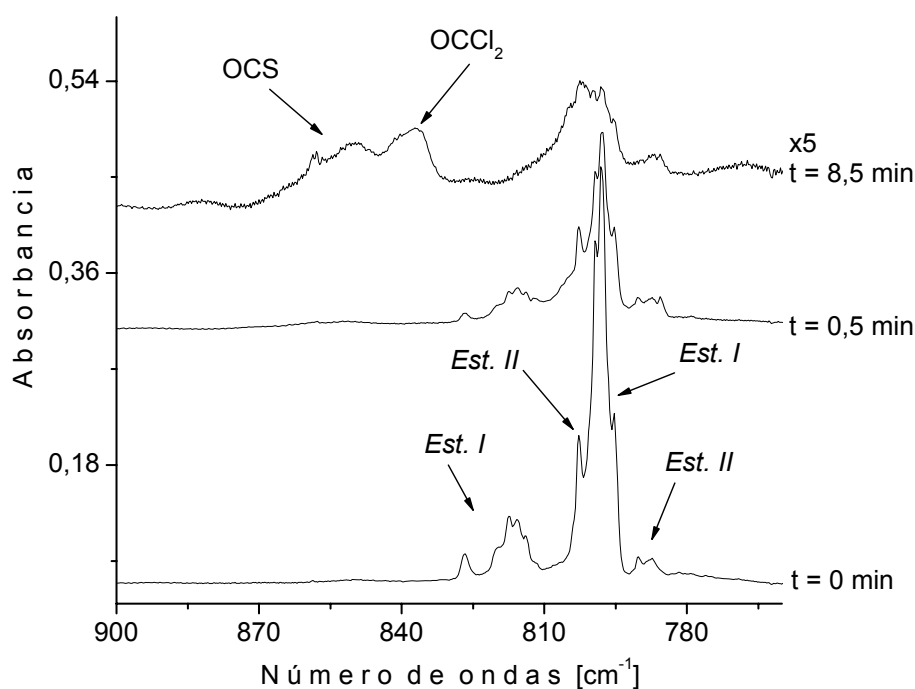
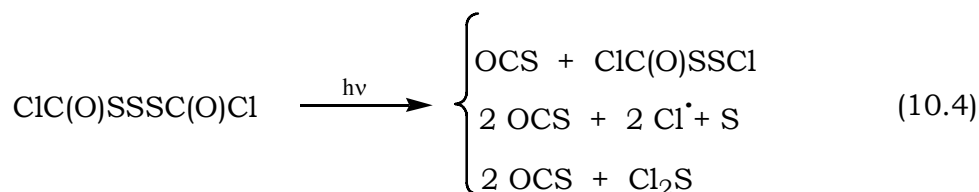
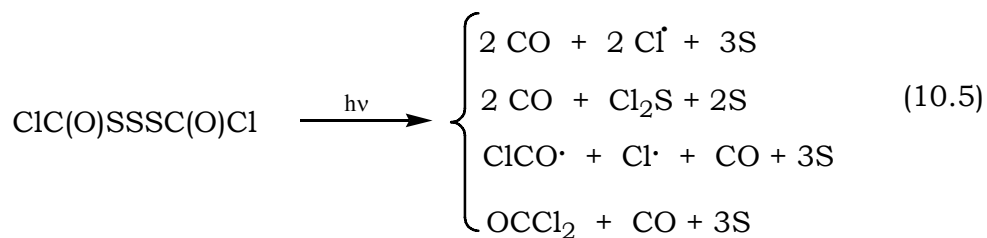


Figura 10.8. Espectros FTIR en la región de 900 a 760 cm^{-1} de una matriz que contiene ClC(O)SSSC(O)Cl y Ar, antes de la irradiación (abajo), a 0,5 minutos de irradiación (medio) y después de 8,5 minutos de irradiación (arriba)



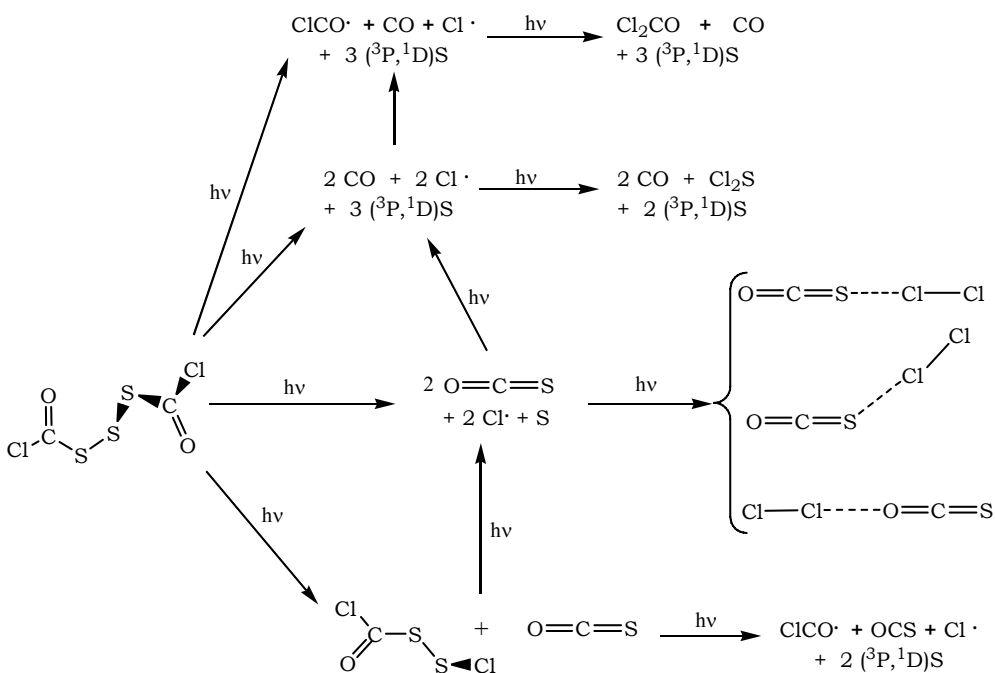
El CO también es uno de los productos formados en la matriz, sin embargo, dicha especie puede provenir bien sea desde el OCS que se disocia formando CO y S , así como directamente del ClC(O)SSSC(O)Cl o del ClC(O)SSCl , liberando átomos de cloro y azufre. En este sitio es

posible también que se formen las moléculas SCl_2 y OCCl_2 . (Ver ecuación 10.5)



El ClC(O)SSSC(O)Cl también evoluciona hacia el radical ClCO^\cdot , el cual puede provenir bien sea como producto directo de la fotólisis del ClC(O)SSSC(O)Cl , o del ClC(O)SSCl , así como por recombinación de los átomos cloro con el monóxido de carbono formado.

Teniendo en cuenta las diferentes especies observadas en la matriz se proponen los canales de evolución fotoquímica descritos en el esquema 10.2.



Esquema 10.2. Posibles mecanismos de fotoevolución del ClC(O)SSSC(O)Cl en matrices de Ar y N_2 a ~ 10 K

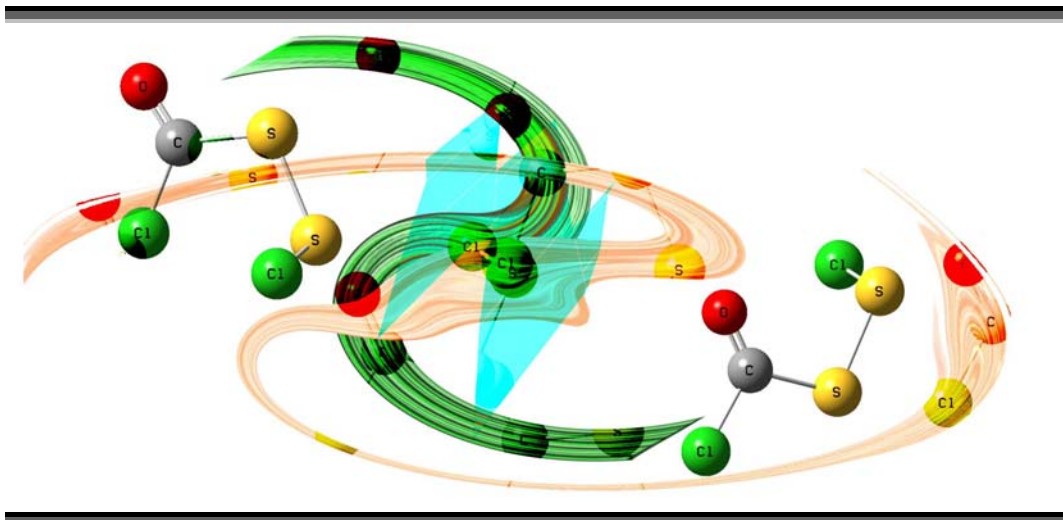
REFERENCIAS

1. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
2. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7179-7187.
3. Ulic, S.E.; Aymonino, P.J.; Della Védova, C.O. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 675-678.
4. Della Védova, C. O.; *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 581-585.
5. Ulic, S.E.; Della Védova, C.O.; Aymonino, P.J. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 655-662.
6. Mack, H.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9215-9217.
7. Della Védova, C. O.; *Spectrochim. Acta A* **1990**, 46, 1065-1072.
8. Mack, H.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4238-4241.
9. Schroll, A. L.; Barany, G. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1866-1881.
10. Barany, G.; Mott, A. W. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1043-1051.
11. Mahajan, B.; Noiva, R.; Yadava, A.; Zheng, H.; Majam, V.; Krishna Mohan, K. V.; Moch, J. K.; Haynes, J. D.; Nakhasi H.; Kumar, S. *Int. J. Parasitol.* **2006**, 36, 1037-1048.
12. Breiteneder, H. Clare Mills, E. N. *J. Allergy Clin. Immunol.* **2005**, 115, 14-23.
13. Hawkins, H. C.; Blackburn, E. C.; Freedman, R. B. *Biochem. J.* **1991** 275, 349-353.
14. Chan, K.; Yin, M.; Chao, W. *Food Chem. Toxicol.* **2007**, 45, 502-507.
15. An, H.; Zhu, J.; Wang, X.; Xu, X. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 4826-4829.
16. Sandy, J. D.; Davies, R. C.; Neuberger, A. *Biochem. J.* **1975**, 150, 245-257.
17. Schreyen, L.; Dirinck, P.; Van Wassenhove, F.; Schamp, N. *J. Agric. Food Chem.* **1976**, 24, 336-341.
18. Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A.; Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5794-5801.

19. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, 24, 2638-2639.
20. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
21. Hermann, A.; Clic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H.; Oberhammer, H. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
22. Romano, R. M.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5298-5305.
23. Verderame, F. D.; Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 43-48.
Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3326-3334.
Lang, V. I.; Winn, J. S. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5270-5274.
24. Schnockel, H.; Eberlein, R. A.; Plitt, H. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 4-7.
25. Mincu. I.; Allouche, A.; Cossu, M.; Aycard, J.-P.; Pourcin, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, 51, 349-362.
26. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, 36, 989-995.
27. Picone, A. L.; Romano, R. M. *Resultados aún sin publicar.*

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 reflujo. 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.

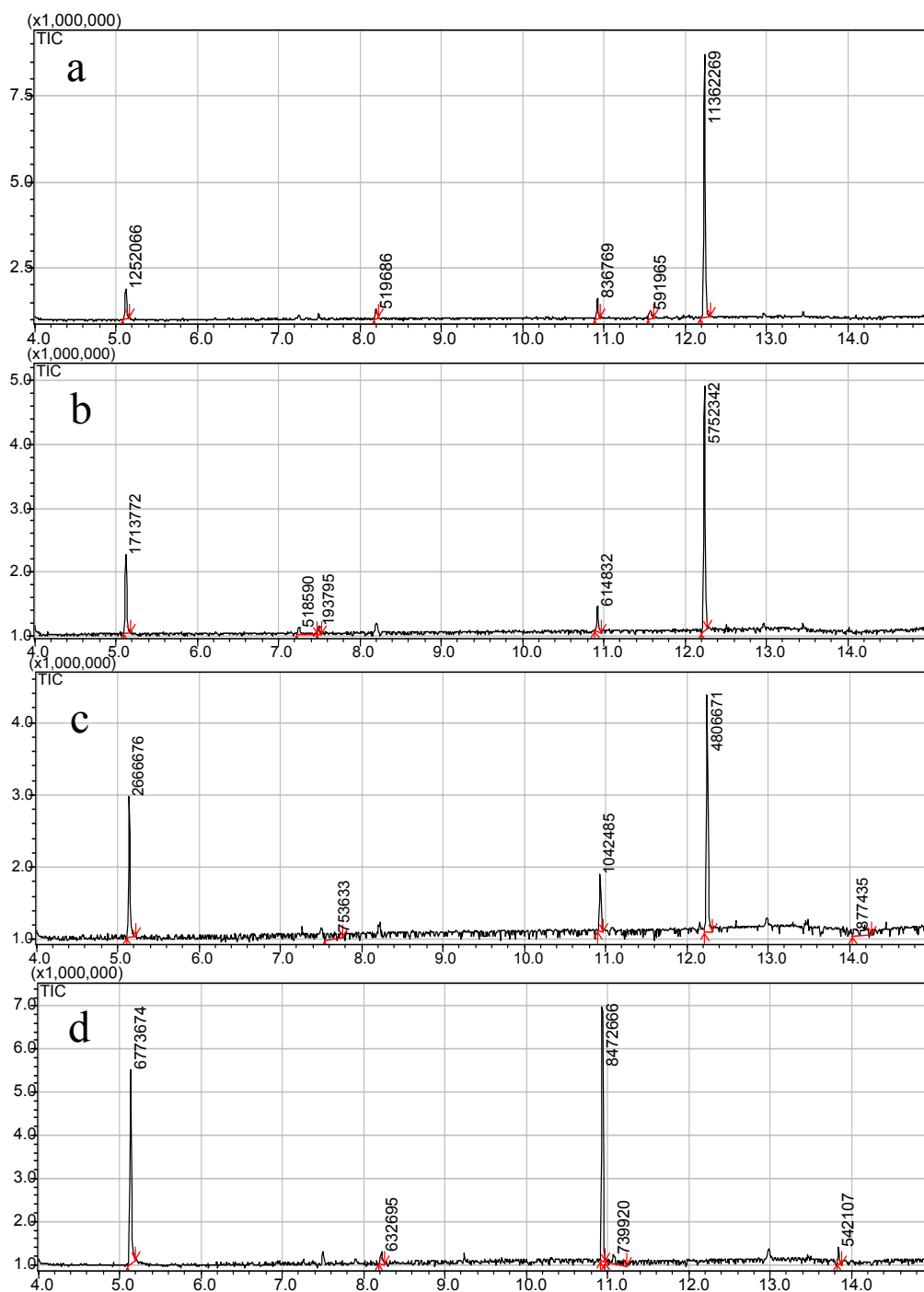


Figura 11.1. Seguimiento por cromatografía gaseosa de la reacción para obtener ClC(O)SSSC(O)Cl . (a) 3 horas, (b) 5 horas, (c) 6 horas y (d) 7 horas de reacción

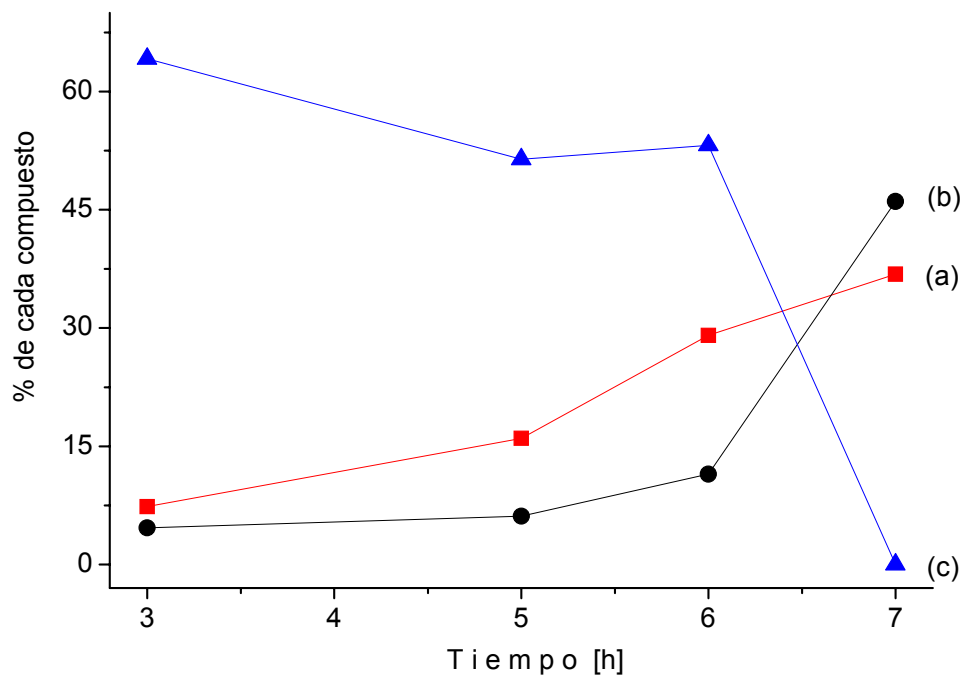


Figura 11.2. Porcentaje de los principales productos versus el tiempo de reacción a temperatura de reflujo de ~65 °C. (a) CIC(O)SSCl, (b) CIC(O)SSSC(O)Cl, (c) (CH₃)₂CHOC(S)SSC(O)Cl

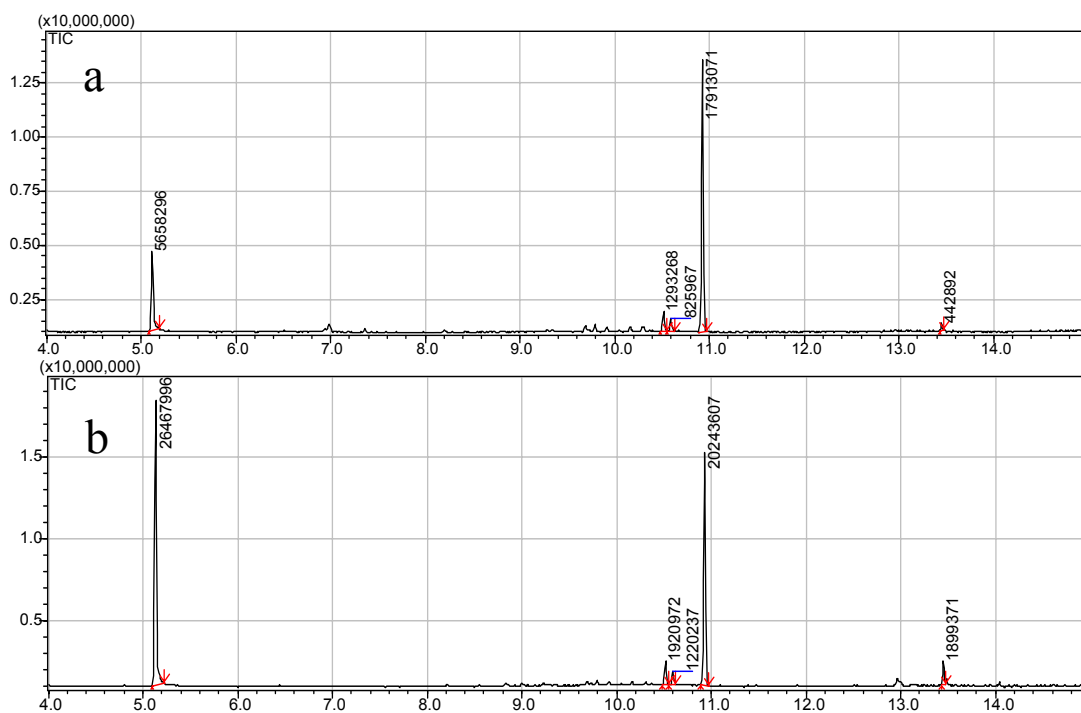


Figura 11.3. Cromatografía gaseosa de la muestra de CIC(O)SSSC(O)Cl después de (a) 1 hora y (b) 7 horas de descomposición a 100 °C

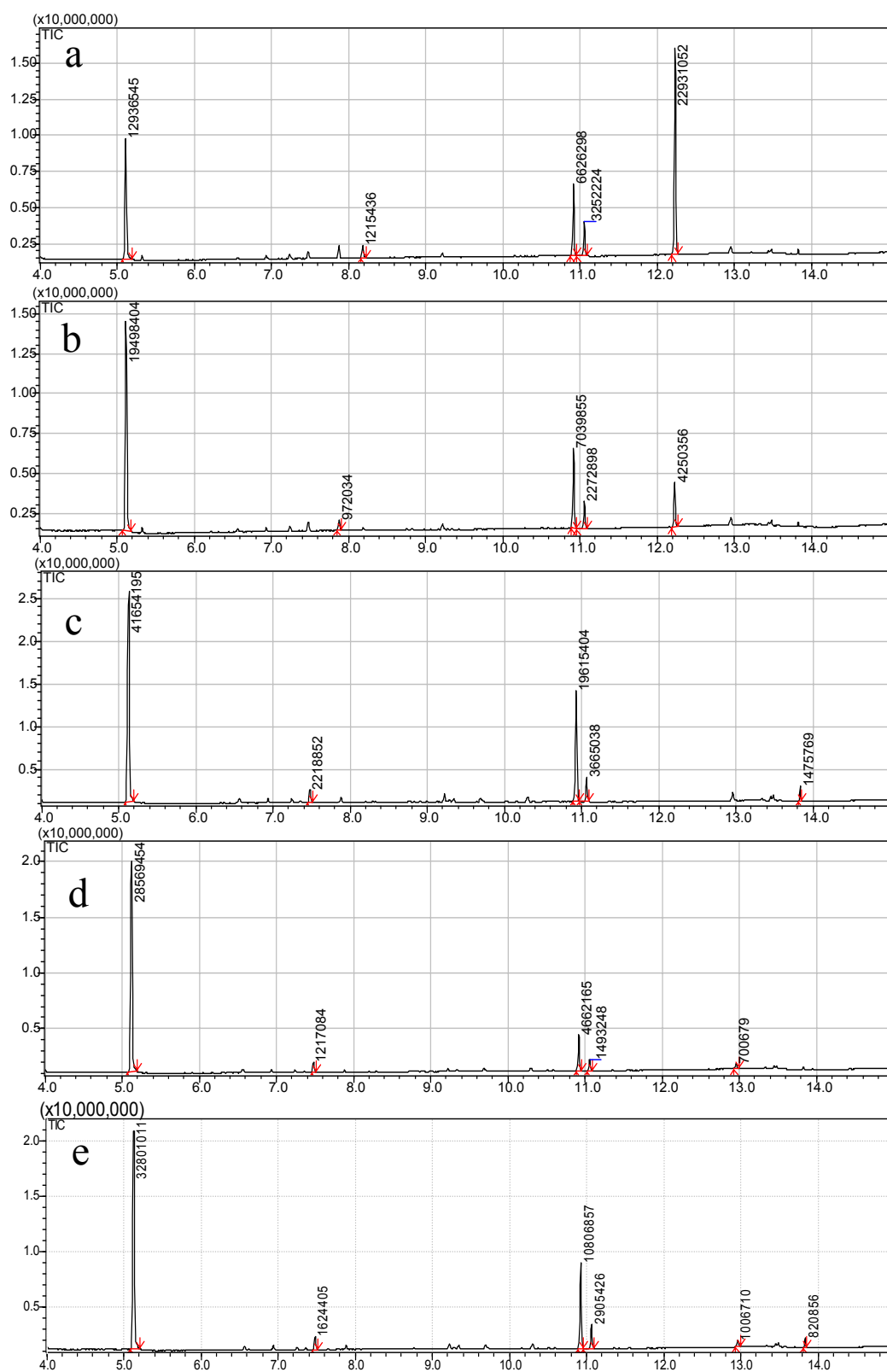


Figura 11.4. Seguimiento por cromatografía gaseosa de la reacción modificada para obtener ClC(O)SSCl . (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 3 horas, (d) 3,5 horas y (e) 4 horas de reacción

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 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$.

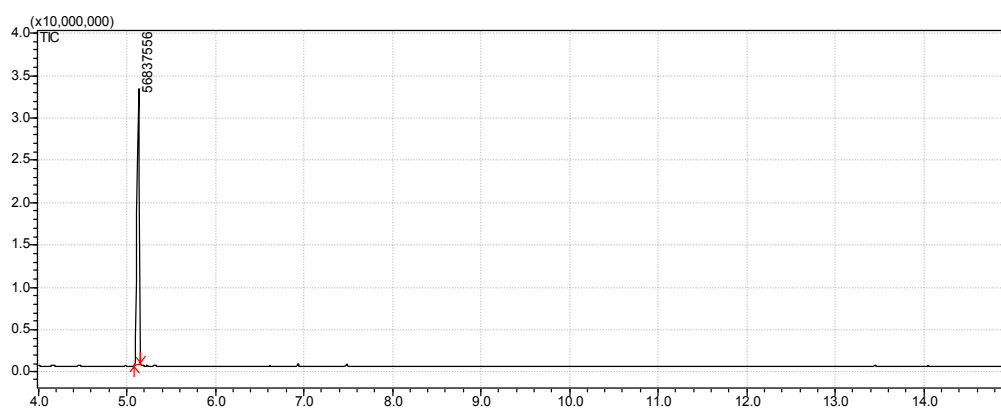


Figura 11.5. Cromatografía gaseosa del ClC(O)SSCl purificado

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.

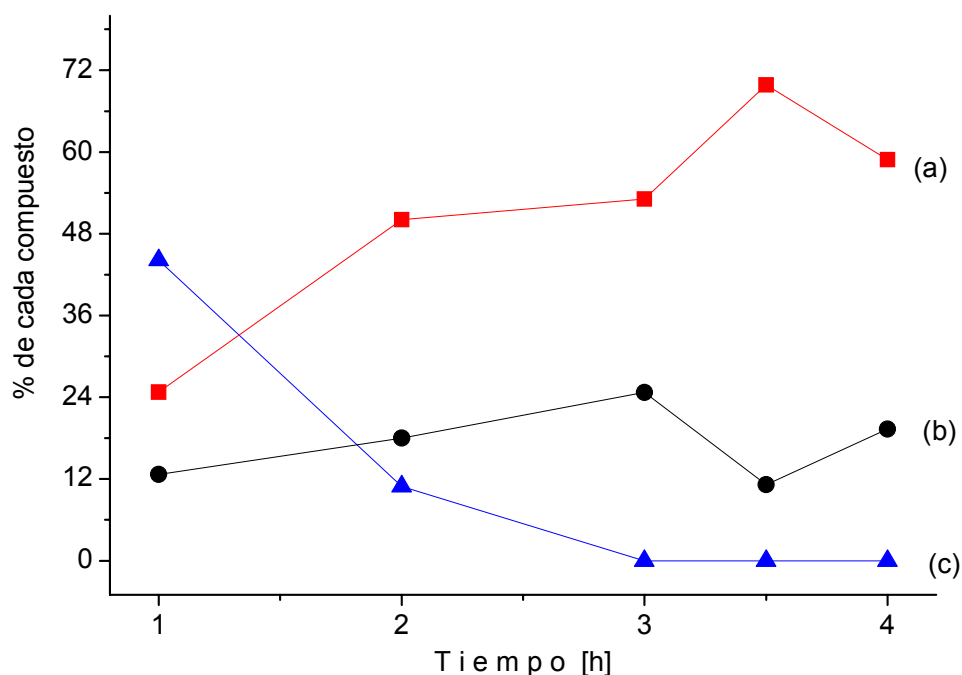
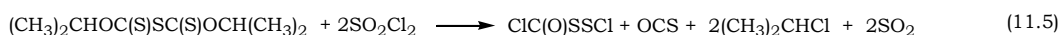
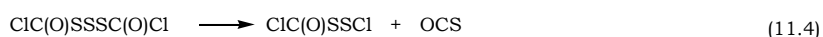
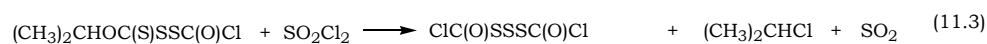
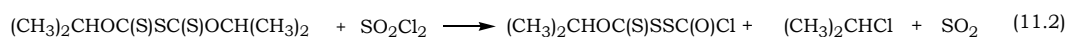


Figura 11.6. Porcentaje de los principales productos versus el tiempo de reacción a ~75 °C. (a) ClC(O)SSCl, (b) ClC(O)SSSC(O)Cl, (c) (CH₃)₂CHOC(S)SSC(O)Cl

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 µm
Volumen de inyección:	1 µl
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).

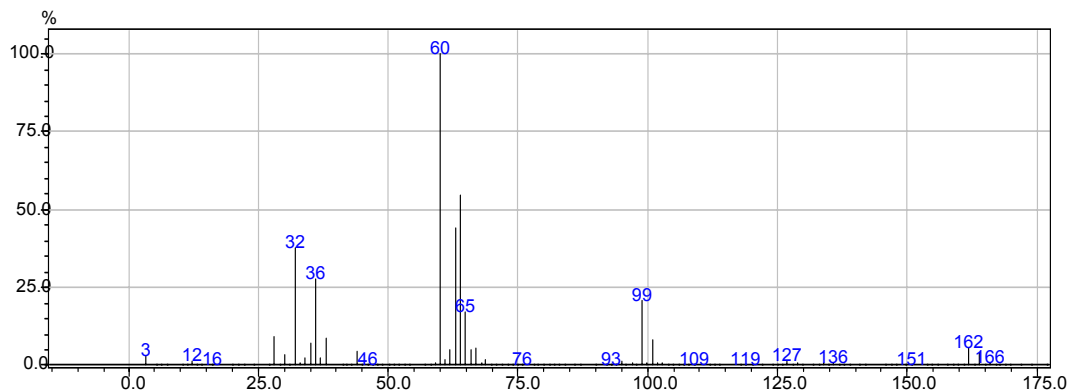


Figura 11.7. Espectro de masas del CIC(O)SSCl

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^+).

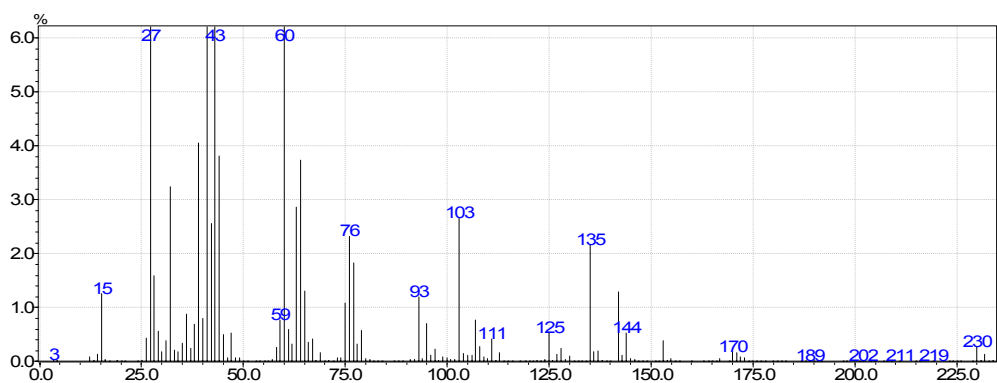


Figura 11.8. Espectro de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$

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.

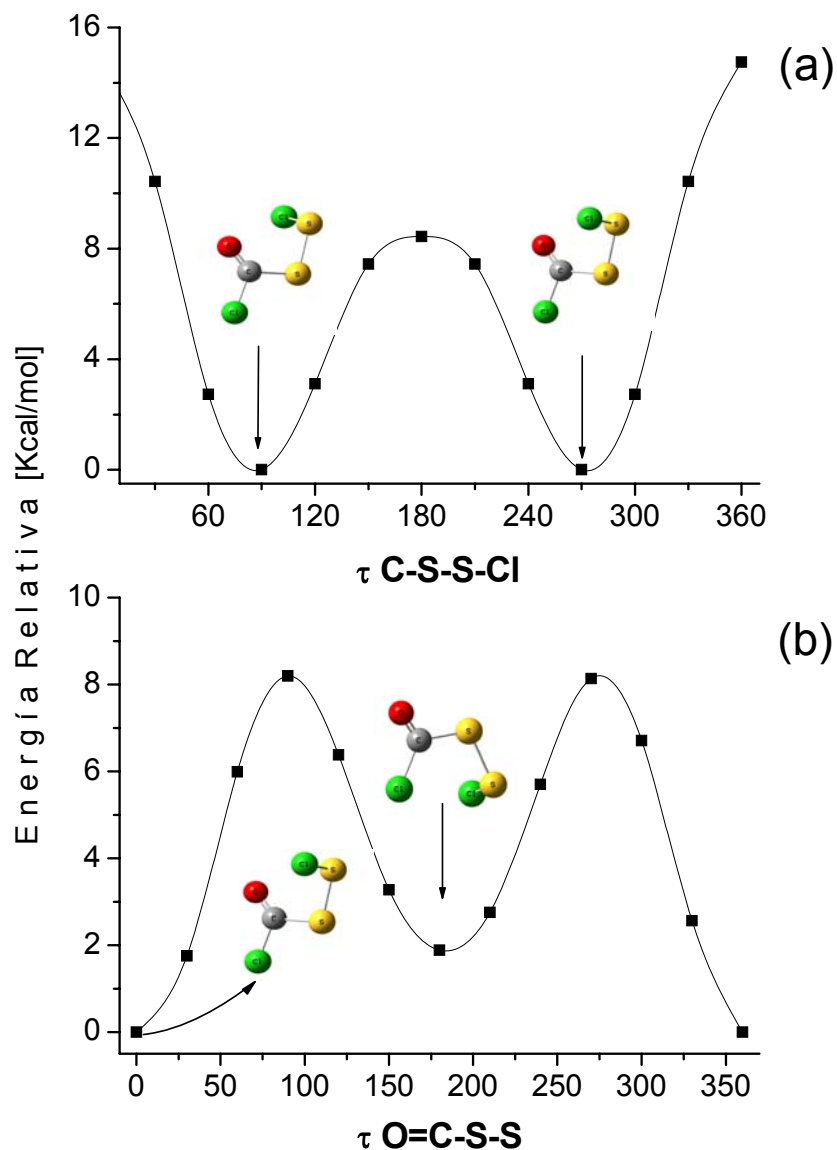


Figura 11.9. Energía relativa (kcal/mol) versus el ángulo de torsión (τ) calculado por el método B3LYP/6-31+G* (a) ángulo C-S-S-Cl (b) ángulo O=C-S-S, para el ClC(O)SSCl

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.

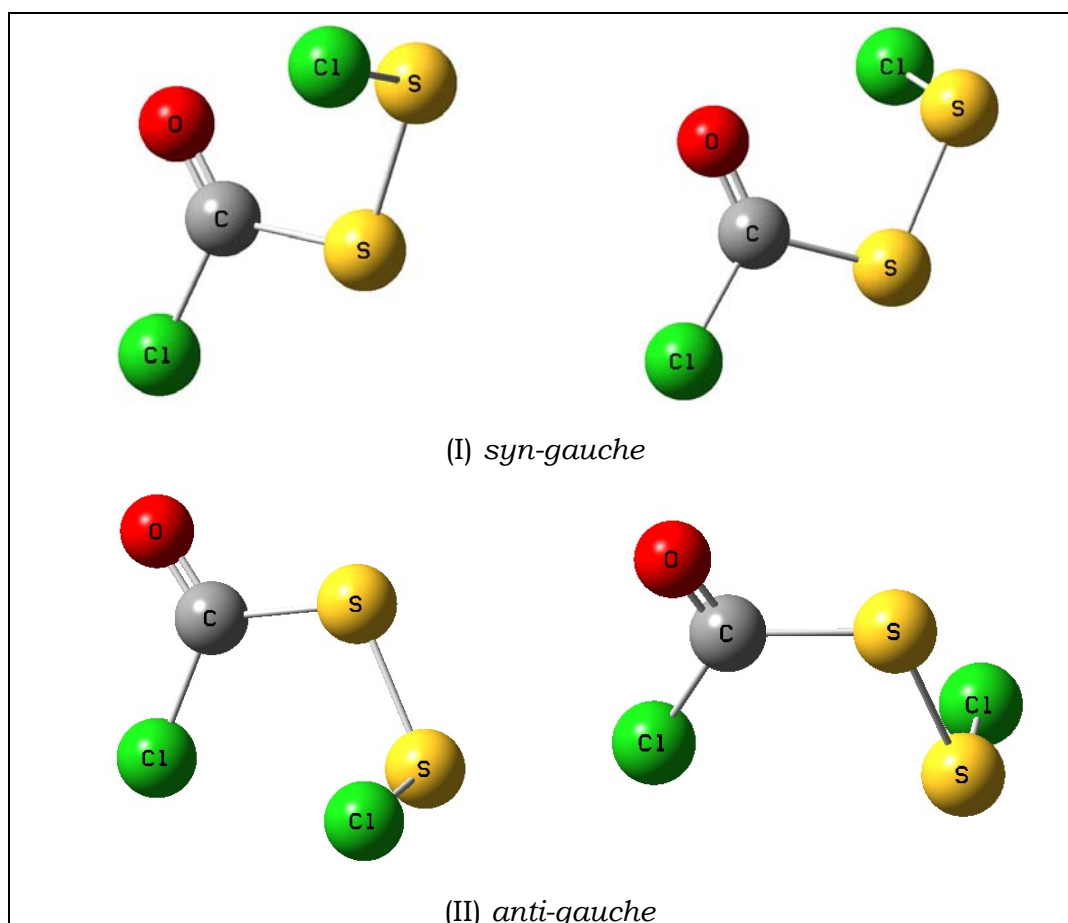


Figura 11.10. Estructuras estables del ClC(O)SSCl calculadas por el método HF/6-31+G*

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>						
HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			HF/6-31+G*			B3LYP/6-31+G*			Asignación
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}	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.

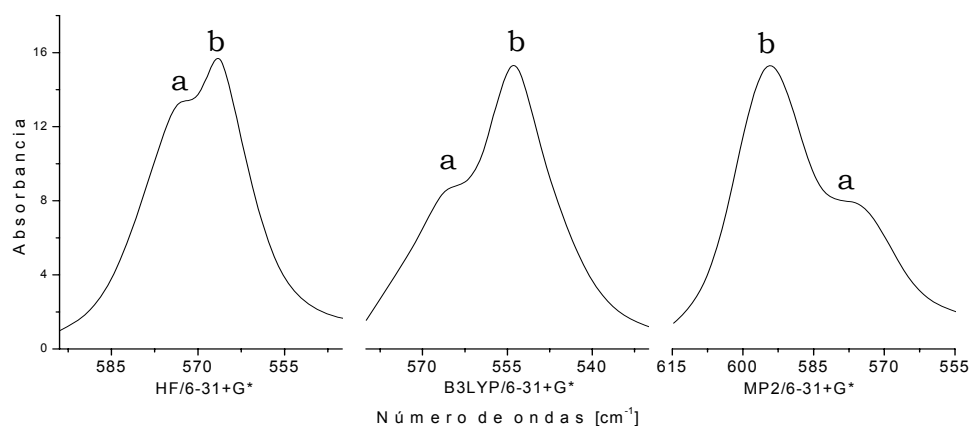


Figura 11.11. Espectro IR calculado con los métodos HF, B3LYP y MP2 en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* en la región correspondiente a las absorciones asignadas a los modos (a) δ_{oop} C=O y (b) ν_s ClCC, para el conformero *syn-gauche* del ClC(O)SSCl

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 $\nu\text{C=O}$ 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.

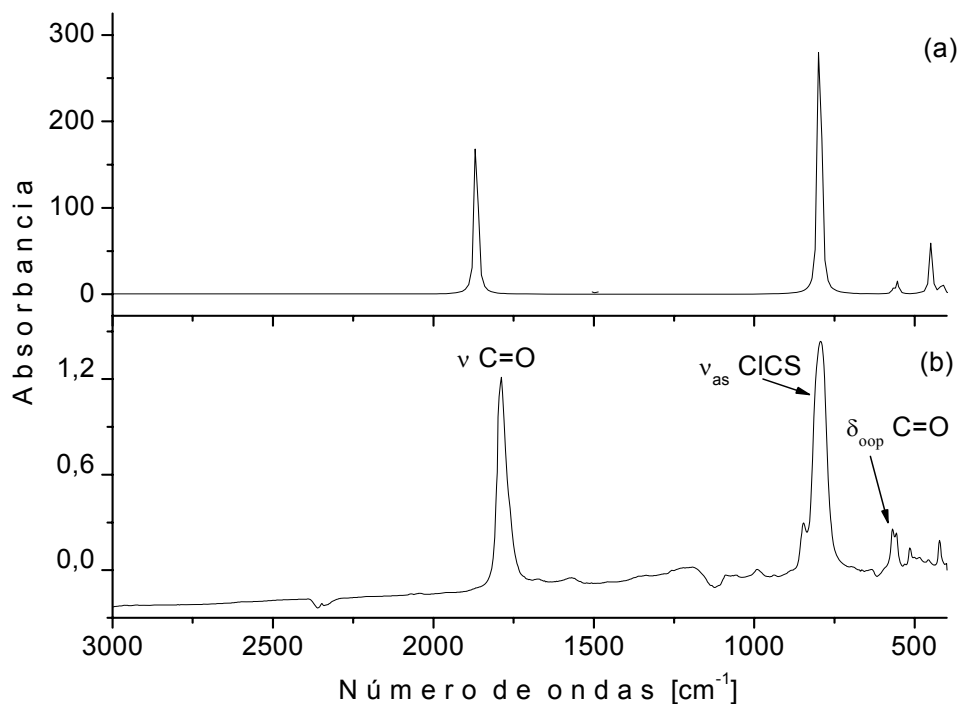


Figura 11.12. Espectros IR del ClC(O)SSCl en la región de 3000 a 400 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

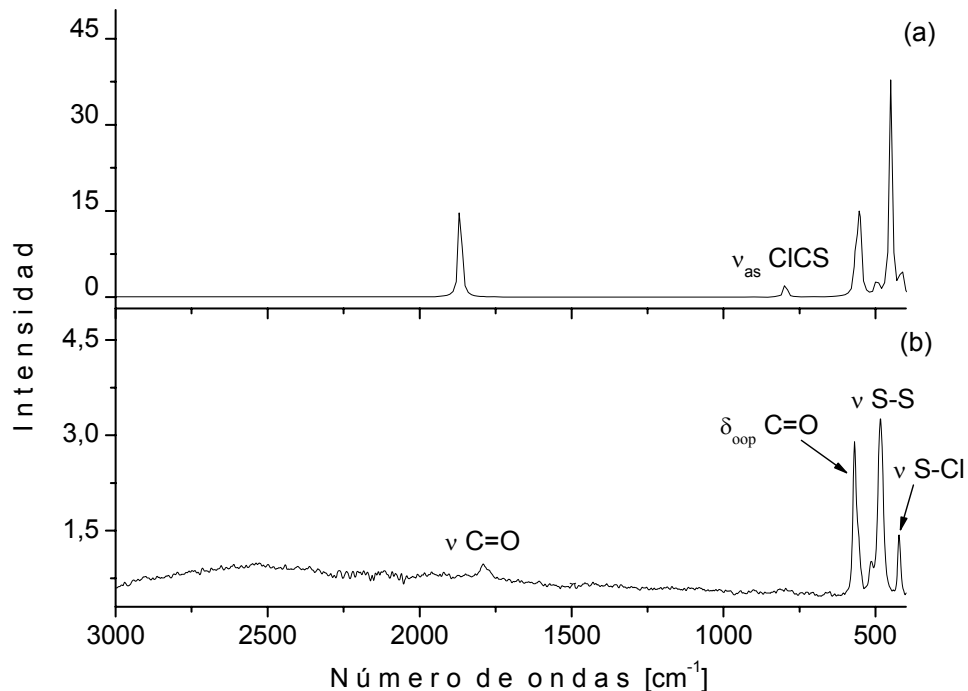


Figura 11.13. Espectros Raman del ClC(O)SSCl en la región de 3000 a 400 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

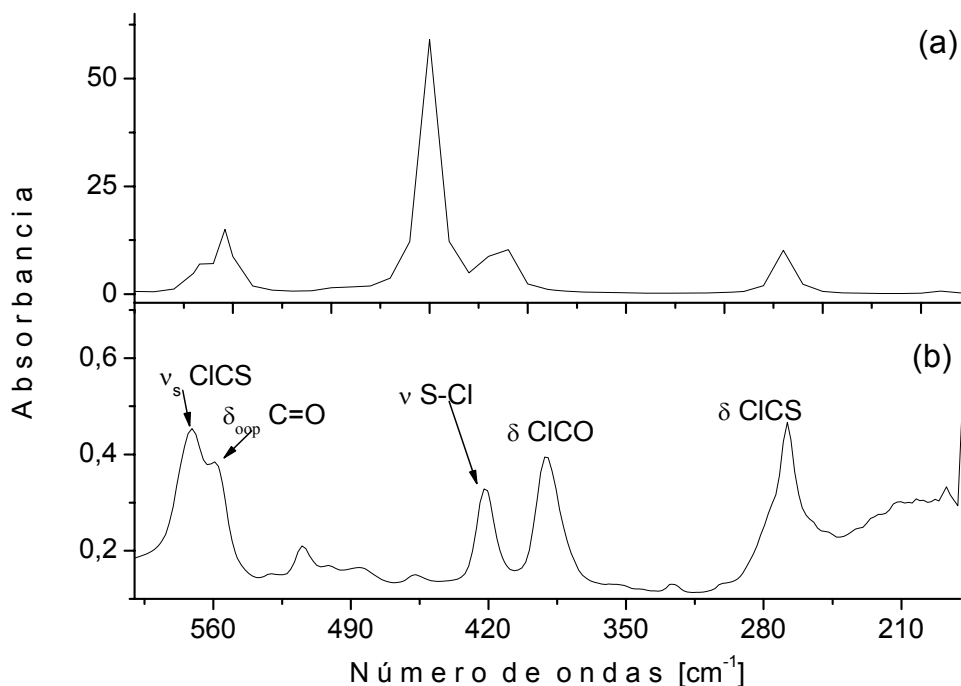


Figura 11.14. Espectros IR del ClC(O)SSCl en la región de 600 a 180 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

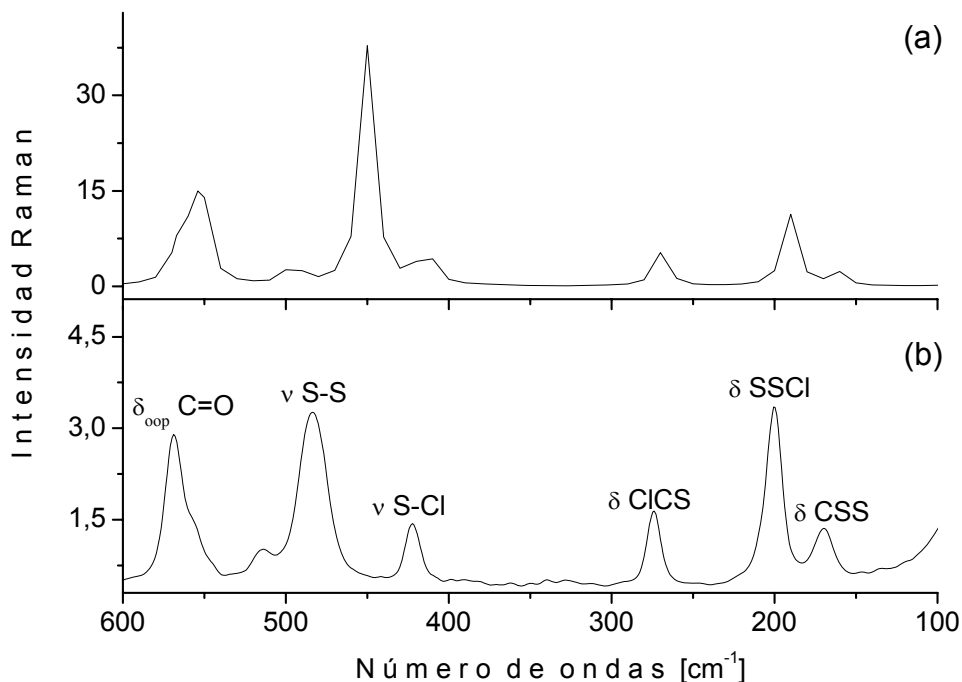


Figura 11.15. Espectros Raman del ClC(O)SSCl en la región de 600 a 100 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

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 $\text{ClCO}\cdot$ 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.

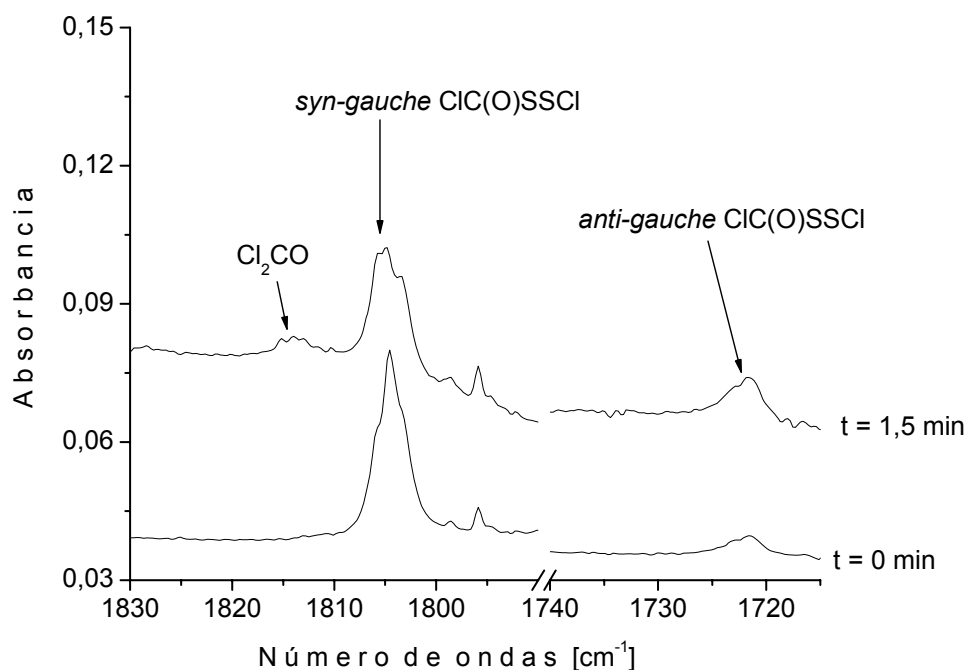


Figura 11.16. Espectros FTIR en la región de 1830 a 1715 cm⁻¹ de una matriz que contiene ClC(O)SSCl y Ar, antes de la irradiación y después de 1,5 minutos de irradiación

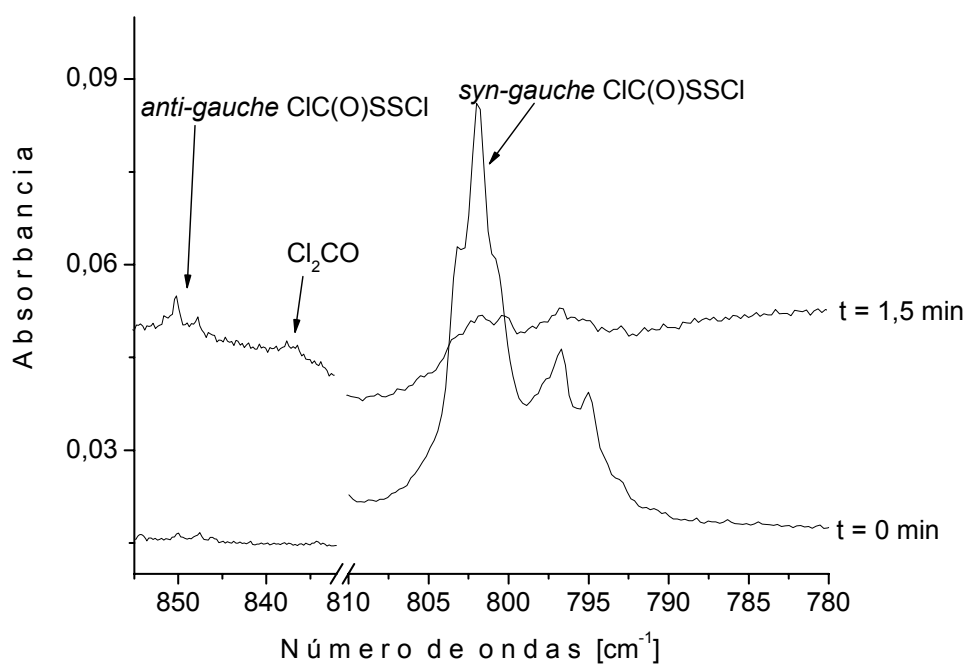
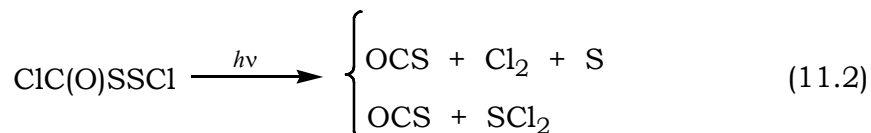


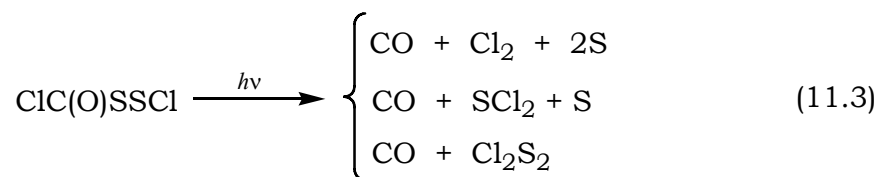
Figura 11.17. Espectros FTIR en la región de 855 a 780 cm^{-1} de una matriz que contiene ClC(O)SSCl y Ar, antes de la irradiación y después de 1,5 minutos de irradiación

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.

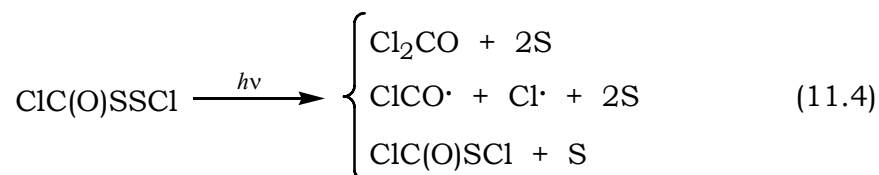
Pueden ocurrir diferentes reacciones en los distintos sitios de la matriz como consecuencia del proceso fotolítico. En primera instancia el ClC(O)SSCl fotoevoluciona para formar OCS y SCl_2 . Ambas especies se detectan desde los primeros minutos de irradiación y aumentan conforme avanza el proceso. Por 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).



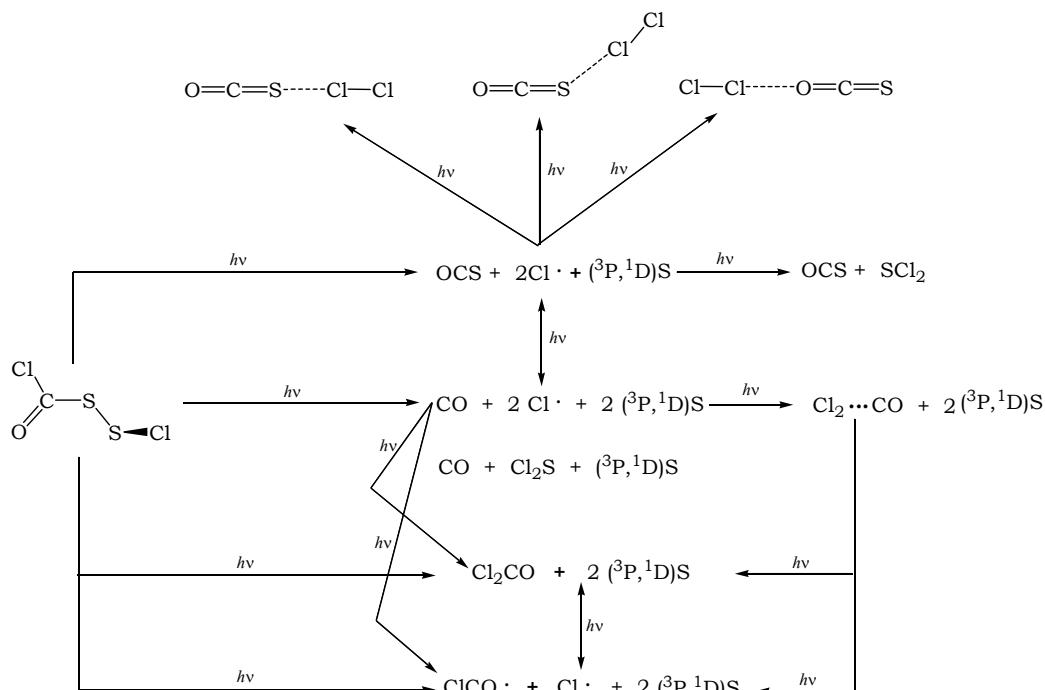
El CO también es uno de los productos formados en la matriz, sin embargo, dicha especie puede provenir ya sea desde el OCS que se disocia formando CO y S, así como directamente del ClC(O)SSCl liberando además dos átomos de cloro y dos de azufre. Los átomos de cloro se unen para forman Cl₂ lo cual se 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)SCl, 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

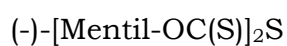
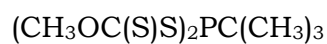
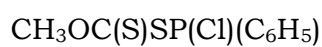
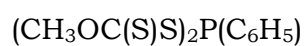
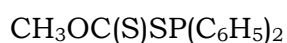
REFERENCIAS

- 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.

Perspectivas

Capítulo 12

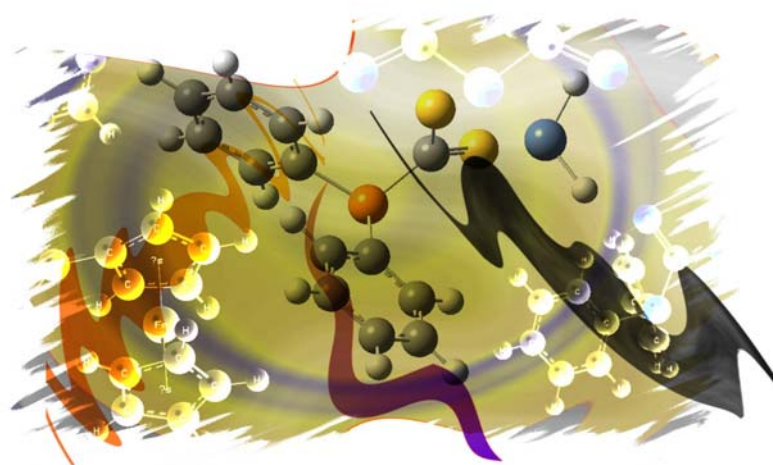


“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.”

*Albert Einstein
(1879-1955)*

CAPÍTULO 12

Perspectivas



12.1. Introducción

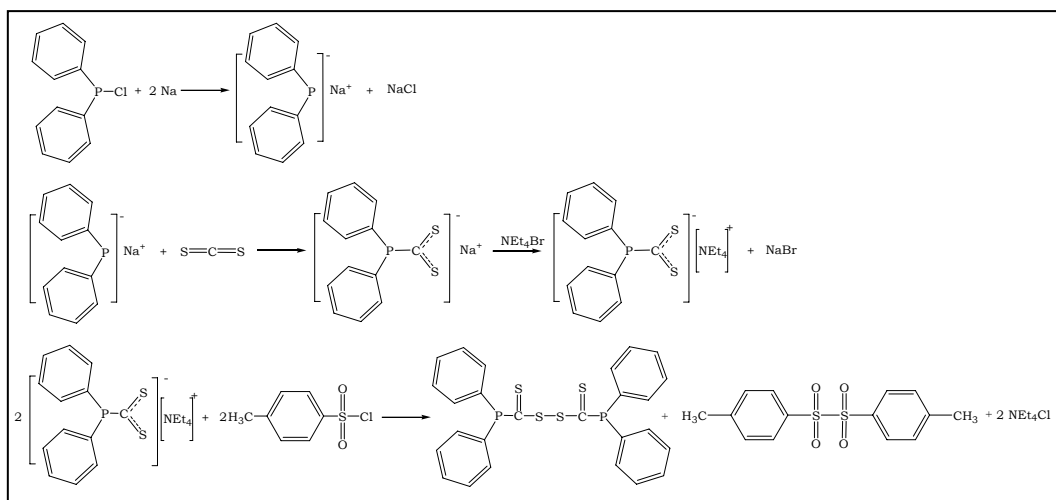
En el marco de este trabajo de tesis se han sintetizado, purificado y estudiado vibracional, estructural y teóricamente compuestos que contienen los grupos $-C(O)S-$ y $-C(S)S-$ en su estructura. Sin embargo, el desarrollo de esta tesis hace factible instancias tales como la obtención de moléculas del tipo $R_1C(S)SPR_2R_3$, $R_1R_2PC(S)SSC(S)PR_1R_2$, $[R_1C(S)]_2S$ y $R_1C(S)SC(O)R_2$ (con R_1 , R_2 y $R_3 = Cl$, CH_3 , OCH_3 , CH_2CH_3 , OCH_2CH_3 , $CH(CH_3)_2$, $OCH(CH_3)_2$, $OMentil$, C_6H_5 , etc.), cuya importancia radica en la posibilidad de obtener compuestos quirales y la utilización de dichos compuestos como ligandos para ser usados en la química de coordinación, siendo de potencial interés en la búsqueda de compuestos con actividad biológica^{1,2} y en catálisis.³

En este capítulo se describe el trabajo iniciado en la Universidad de Leipzig durante la estadia de investigación realizada durante abril y septiembre de 2007, donde se sintetizaron moléculas tales como $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP})_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP})_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}]_2$ y $(-)-[\text{MentilOC}(\text{S})]_2\text{S}$, así como algunas pruebas realizadas en la formación de complejos.

Todas las manipulaciones y preparaciones se realizaron bajo atmósfera inerte de N_2 usando la técnica convencional de Schlenk, especialmente para aquellas que contienen fósforo en estado de oxidación tres, P (III), debido a la alta susceptibilidad a la oxidación que presentan dichos compuestos. Además todos los solventes utilizados se secaron y se destilaron antes de su uso.

12.2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

El disulfuro de bis (difenílfosfintiocarbonilo), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, es una molécula nueva cuya síntesis consiste en una secuencia de reacciones como se ilustra en el esquema 12.1.



Esquema 12.1. Reacciones en secuencia para la obtención de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

En primer lugar, se sintetiza la sal difenilfosfina de potasio o de sodio, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK}$,⁴ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$,⁵ luego se prepara la sal $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}][\text{NEt}_4]$ y por último se obtiene el $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Las moléculas $\text{R}_1\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{PR}_1\text{R}_2$ (con R_1 y $\text{R}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5), \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_3, \text{etc.}$) no son conocidas hasta el momento, siendo interesante poder encontrar un método para la síntesis de compuestos de éste tipo. Además, un interés adicional consiste en preparar dichas moléculas con $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ haciendo, de este modo, que el fósforo (III) se convierta en un centro quiral.

12.2.1. Síntesis de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$

Para la preparación de la difenilfosfina de sodio se colocaron en un balón de dos bocas, provisto con un refrigerante y una ampolla de adición, 200 mmol de Na metálico en pequeño trozos en 75 ml de dioxano. Luego se adicionaron lentamente y bajo agitación constante 40 mmol de cloruro de difenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$.

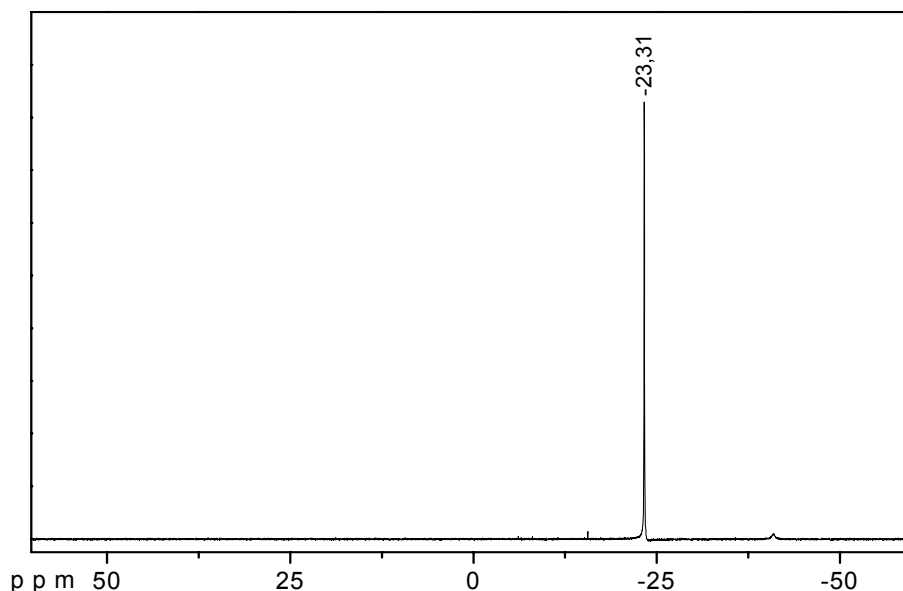


Figura 12.1. Espectro de ^{31}P RMN del $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$ en $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$

Una vez terminada la adición, se colocó la mezcla bajo reflujo por 5 horas en las cuales se produjo un sólido amarillo insoluble en dioxano.

La mezcla se dejó enfriar y el producto se extrajo adicionando 50 ml de tetrahidrofurano seco, THF, en el cual es soluble. El sodio en exceso se separó por filtración sobre una placa fritada y luego se evaporó el solvente obteniendo un sólido amarillo naranja.

La figura 12.1 muestra el espectro de ^{31}P RMN de la sal de sodio en el cual se observa una señal mayoritaria para el fósforo, característica del compuesto alrededor de -23 ppm.

12.2.2. Síntesis de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}][\text{NEt}_4]$

Para preparar el $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}[\text{NEt}_4]$ se disolvieron 20 mmol de la sal $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$ en ~20 ml de THF y se adicionaron lentamente en un schlenk conteniendo 30 mmol de sulfuro de carbono, CS_2 , a 0°C bajo agitación constante. La mezcla se dejó reaccionar 10 minutos tornándose rojo intensa, luego se transvasó sobre una solución preparada con 20 mmol de NEt_4Br en 15 ml de metanol.

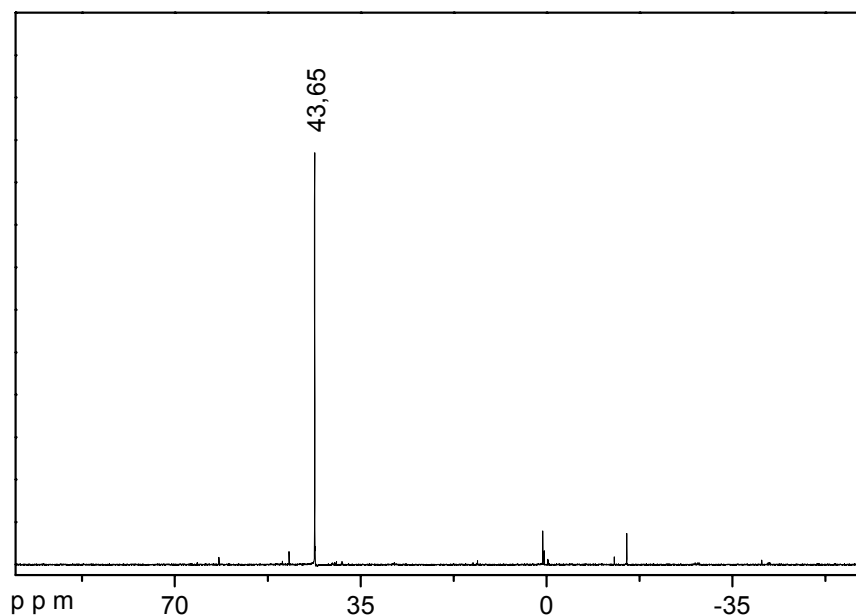


Figura 12.2. Espectro de ^{31}P RMN del $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}][\text{NEt}_4]$ en THF/ C_6D_6

La mezcla resultante se agitó por 5 minutos y luego se evaporó el solvente a sequedad quedando una suspensión roja espesa. Se

adicionaron 15 ml de agua desgasificada, con el fin de extraer la sal soluble NaBr y se agitó por una hora, al cabo de la cual se produce un precipitado rojo. Una vez terminado el tiempo de extracción, se filtró la mezcla y el precipitado se lavó 3 veces con 15 ml de éter etílico. El residuo se secó en vacío obteniéndose un polvo fino rojo. Como se observa en la figura 12.2 el espectro de ^{31}P RMN muestra una señal mayoritaria a 43,65 ppm, la cual coincide con el valor reportado en la literatura para este compuesto.⁶

12.2.3. Síntesis de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Para la obtención del disulfuro correspondiente, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, se siguió la metodología descrita por Weber y colaboradores en el 2006.⁷ Primero se suspendieron 20 mmol de $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{S}][\text{NEt}_4]$ en 30 ml de THF y se adicionó lentamente sobre una solución enfriada a 0 °C de 20 mmol de cloruro de para-tosilo en 10 ml de THF, la solución se tornó blanca al inicio de la adición y luego cambió a marrón. Se dejó agitando toda la noche permitiendo que la temperatura alcanzara la ambiente lentamente. Luego se filtró la mezcla eliminando un polvo fino blanco que se formó y se evaporó el solvente del sobrenadante, quedando un residuo viscoso rojo naranja. Se adicionó pentano y se agitó vigorosamente, extrayendo un residuo amarillo, este procedimiento se repitió 5 veces hasta que la solución extraída fue transparente. Se secó nuevamente el residuo observándose un sólido rojo oscuro. Se redisolvió el sólido en una mínima cantidad de THF, y se dejó a 4 °C por tres días, precipitando un sólido marrón. El sólido se separó por filtración y al remanente se le adicionaron unas gotas de pentano. Después de 1 semana a 4 °C se observó la aparición de cristales naranjas oscuros.

El espectro de ^{31}P RMN de la solución en THF mostró una señal mayoritaria a 37,96 ppm. El ambiente químico del P en el producto que se espera sea el disulfuro es similar al ambiente que tiene en la sal de partida, lo cual se hace evidente en el espectro, cuya señal muestra un

corrimiento mínimo (ver figura 12.3). La estructura cristalina no ha sido resuelta hasta el momento.

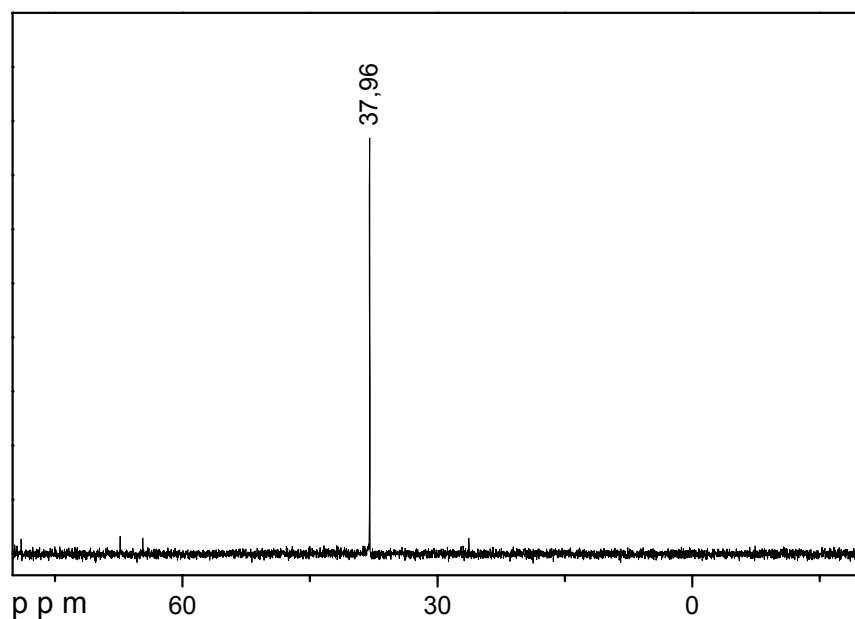
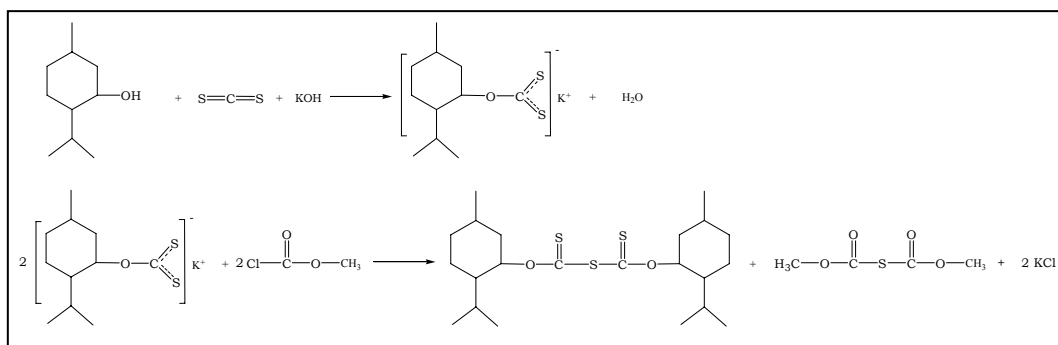


Figura 12.3. Espectro de ^{31}P RMN del $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}(\text{S})\text{S}]_2$ en THF/ CDCl_3

12.3. (-)-[Mentil-OC(S)]₂S

La reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.2. Primero se preparó el mentil xantato de potasio, con la subsiguiente reacción de éste con cloroformiato de metilo.



Esquema 12.2. Reacciones en secuencia para la obtención de Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil

12.3.1. Síntesis del (-)-Mentil-OC(S)SK

Para preparar el (-)-Mentil-OC(S)SK de potasio se disolvieron 50 mmol de (-)-mentol en 10 ml de THF y se adicionaron 50 mmol de KOH. Una vez que la solución se tornó translúcida se enfrió con un baño de hielo y se adicionaron lentamente 30 mmol de CS₂.⁸ La solución comenzó a tornarse amarilla y se produjo un sólido amarillo claro denso. Al terminar la adición de CS₂, se agitó por 10 minutos más y se evaporó el solvente a sequedad quedando un polvo fino amarillo claro. El producto se purificó por disolución en acetona y luego provocando su precipitación con éter.⁹ El producto se filtró, el residuo sólido se lavó con éter y se secó en vacío.

12.3.2. Síntesis del (-)-[Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil]

Para la preparación del Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil se suspendieron 40 milimoles de (-)-Mentil-OC(S)SK en 40 ml de éter etílico y se colocaron en un baño de hielo a 0°C. Luego se adicionaron lentamente y bajo agitación constante 50 milimoles de cloroformiato de metilo, ClC(O)OCH₃, y se dejó reaccionar durante tres horas. Al cabo de ese tiempo se observó la formación de un precipitado blanco y el sobrenadante se tornó amarillo fuerte. La mezcla se filtró y el residuo sólido se lavó 3 veces con éter. Los filtrados se reunieron y se evaporaron a sequedad quedando una suspensión aceitosa. Se adicionó una mínima cantidad de THF a ~45 0°C hasta disolver el residuo, se dejó reposar y enfriar lentamente hasta temperatura ambiente observándose la aparición de un sólido cristalino amarillo claro.

Se midieron los espectros de ¹H y ¹³C RMN de las soluciones de los cristales, observándose las señales características para el compuesto (-)-[Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil]. El espectro de ¹³C RMN muestra 11 señales de carbono consistentes con la estructura simétrica de la molécula, además se observa una señal con un desplazamiento de

alrededor de 205 ppm, típica del grupo tiocarbonilo (ver figuras 12.4 y 12.5).

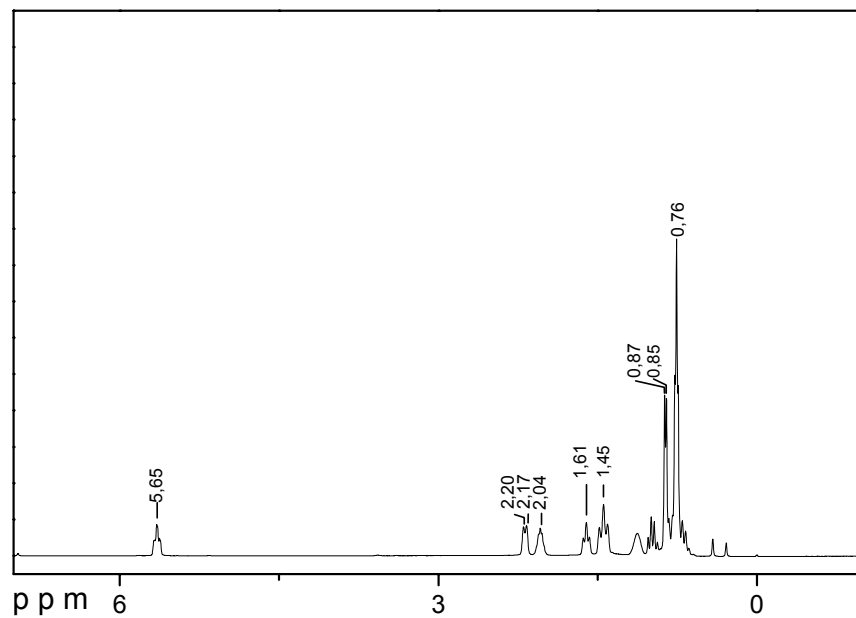


Figura 12.4. Espectro de ¹H RMN del (-)-[Mentil-OC(S)]₂S en C₆D₆

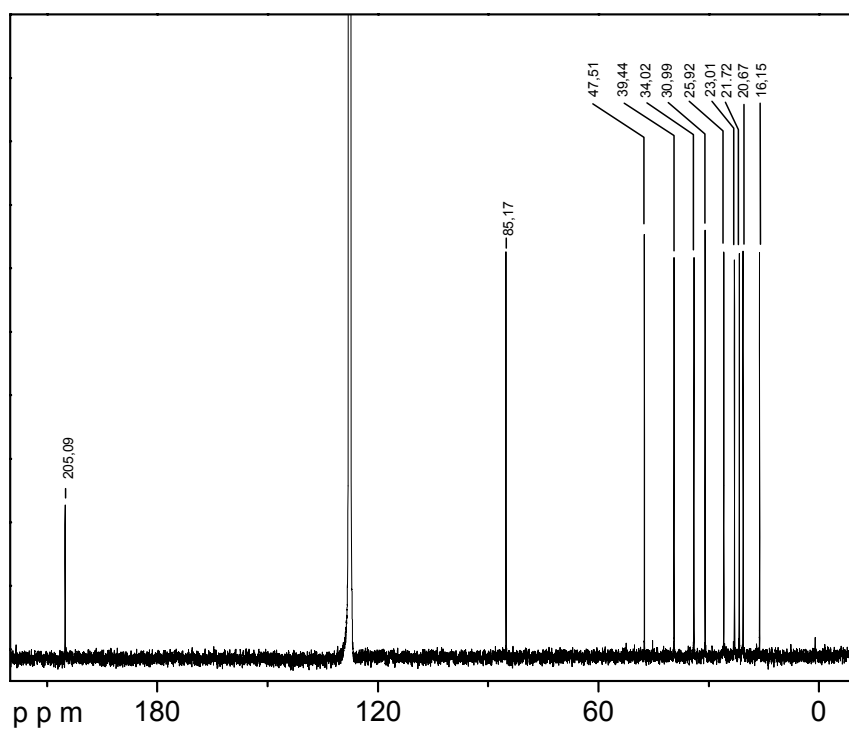


Figura 12.5. Espectro de ¹³C RMN del (-)-[Mentil-OC(S)]₂S en C₆D₆

A pesar de que se trata de una molécula conocida desde 1911,¹⁰ los estudios reportados son pocos, haciéndola interesante desde el punto de vista estructural y vibracional.

Por otro lado, la intención de trabajar con compuestos derivados del (-) mentil xantato de potasio radica en la búsqueda de nuevos compuestos quirales del tipo (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OR (R= CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, etc) los cuales son desconocidos en la literatura.

Un esfuerzo por preparar el derivado (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OCH₂CH₃ llevó a la obtención de una mezcla del sulfuro (-)-[Mentil-OC(S)]₂S y el nuevo compuesto (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OCH₂CH₃. Sin embargo, se observó una descomposición hacia el sulfuro con los intentos para purificarlo. En el espectro ¹³C RMN mostrado en la figura 12.6 se observan las señales en menor proporción del sulfuro y en mayor proporción del (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OCH₂CH₃.

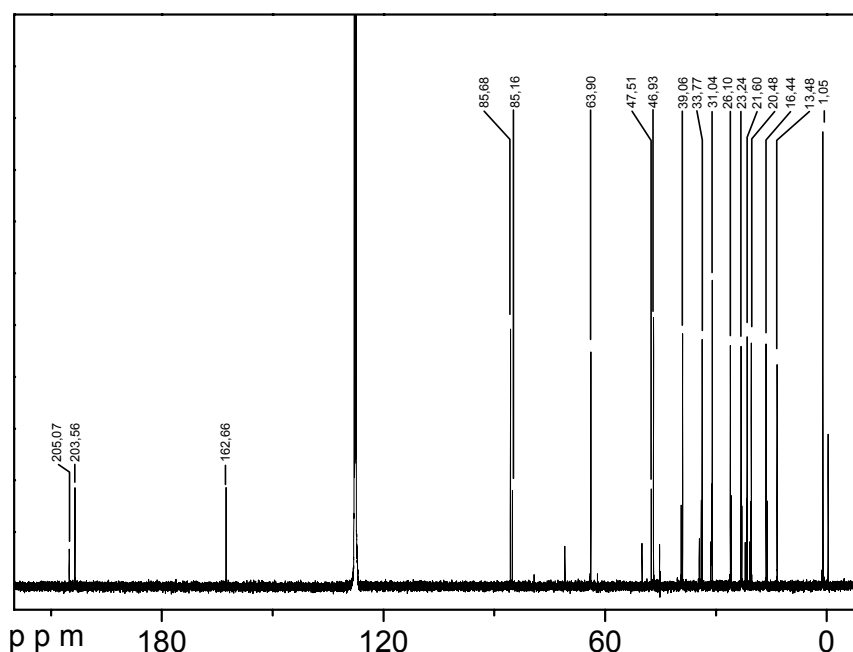


Figura 12.6. Espectro de ¹³C RMN del crudo de la reacción entre (-)-Mentil-OC(S)SK y ClC(O)OCH₂CH₃ en C₆D₆

De acuerdo con los resultados obtenidos, donde la reacción del xantato con cloroformiato de metilo produce únicamente el

(-)-[Mentil-OC(S)]₂S y la reacción con cloroformiato de etilo produce una mezcla de productos con mayor proporción del (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OCH₂CH₃, se abre la posibilidad de realizar la síntesis con un R de mayor volumen, produciendo probablemente el derivado (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OR buscado.

12.3.3. Estructura cristalina

El (-)-[Mentil-OC(S)]₂S es un sólido cristalino de forma hexagonal, de color amarillo pálido. Los cristales para el análisis de rayos X se obtuvieron por res cristalización con THF a ~45 °C. Aunque este compuesto no es nuevo, su estructura cristalina no está reportada hasta el momento.

Los datos de rayos-X se colectaron en un difractor Oxford Xcalibur S CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$] en modo de barridos ω y φ . Se realizaron correcciones de absorción semiempíricas con SCALE3 ABSPACK.¹¹ La estructura se resolvió por métodos directos¹² y el refinamiento de la estructura se realizó por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL.¹³ Todos los átomos diferentes a H se refinaron anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno se posicionaron estereoquímicamente y se refinaron acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados por enlaces covalentes.

El (-)-[Mentil-OC(S)]₂S cristaliza en el sistema ortorrómbico, en el grupo espacial C222₁ con cuatro moléculas por celda unidad. En las tablas 12.1 y 12.2 se listan la recolección de datos y el procesamiento de los parámetros y los parámetros geométricos encontrados experimentalmente respectivamente y en la figura 12.7 se ilustra la estructura cristalina y el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina

Tabla 12.1. Datos cristalográficos para el (-)-[Mentil-OC(S)]₂S

Fórmula química	C ₂₂ H ₃₈ O ₂ S ₃
Peso Molecular	430,70
Temperatura [K]	130(2) K
Longitud de onda [Å]	0,71073
Tipo de radiación (monocromador de grafito)	MoK α
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	C222 ₁
Dimensiones de la celda unidad	a [Å]= 8,99610(10) b [Å]= 12,8365(2) c [Å]= 21,1276(3) α [°]=90° β [°]=90° γ [°]=90°
Volumen [Å ³]	2439,78(6)
Z	4
Densidad calculada [Mg/m ³]	1,173
Coefficiente de Absorción	0,318 mm ⁻¹
F(000)	936
Tamaño del cristal	0,7 x 0,7 x 0,4 mm ³
Rango θ [°] para la colección de datos	2,76 – 30,51
Rango de los índices de Miller	-12≤h≤12, -18≤k≤18, -30≤l≤30
Total de reflexiones colectadas	27082

Acuerdo entre reflexiones equivalentes	0,0179
Completeness a $\theta = 30,51^\circ$	100,0 %
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa
Datos / restricciones / parámetros	3726/0/199
Bondad del ajuste en F ²	1,080
Transmisión máxima y mínima	1 y 0,95448
Índices final de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0241, wR2 = 0,0597
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0,0270, wR2 = 0,0619
Picos máximo y mínimo en mapa Fourier diferencia final (e. Å ⁻³)	0,243 y -0,457

Tabla 12.2. Distancias y ángulos de enlace experimental del (-)-[Mentil-OC(S)]₂S

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X
S(1)-C(11)	176,95(9)
S(2)-C(11)	163,02(9)
O(1)-C(11)	130,86(11)
O(1)-C(1)	147,32(10)
C(1)-C(6)	150,93(15)
C(1)-C(2)	152,34(13)
C(1)-H(1A)	90,0(12)
C(2)-C(3)	153,19(14)
C(2)-C(7)	153,83(14)

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X
C(2)-H(2A)	95,1(12)
C(3)-C(4)	152,85(16)
C(3)-H(3A)	95,0(15)
C(3)-H(3E)	96,4(14)
C(4)-C(5)	151,79(17)
C(4)-H(4A)	97,2(15)
C(4)-H(4E)	102,0(15)
C(5)-C(10)	151,94(16)
C(5)-C(6)	153,48(14)
C(5)-H(5A)	100,9(15)
C(6)-H(6A)	97,9(15)
C(6)-H(6E)	94,4(15)
C(7)-C(8)	152,07(16)
C(7)-C(9)	153,00(16)
C(7)-H(7)	99,4(13)
C(8)-H(8A)	89,5(19)
C(8)-H(8B)	94(2)
C(8)-H(8C)	97,3(19)
C(9)-H(9A)	96(2)
C(9)-H(9B)	104(2)
C(9)-H(9C)	100,3(19)
C(10)-H(10A)	98,1(19)
C(10)-H(10B)	96,7(18)

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X
C(10)-H(10C)	98(3)
C(11)#1-S(1)-C(11)	112,40(6)
C(11)-O(1)-C(1)	119,61(7)
O(1)-C(1)-C(6)	108,15(8)
O(1)-C(1)-C(2)	107,11(7)
C(6)-C(1)-C(2)	112,71(8)
O(1)-C(1)-H(1A)	109,2(8)
C(6)-C(1)-H(1A)	111,1(8)
C(2)-C(1)-H(1A)	108,4(8)
C(1)-C(2)-C(3)	106,53(8)
C(1)-C(2)-C(7)	113,47(8)
C(3)-C(2)-C(7)	114,34(8)
C(1)-C(2)-H(2A)	106,9(8)
C(3)-C(2)-H(2A)	108,5(7)
C(7)-C(2)-H(2A)	106,7(7)
C(4)-C(3)-C(2)	111,12(9)
C(4)-C(3)-H(3A)	108,3(8)
C(2)-C(3)-H(3A)	109,5(9)
C(4)-C(3)-H(3E)	111,1(8)
C(2)-C(3)-H(3E)	108,8(8)
H(3A)-C(3)-H(3E)	108,1(12)
C(5)-C(4)-C(3)	112,32(9)
C(5)-C(4)-H(4A)	110,4(9)

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X
C(3)-C(4)-H(4A)	109,1(8)
C(5)-C(4)-H(4E)	110,3(8)
C(3)-C(4)-H(4E)	107,8(9)
H(4A)-C(4)-H(4E)	106,7(12)
C(4)-C(5)-C(10)	111,19(10)
C(4)-C(5)-C(6)	110,00(8)
C(10)-C(5)-C(6)	111,23(10)
C(4)-C(5)-H(5A)	107,0(8)
C(10)-C(5)-H(5A)	110,6(9)
C(6)-C(5)-H(5A)	106,7(8)
C(1)-C(6)-C(5)	110,51(8)
C(1)-C(6)-H(6A)	109,4(8)
C(5)-C(6)-H(6A)	109,6(9)
C(1)-C(6)-H(6E)	110,8(9)
C(5)-C(6)-H(6E)	110,1(9)
H(6A)-C(6)-H(6E)	106,4(13)
C(8)-C(7)-C(9)	110,70(10)
C(8)-C(7)-C(2)	113,80(9)
C(9)-C(7)-C(2)	110,89(9)
C(8)-C(7)-H(7)	107,2(8)
C(9)-C(7)-H(7)	107,2(8)
C(2)-C(7)-H(7)	106,7(8)
C(7)-C(8)-H(8A)	113,3(12)

Parámetros geométricos	Difracción de rayos X
C(7)-C(8)-H(8B)	113,9(11)
H(8A)-C(8)-H(8B)	106,6(16)
C(7)-C(8)-H(8C)	109,9(11)
H(8A)-C(8)-H(8C)	103,2(16)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109,3(16)
C(7)-C(9)-H(9A)	114,1(12)
C(7)-C(9)-H(9B)	110,7(10)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109,9(15)
C(7)-C(9)-H(9C)	109,1(10)
H(9A)-C(9)-H(9C)	108,2(16)
H(9B)-C(9)-H(9C)	104,4(15)
C(5)-C(10)-H(10A)	114,6(11)
C(5)-C(10)-H(10B)	111,1(10)
H(10A)-C(10)-H(10B)	106,6(16)
C(5)-C(10)-H(10C)	111,3(13)
H(10A)-C(10)-H(10C)	103,9(18)
H(10B)-C(10)-H(10C)	108,9(16)
O(1)-C(11)-S(2)	129,32(7)
O(1)-C(11)-S(1)	115,69(6)
S(2)-C(11)-S(1)	114,92(5)

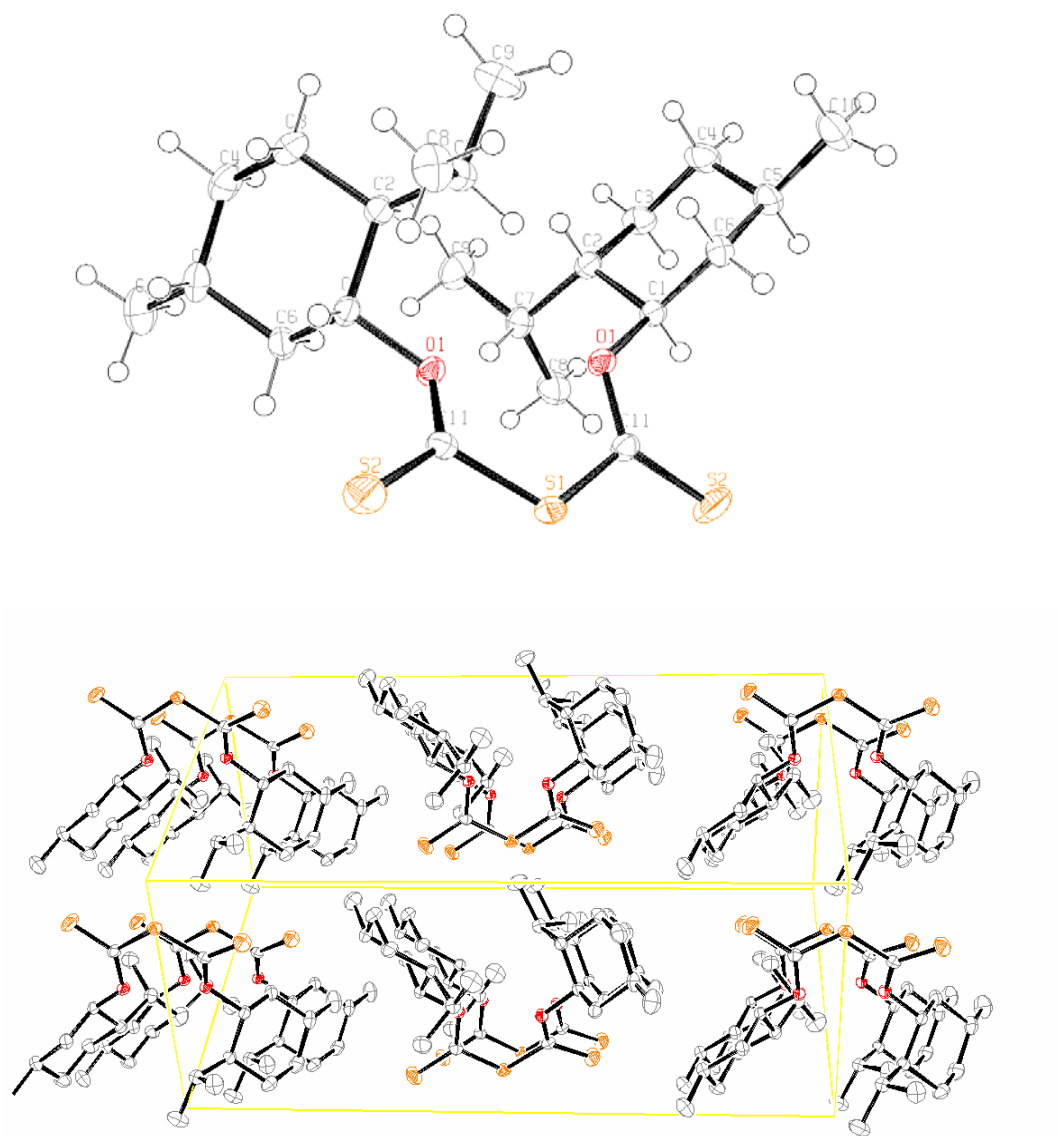
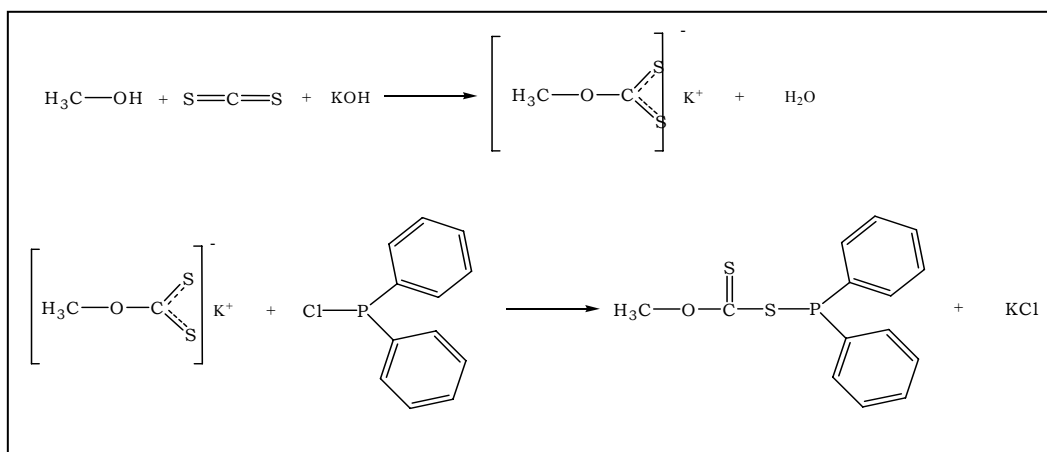


Figura 12.7. Estructura molecular y empaquetamiento del (-)-[Mentil-O-C(S)]₂S

12.4. $\text{CH}_3\text{OC(S)SP(C}_6\text{H}_5)_2$

La reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.3. Primero se preparó el metilxantato de potasio y luego se realizó la reacción con cloruro de difenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$.



Esquema 12.3. Reacciones en secuencia para la obtención de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

12.4.1. Síntesis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$

La síntesis del metil xantato de potasio se llevó a cabo tal como se describe en el capítulo 6 numeral 6.2.1. Debido a que en la síntesis del xantato se produce agua como producto de la reacción, se le realizó un tratamiento de secado en vacío por 8 horas.

12.4.2. Síntesis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Para la preparación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ se suspendieron 40 mmol del xantato en 20 ml de éter etílico y se colocaron en un baño a 0°C . Luego se adicionaron muy lentamente 40 mmol del cloruro de difenilfosfina y se dejó agitando 24 horas permitiendo que la mezcla alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo el color amarillo de la mezcla se intensificó y se observó un polvo fino de color blanco. La agitación se detuvo y se dejó reposar la mezcla con el fin de separar las fases por filtración más fácilmente ya que el sólido producido fue muy fino. El residuo sólido se lavó 3 veces con éter y los filtrados se reunieron y se evaporó el solvente por condensación

obteniendo un aceite amarillo muy viscoso. Luego de unas semanas de reposo se formaron cristales amarillos translucidos, los cuales no han sido aun resueltos.

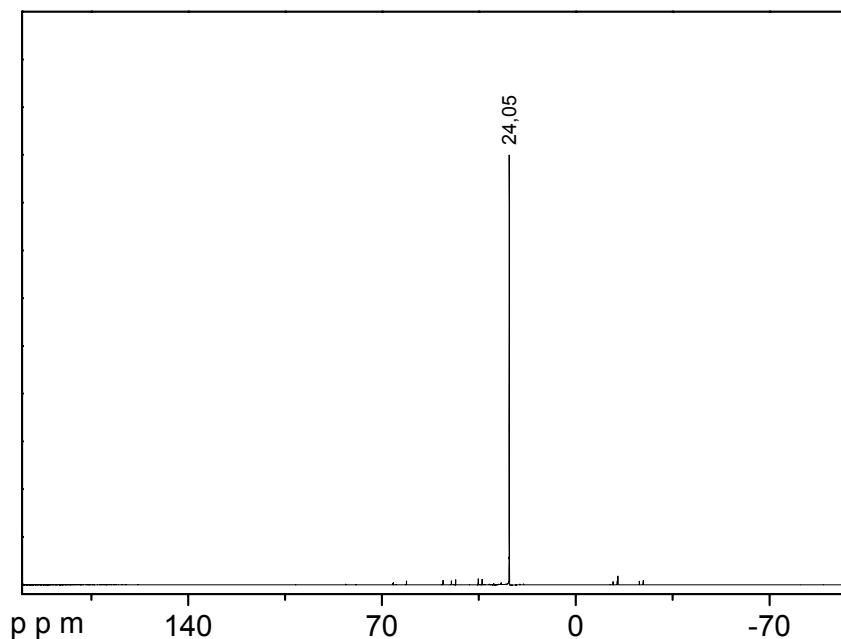


Figura 12.8. Espectro de ^{31}P RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en éter/ C_6D_6

La reacción se siguió por medio del espectro de ^{31}P RMN, donde se observó una señal mayoritaria alrededor de 24 ppm. A dicho tiempo (24 horas) había reaccionado todo el cloruro de difenilfosfina ya que no se observó la señal característica alrededor de 81 ppm (ver figura 12.8) .

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN muestran las señales características para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Las señales características de H para los grupos fenilo 7,50 y 7,04 ppm y el singlete alrededor de 3,6 ppm característico del grupo metoxilo (ver figura 12.9) .

El espectro de ^{13}C RMN muestra las señales características para este compuesto, observándose de una forma muy clara acoplamiento $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ a varios enlaces. Se observan en su mayoría dobletes, a excepción de la señal alrededor de 130 ppm, la cual se presenta como singlete, debido a que la constante de acoplamiento es muy pequeña. La

figura 12.10 muestra el espectro de ^{13}C y en tabla 12.3 se dan las asignaciones tentativas de las señales observadas en el espectro.

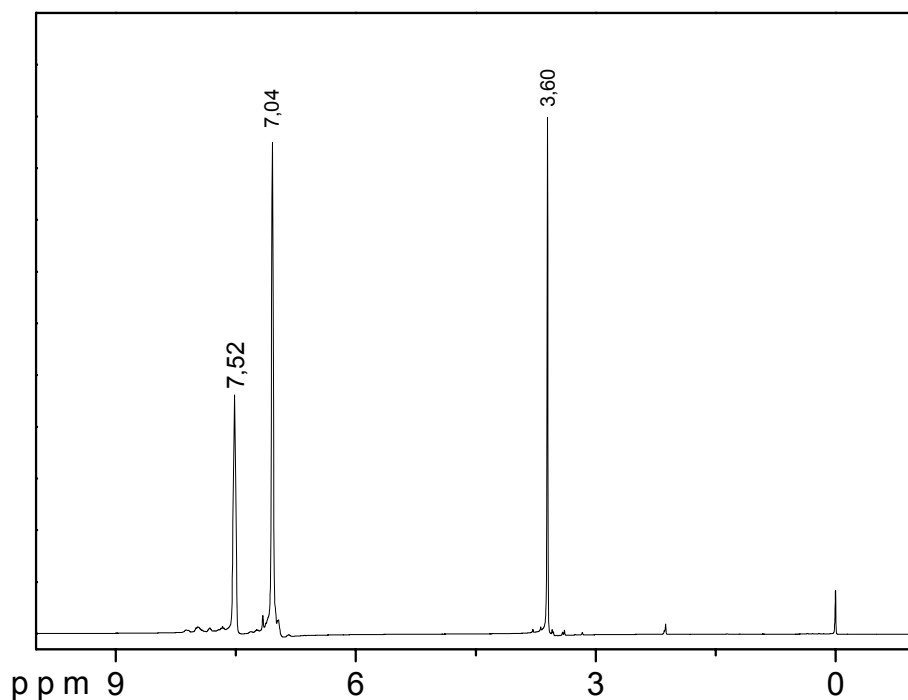


Figura 12.9. Espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6

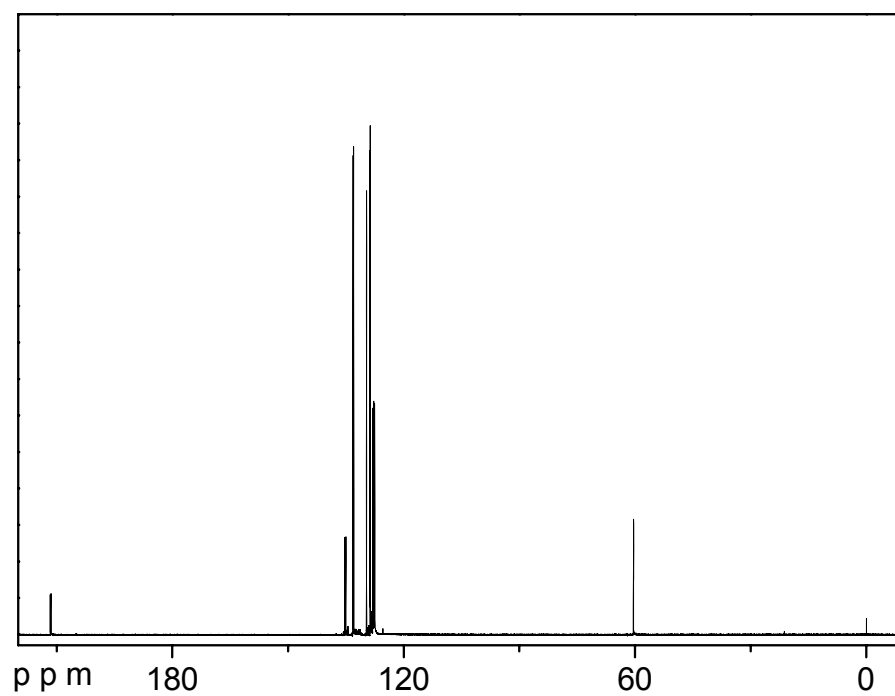
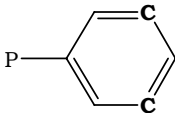
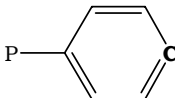
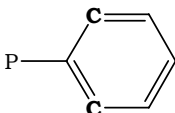
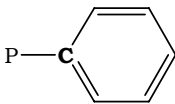
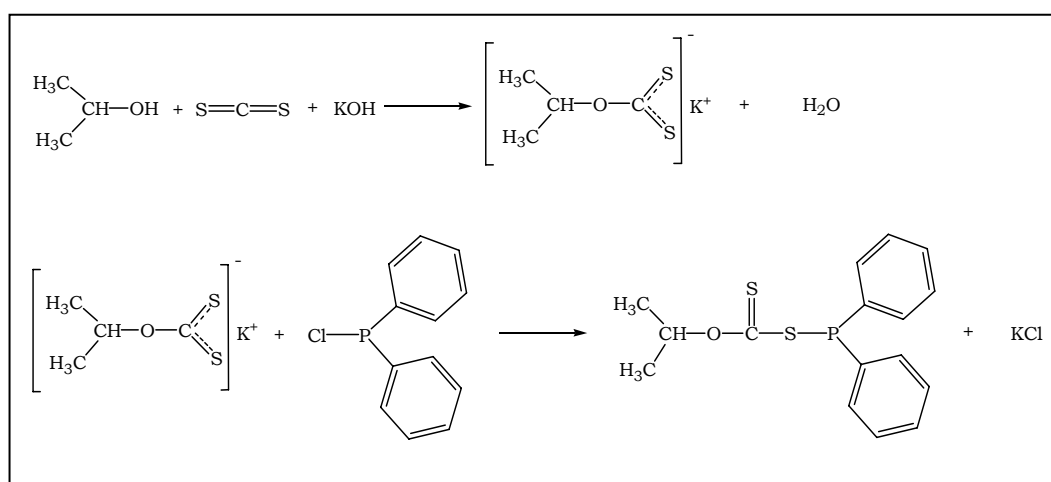


Figura 12.10. Espectro de ^{13}C RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6

Tabla 12.3. Señales observadas en el espectro de ^{13}C RMN para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6 y asignaciones tentativas

δ ppm	J_{CP} [Hz]	Asignación
60,41 / 60,38	2,5	$\text{CH}_3\text{-O}$
128,74 / 128,68	6,3	
129,66		
133,18 / 132,96	21,5	
135,29 / 135,03	26,2	
211,71 / 211,52	18,9	$\text{C}=\text{S}$

12.5. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$



Esquema 12.4. Reacciones en secuencia para la obtención de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

La reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.4. Primero se preparó el isopropil xantato de potasio y luego se realizó la reacción con cloruro de difenilfosfina, $(C_6H_5)_2PCl$.

12.5.1. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SK$

La síntesis del isopropil xantato de potasio se llevó a cabo tal como se describe en el capítulo 7 numeral 7.2.1. Debido a que en la síntesis del xantato se produce agua como producto de la reacción, se realizó un tratamiento de secado bajo vacío por 8 horas.

12.5.2. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$

Para la preparación del $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$ se suspendieron 40 mmol del xantato en 20 ml de éter etílico y se colocaron en un baño a $0^\circ C$. Luego se adicionaron muy lentamente 40 mmol del cloruro de difenilfosfina y se mantuvo en agitación durante 24 horas permitiendo que la mezcla alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo el color amarillo de la mezcla se intensificó y se observó un polvo fino de color blanco. La agitación se detuvo y se dejó reposar la mezcla con el fin de separar las fases por filtración más fácilmente ya que el sólido producido fue muy fino. El residuo sólido se lavó 3 veces con éter y los filtrados se reunieron y se evaporó el solvente por condensación obteniendo un aceite amarillo viscoso.

La reacción se siguió por medio del espectro de ^{31}P RMN, donde se observó una señal mayoritaria alrededor de 23 ppm, similar al valor obtenido para el compuesto análogo metilado tratado en el numeral 12.4 (ver figura 12.11) .

Como es de esperar los espectros de 1H y ^{13}C RMN de este compuesto deben ser similares a los reobtenidos para el compuesto $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$, excepto por las señales características para el grupo

isopropilo. El espectro de ^1H RMN muestra las señales características de H para los grupos fenilo 7,52 y 7,02 ppm, el septeto característico del CH centrado a 5,54 ppm y el doblete asignado a los hidrógenos de los metilos alrededor de 0,99 ppm (ver figura 12.12).

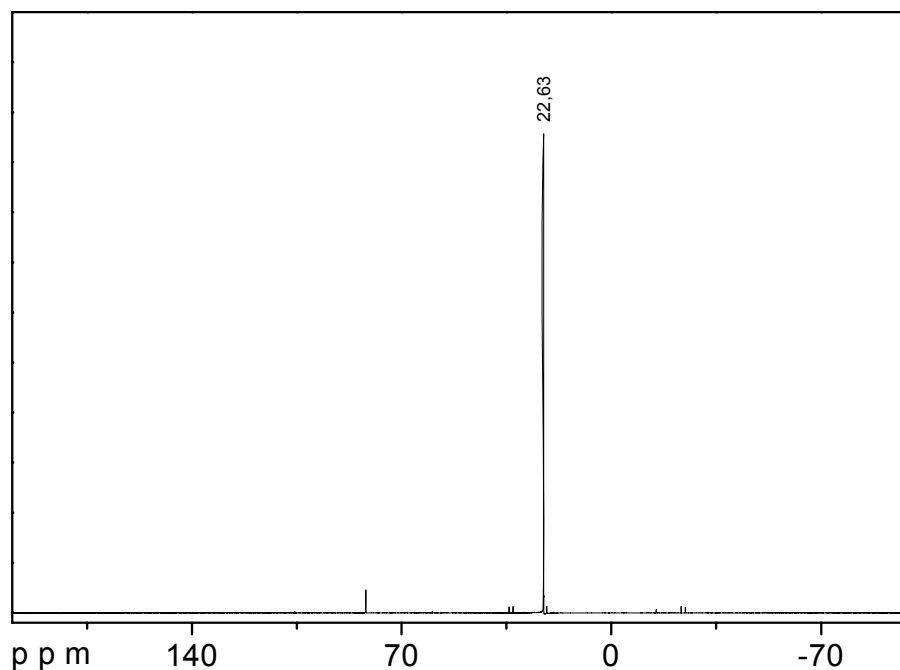


Figura 12.11. Espectro de ^{31}P RMN del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en éter/ C_6D_6

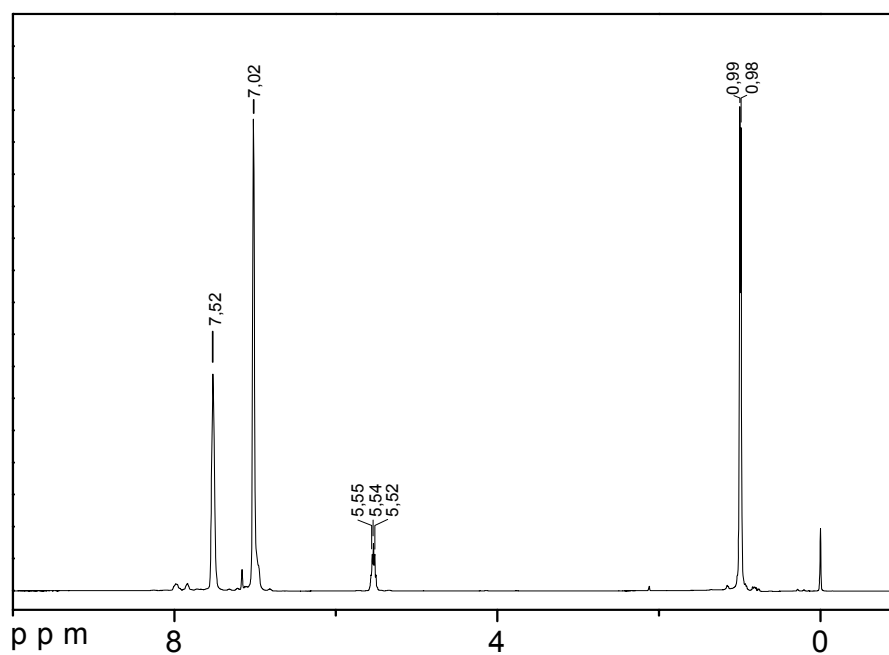
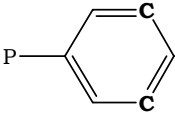
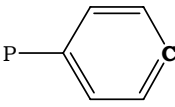
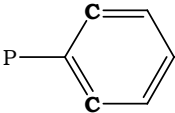
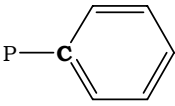


Figura 12.12. Espectro de ^1H RMN del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6

Tabla 12.4. Señales observadas en el espectro de ^{13}C RMN para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6 y asignaciones tentativas

δ ppm	J_{CP} [Hz]	Asignación
20,66		$(\text{CH}_3)\text{CH-O}$
78,67 / 78,65	2,0	$(\text{CH}_3)\text{CH-O}$
128,66 / 128,60	6,3	
129,53		
133,18 / 132,96	21,6	
135,49 / 135,23	26,4	
210,15 / 209,98	17,0	$\text{C}=\text{S}$

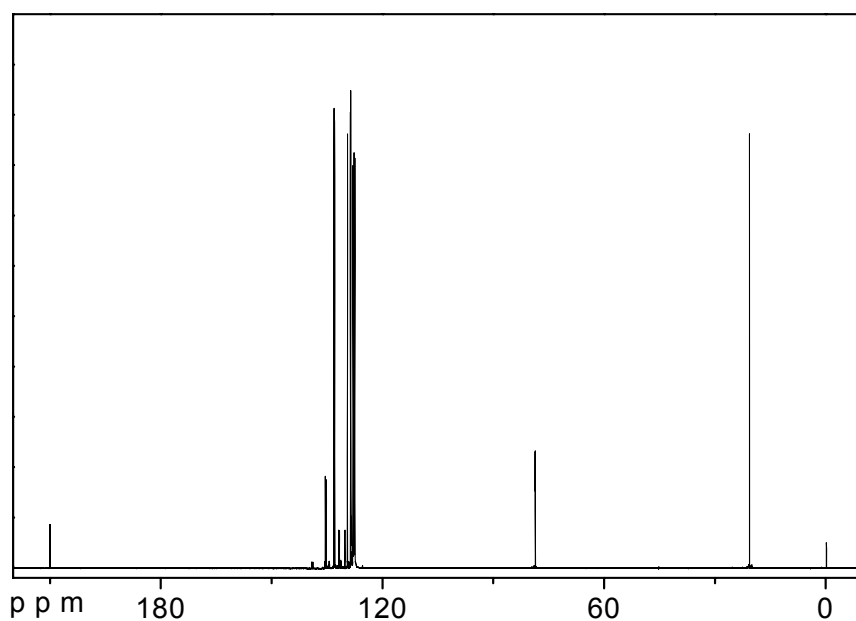
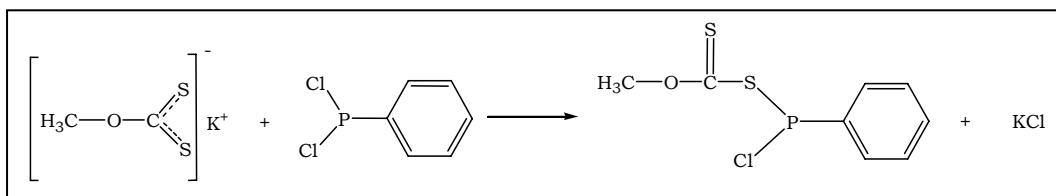


Figura 12.13. Espectro de ^{13}C RMN del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en C_6D_6

El espectro de ^{13}C RMN muestra las señales características para este compuesto, observándose también el acoplamiento $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ a varios enlaces. Se observan en su mayoría dobletes, a excepción de las señales alrededor de 21 y 130 ppm, las cuales se presenta como singletes, debido a que la constante de acoplamiento es muy pequeña. La figura 12.13 muestra el espectro de ^{13}C y en la tabla 12.4 se dan las asignaciones tentativas de las señales observadas en el espectro.

12.6. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)$

La reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.5 por reacción del metil xantato de potasio con dicloro fenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}_2$, en una proporción molar 1:1.



Esquema 12.5. Reacción para la obtención de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)$

12.6.1. Síntesis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)$

Para la preparación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)$ se suspendieron 40 mmol del xantato en 20 ml de éter etílico y se colocaron en un baño a 0°C . Luego se adicionaron muy lentamente 40 mmol de la dicloro fenilfosfina y se dejó agitando 72 horas permitiendo que la mezcla alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo el color amarillo de la mezcla se intensificó y se observó un polvo fino de color blanco. La agitación se detuvo y se dejó reposar la mezcla con el fin de separar las fases por filtración más fácilmente ya que el sólido producido es muy fino. El residuo sólido se lavó 3 veces con éter y los

filtrados se unieron y se evaporó el solvente por condensación, obteniéndose un aceite amarillo muy viscoso.

La reacción fue seguida por medio del espectro de ^{31}P RMN, donde se observó una señal principal alrededor de 100 ppm y otras secundarias alrededor de 161 y 30 ppm, correspondientes a la dicloro fenilfosfina y probablemente al producto doblemente sustituido, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP})_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, respectivamente (ver figura 12.14).

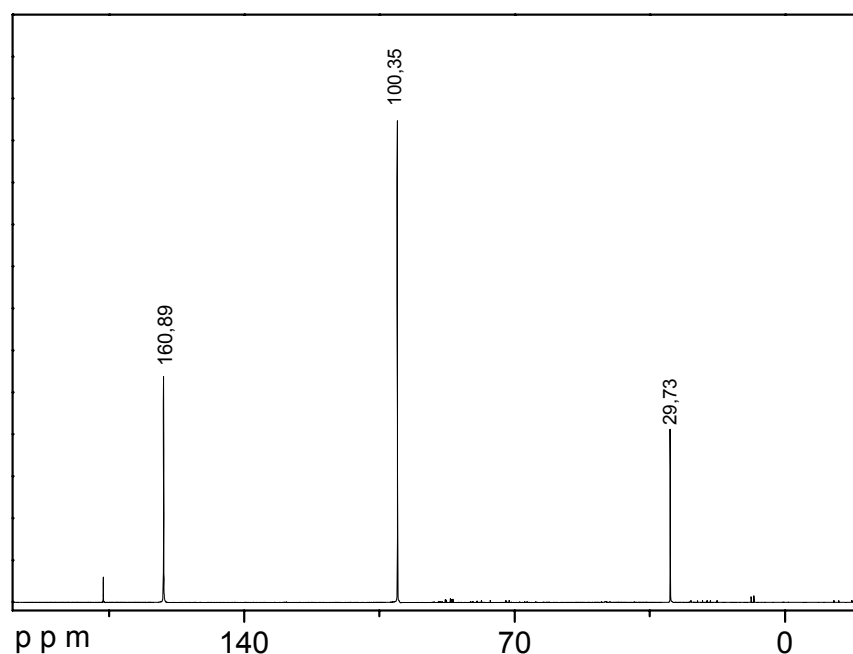


Figura 12.14. Espectro de ^{31}P RMN de la mezcla de reacción para obtener $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)$ en éter/ C_6D_6

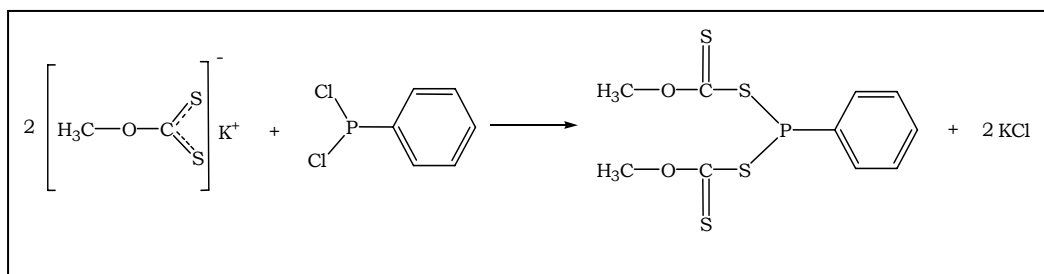
Para la obtención de este compuesto es necesario realizar una mejora en el proceso de síntesis variando las condiciones, sin embargo los resultados preliminares muestran que muy probablemente la reacción tiende a la formación del producto de interés. De igual manera, se deben realizar otros estudios con el fin de tener una mayor certeza en la identidad del compuesto.

La síntesis de la fosfina parcialmente sustituida está orientada a la obtención del fósforo como centro quiral. Además al poder manejar un compuesto con un átomo de cloro disponible ofrece la posibilidad de

adicionar otro sustituyente R bien sea tipo xantato, por reacción con otra sal xantato diferente, o por reacción con cualquier otra sal que permita la adición de cualquier otro grupo.

12.7. $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}]_2(\text{C}_6\text{H}_5)$

La reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.6, por reacción del metil xantato de potasio con dicloro fenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}_2$, en una proporción molar 2:1.



Esquema 12.6. Reacción para la obtención de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}]_2(\text{C}_6\text{H}_5)$

12.7.1. Síntesis del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}]_2(\text{C}_6\text{H}_5)$

Para la preparación del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}]_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ se suspendieron 40 mmol del xantato en 20 ml de éter etílico y se colocaron en un baño a 0 °C. Luego se adicionaron muy lentamente 20 mmol de la dicloro fenilfosfina y se dejó agitando 72 horas permitiendo que la mezcla alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo el color amarillo de la mezcla se intensificó y se observó la formación de un polvo fino de color blanco. La agitación se detuvo y se dejó reposar la mezcla con el fin de separar las fases por filtración más fácilmente ya que el sólido producido es muy fino. El residuo sólido se lavó 3 veces con éter y los filtrados se unieron y se evaporó el solvente por condensación, obteniéndose un aceite amarillo muy viscoso.

La reacción se siguió por medio del espectro de ^{31}P RMN, donde se observó una señal principal alrededor de 30 ppm, la cual coincide con la señal atribuida a este compuesto en la reacción llevada a cabo con una relación molar 1:1. También se observa en menor proporción la señal de ^{31}P atribuida al compuesto parcialmente sustituido alrededor de 100 ppm. Sólo se observa una pequeña señal a 160,8 ppm atribuida a la dicloro fenilfosfina sin reaccionar (ver figura 12.15).

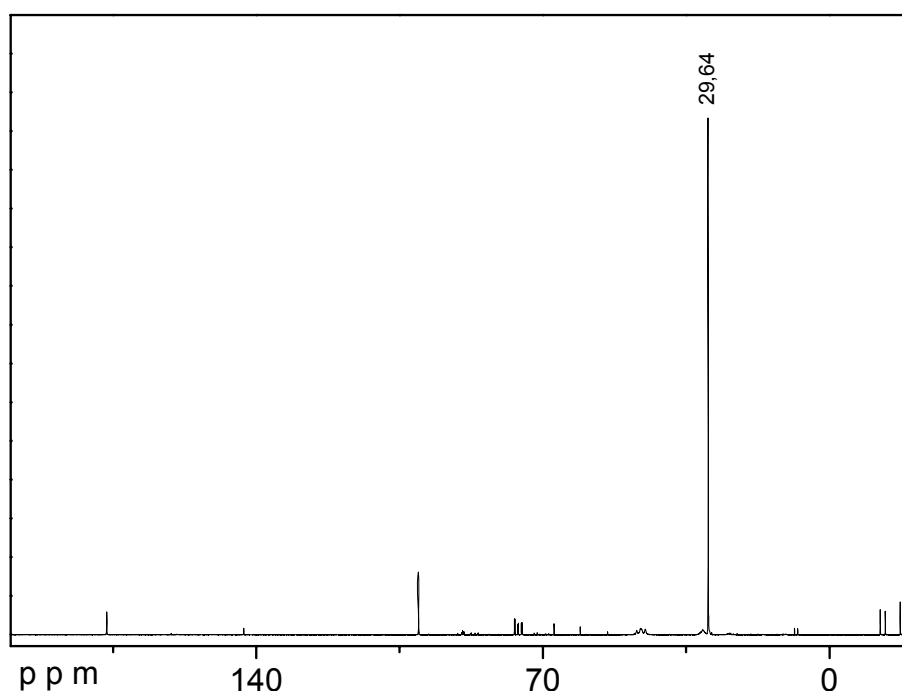
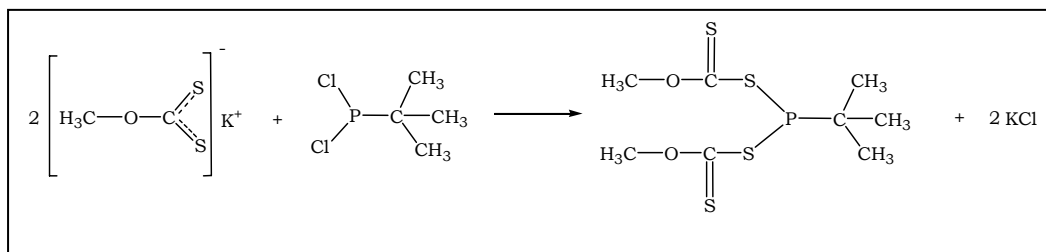


Figura 12.15. Espectro de ^{31}P RMN de la mezcla de reacción para obtener $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}]_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ en éter/ C_6D_6

En conjunto con la síntesis realizada para la obtención del compuesto parcialmente sustituido, los resultados muestran que muy probablemente la reacción tiende a la formación del producto de interés. De igual manera, se deben realizar otros estudios con el fin de tener una mayor certeza en la identidad del compuesto.

12.8. $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$

La síntesis se llevó a cabo como se muestra en el esquema 12.7 por reacción del metil xantato de potasio con dicloro tert-butilfosfina, $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$, en una proporción molar 2:1.



Esquema 12.7. Reacción para la obtención de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$

12.8.1. Síntesis del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$

Para la preparación del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ se suspendieron 40 mmol del xantato en 20 ml de éter etílico y se colocaron en un baño a 0°C . Luego se adicionaron muy lentamente 20 mmol de la dicloro tert-butilfosfina y se dejó agitando 72 horas permitiendo que la mezcla alcance lentamente la temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo el color amarillo de la mezcla se intensificó y se observó un polvo fino de color blanco. La agitación se detiene y se dejó reposar la mezcla con el fin de facilitar la separación por filtración ya que el sólido producido es muy fino. El residuo sólido se lavó 3 veces con éter y los filtrados se unieron y se evaporó el solvente por condensación, obteniéndose un aceite amarillo muy viscoso.

La reacción se siguió por medio del espectro de ^{31}P RMN, donde se observó una señal principal alrededor de 90 ppm. No se observa ninguna señal alrededor de 199 la cual correspondería al material de inicio, la dicloro tert-butilfosfina, sin reaccionar (ver figura 12.16).

Los resultados muestran que muy probablemente la reacción tiende a la formación del producto de interés. De igual manera, se deben

realizar otros estudios con el fin de tener una mayor certeza en la identidad del compuesto.

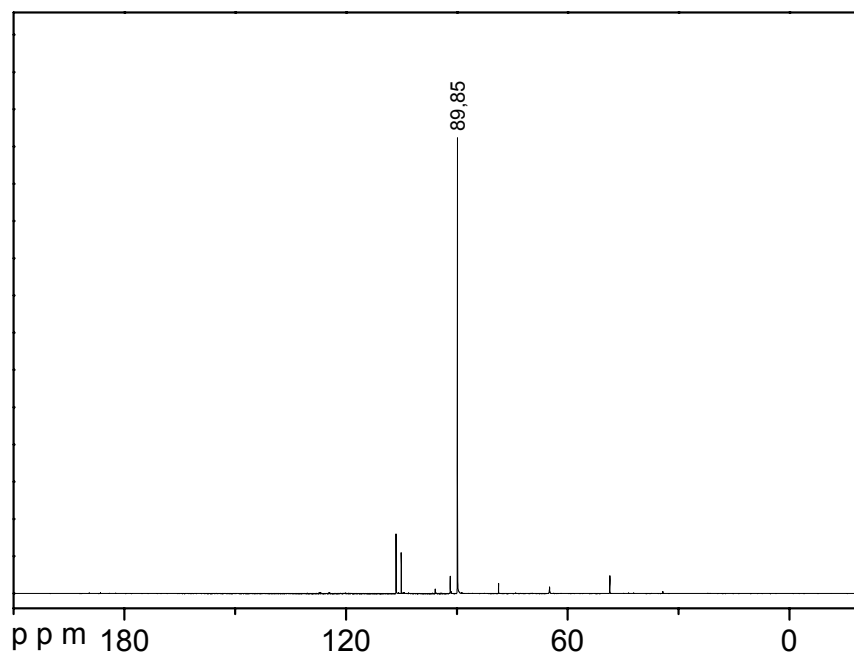


Figura 12.16. Espectro de ^{31}P RMN de la mezcla de reacción para obtener $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ en éter/ C_6D_6

12.9. Formación de complejos de coordinación

Una de los principales perspectivas de esta tesis es el uso de los compuestos preparados como ligandos en la química de coordinación. Por ello, algunos estudios se han comenzado y se espera seguir profundizando en ello en otros trabajos futuros.

A continuación se proporciona un panorama somero de las pruebas que se han realizado como inicio de esta temática dentro del grupo de investigación.

12.9.1. Reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $(\text{RhCODCl})_2$

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ se disolvió en CH_2Cl_2 y se adicionó lentamente sobre el compuesto de rodio, $(\text{RhCODCl})_2$ (donde COD denota al grupo ciclooctadienilo), disuelto en CH_2Cl_2 en una proporción molar Ligando:Metal 2:1 a temperatura ambiente y agitación constante. La reacción transcurrió durante toda la noche y la mezcla cambió de amarillo a rojo. La reacción se detuvo y se evaporó el solvente en vacío permaneciendo un residuo oleoso color marrón oscuro. El residuo se lavó 3 veces con pentano extrayéndose un aceite amarillo brillante y quedando un sólido marrón claro.

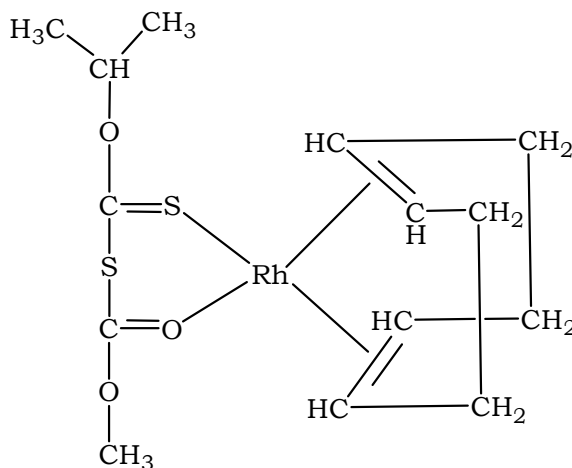


Figura 12.17. Complejo probablemente formado en la reacción entre $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $(\text{RhCODCl})_2$

Para el aceite amarillo soluble en pentano el espectro de ^1H RMN muestra que algunas señales están levemente perturbadas en comparación con el espectro del ligando libre en las mismas condiciones, además se observan las señales características del grupo ciclooctadienilo, COD, entre 3,6 y 3,2 ppm. El espectro ^1H RMN del sólido remanente marrón muestra que el ligando se ha descompuesto.

De acuerdo con el RMN del aceite amarillo y las señales obtenidas se presume la formación de un complejo cuya estructura puede ser como se ilustra en la figura 12.17. Sin embargo, algunos otros análisis deben ser practicados para confirmar la formación del complejo así como tratar de obtener cristales y realizar la medición de la estructura por difracción

de rayos X. La figura 12.18 muestra los espectros de ^1H RMN para las dos fracciones obtenidas en la reacción, en comparación con el ligando libre.

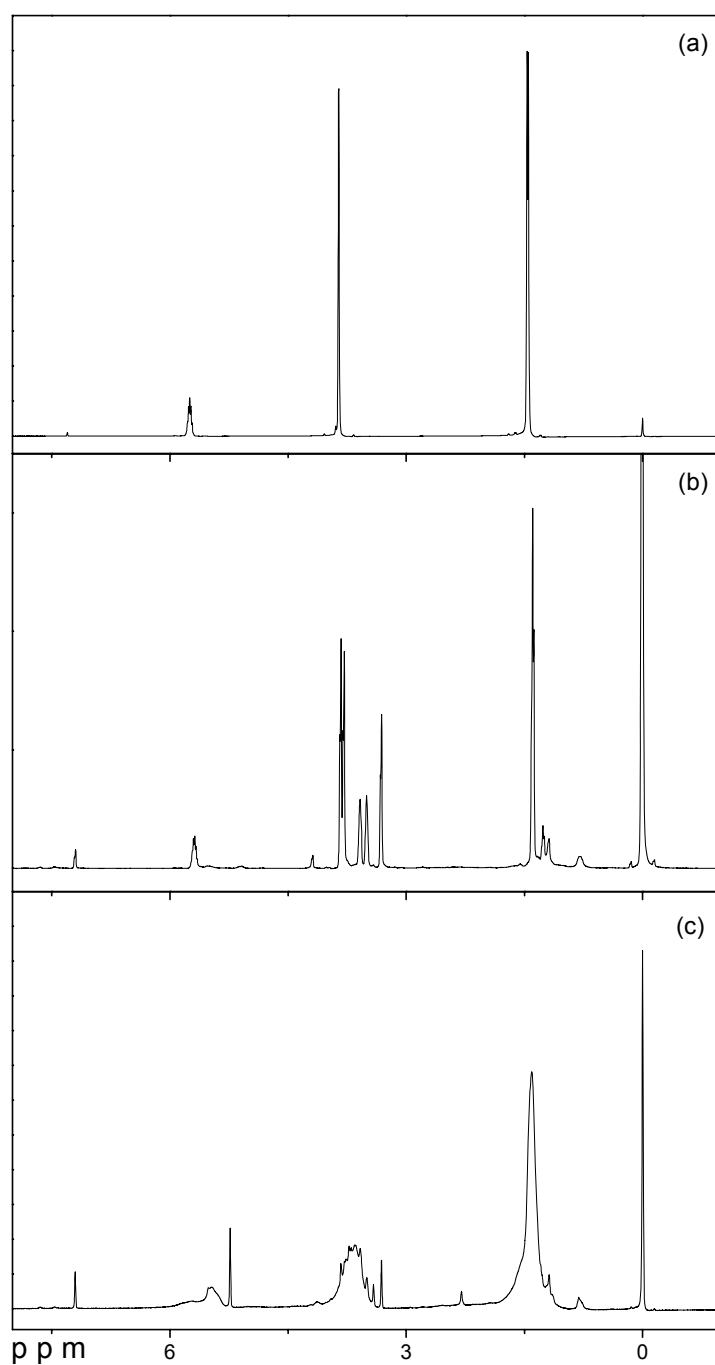


Figura 12.18. Espectros ^1H RMN en CDCl_3 del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ libre (a) en comparación con las fracciones obtenidas después de la reacción con $(\text{RhCODCl})_2$, aceite amarillo soluble en pentano (b) y sólido marrón insoluble en pentano (c)

12.9.2. Reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y K_2PtCl_4

El $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ se disueldió en CH_2Cl_2 y se adicionaron lentamente sobre el compuesto de platino disuelto en CH_2Cl_2 en una proporción molar Ligando:Metal 1:1 a temperatura ambiente y agitación constante. Se dejó agitar la solución toda la noche la cual no mostró ningún cambio. Luego se colocó bajo reflujo por 5 horas al cabo del cual se produce un sólido blanco fino. La mezcla se filtró y se evaporó el solvente obteniéndose un aceite amarillo brillante

El espectro de ^1H RMN del aceite muestra que las señales correspondientes al ligando están fuertemente perturbadas, indicando de algún modo la formación de un complejo. El espectro de ^1H RMN del polvo blanco no mostró ninguna señal, indicando probablemente la formación de la sal KCl.

La figura 12.19 ilustra la estructura posible del complejo, sin embargo, algunas otras pruebas deben ser hechas, para confirmar la formación del complejo así como tratar de obtener cristales y realizar la medición de la estructura por difracción de rayos X. La figura 12.20 muestra los espectro de ^1H RMN para la fracción oleosa obtenida después de la reacción, en comparación con el ligando libre.

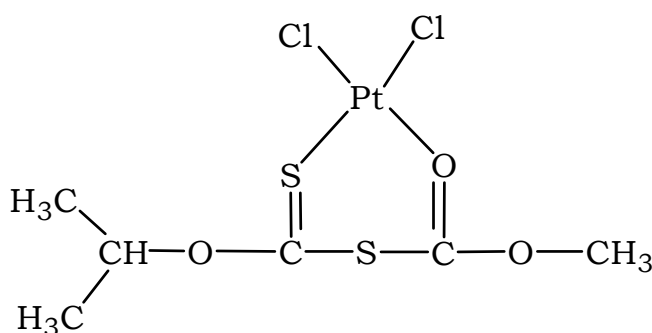


Figura 12.19. Complejo probablemente formado en la reacción entre $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y K_2PtCl_4

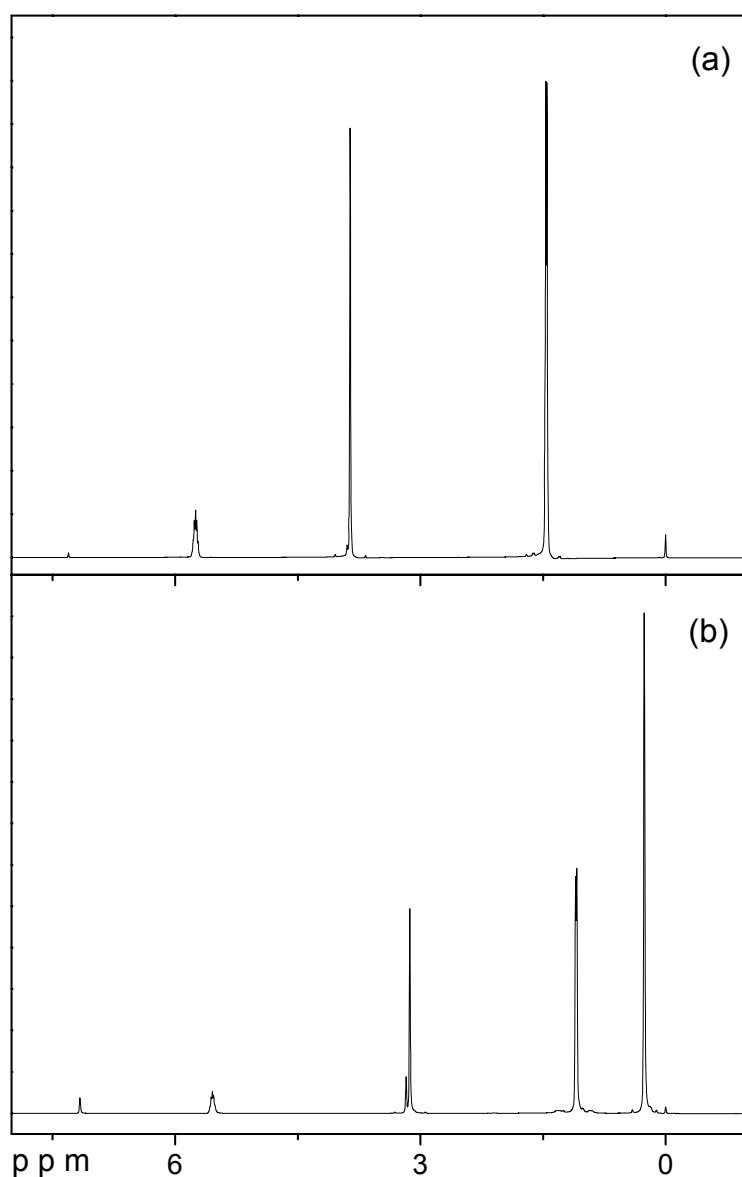


Figura 12.20. Espectros ^1H RMN en CDCl_3 del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ libre (a) en comparación con el residuo oleoso obtenido después de la reacción con K_2PtCl_4 (b)

12.9.3. **Reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$**

Se preparó una solución del ligando en THF y se adicionó sobre una solución en THF del compuesto de níquel a temperatura ambiente en una relación molar Ligando:Metal 1:1. La mezcla se mantuvo por 72

horas, al cabo de las cuales se detiene la reacción. La mezcla se filtró y el filtrado se evaporó obteniéndose un residuo viscoso púrpura. El residuo se lavó 3 veces con pentano, extrayendo un residuo marrón.

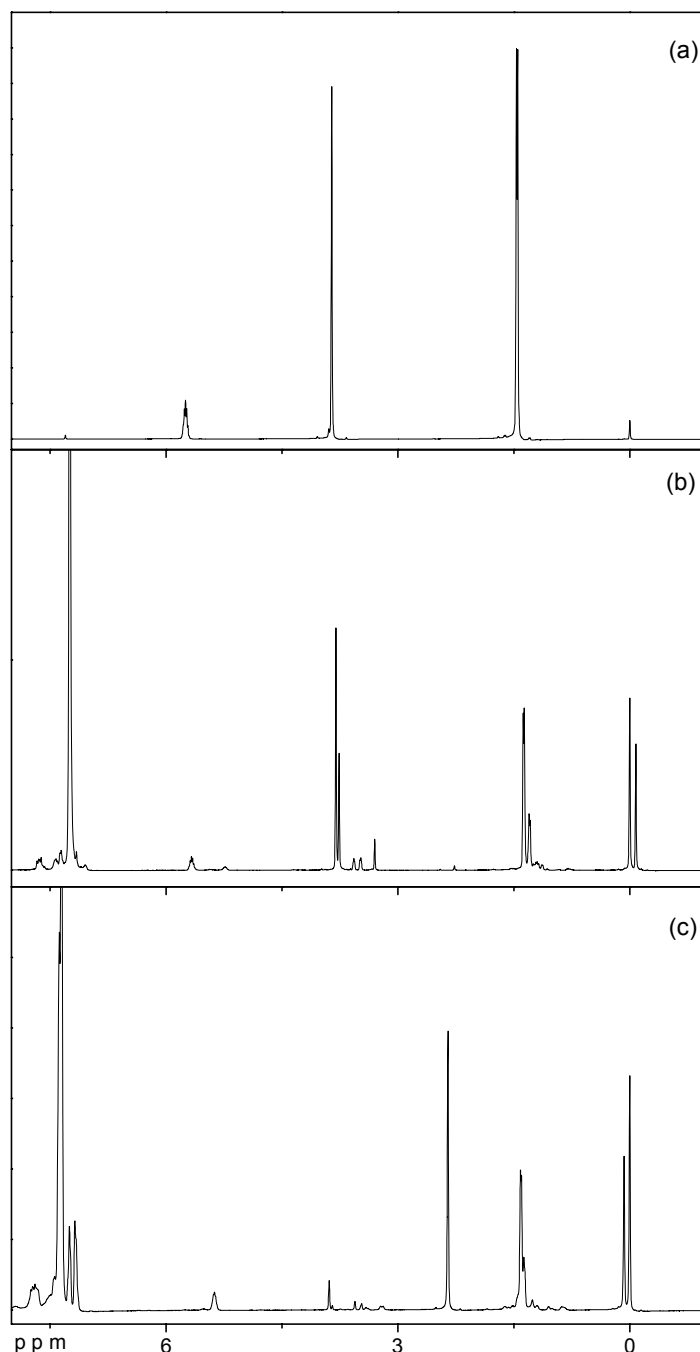


Figura 12.21. Espectros ¹H RMN en CDCl₃ del (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃ libre (a) en comparación con las fracciones obtenidas después de la reacción con NiCl₂[P(C₆H₅)₃]₂, residuo marrón soluble en pentano (b) y residuo púrpura insoluble en pentano (c)

Tanto el espectro de ^1H RMN de la fracción extraída con pentano como el del residuo insoluble púrpura, muestran señales perturbadas en comparación con el espectro del ligando libre, indicando la probable formación de un complejo. El espectro ^{31}P RMN de la fracción soluble muestra además la formación de trifenilfosfina, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, identificada por la señal alrededor de 4 ppm. Se esperaba que en la reacción la trifenilfosfina fuera desplazada del compuesto metálico y en su lugar se coordinara el ligando $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$. Dicho desplazamiento evidentemente ocurrió pero no es posible asegurar cual es el complejo que se forma. Además, el espectro de ^1H y ^{31}P RMN de la fracción insoluble muestra señales totalmente diferentes y no se descarta la formación de otro complejo diferente. La figura 12.21 muestra los espectros ^1H RMN de las fracciones obtenidas en la reacción en comparación con el espectro del ligando libre y la figura 12.22 ilustra la estructura del complejo esperado en esta reacción.

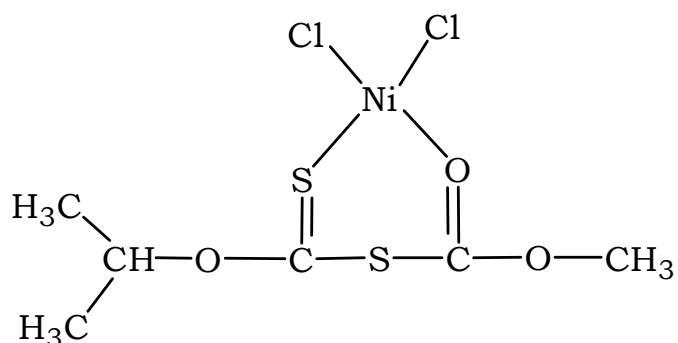


Figura 12.22. Complejo probablemente formado en la reacción entre $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$

12.9.4. **Reacción de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ y $\text{NiCl}_2(\text{Etanol})_2$**

El ligando, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, se disolvió en tolueno y se adicionó sobre una solución etanólica del compuesto de níquel a temperatura ambiente, en una proporción molar Ligando:Metal 2:1. La solución cambió de verde a rojo oscuro desde la primera gota de ligando que se adicionó. La mezcla se agitó por 5 horas y luego se evaporó el solvente a

sequedad. El residuo oscuro que permanece se lavó 3 veces con hexano, extrayendo una fracción marrón.

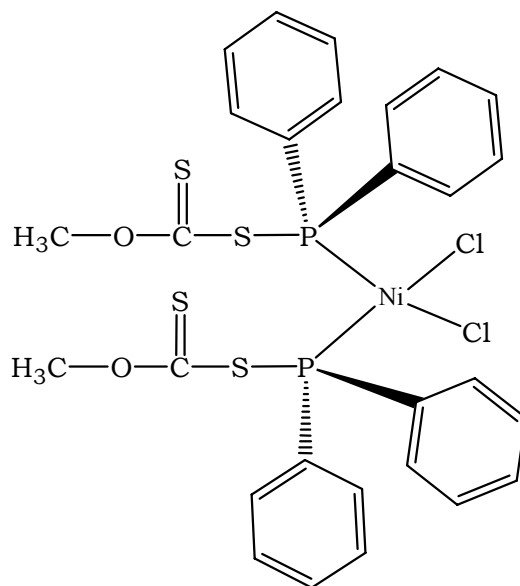


Figura 12.23. Complejo probablemente formado en la reacción entre $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\text{NiCl}_2(\text{Etanol})_2$

La fracción insoluble en hexano se secó y se disolvió en THF y se adicionaron algunas gotas de hexano, mientras que la fracción soluble se secó y se disolvió en tolueno adicionándose algunas gotas de THF. Después de dos días a $\sim 4^\circ\text{C}$ aparecieron pequeños cristales en la fracción disuelta en tolueno. Dichos cristales no han sido resueltos hasta el momento.

La reacción se siguió por ^{31}P RMN, observándose en el crudo que la señal del ligando libre ha desaparecido casi por completo y en cambio se observa una señal principal alrededor de 82 ppm. Dicho corrimiento indica que probablemente se ha producido un complejo entre el níquel y el ligando, el cual coordina por el fósforo.

El NiCl_2 es un compuesto que forma en solución un complejo con etanol. Estas moléculas de etanol son fácilmente desplazadas por un ligando más afin con el compuesto metálico como lo es probablemente el

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. El análisis por rayos X permitirá determinar la estructura del producto formado. La figura 12.23 esquematiza el complejo que posiblemente se ha formado como producto de esta reacción y la figura 12.24 muestra el espectro ^{31}P RMN del producto crudo en comparación con el ligando libre.

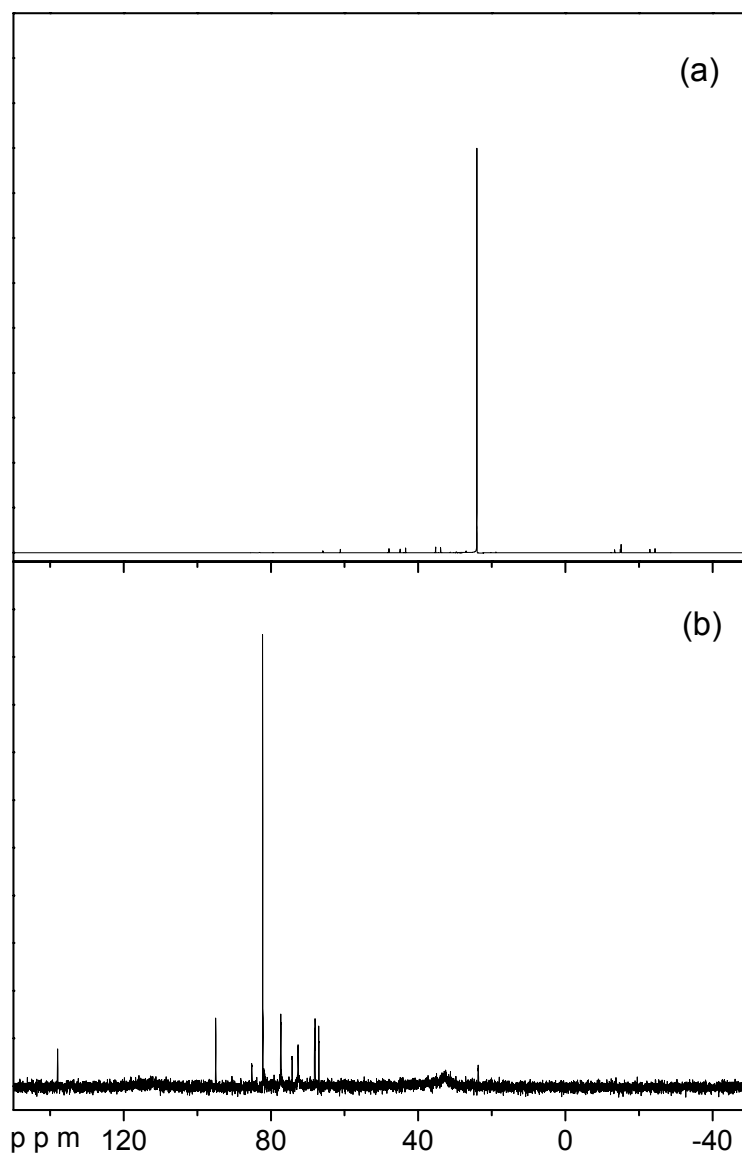


Figura 12.24. Espectros ^{31}P RMN en C_6D_6 /tolueno del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ libre (a) en comparación con la mezcla de reacción con $\text{NiCl}_2(\text{Etanol})_2$ (b)

REFERENCIAS

1. Friebolin, F.; Schilling, G.; Zöller, M.; Amtmann, E. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2256-2263.
2. Walro, D. G.; Rosenthal, K. S. *Antiviral Research*, **1997**, *36*, 63-72.
3. Shamsipur, M.; Hosseini, M.; Alizadeh, K.; Eskandari, M.; Sharghi, H.; Mousavi, M.; Ganjali, M. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *486*, 93-99.
4. Issleib, K.; Tzschach, A. *Chemische Berichte*, **1959**, *92*, 1118-1126.
5. *Anorganische Synthesechemie. Ein integriertes Praktikum*, Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D. Springer, Berlin **1986**. XX, 236 S.
6. Yin, K.; Chh-Lin, Y., Chen, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1305-1313.
7. Weber, W.; McLeary, J.; Sanderson, R. *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 4771-4774.
8. Auterhoff, H.; Weng, W. *Pharm. Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft* **1972**, *305*, 193-199.
9. Jones, M. H.; Woodcock, J. T. *Int. J. Miner. Process.* **1983**, *10*, 1-24.
10. Chugaev, L. *Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva* **1911**, *42*, 714-718.
11. SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction, CrysAlis, Software package, Oxford Diffraction Ltd. 2006.
12. G.M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
13. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1997**.

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, OCCl_2 , SCl_2 , BrC(O)Cl , IC(O)Cl , SBr_2 y IC(O)Br y de los intermediarios $\text{CO}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{CO}\cdots\text{Br}_2$, $\text{OC}\cdots\text{Br}_2$, $\text{OC}\cdots\text{ClBr}$, $\text{OC}\cdots\text{BrCl}$, $\text{CO}\cdots\text{ClI}$, $\text{OC}\cdots\text{ClI}$, $\text{CO}\cdots\text{ICl}$, $\text{OC}\cdots\text{ICl}$, $\text{CO}\cdots\text{BrI}$, $\text{OC}\cdots\text{BrI}$, $\text{OC}\cdots\text{IBr}$ y ClCO^\bullet .

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^\bullet , 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, OCXY que la formación de los compuestos sulfenilcarbonílicos XC(O)SY . En las reacciones donde XY es Br_2 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 Cl_2 o Br_2 o BrCl con OCS , ya que como es sabido, el BrCl está en equilibrio con las especies Cl_2 y Br_2 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)SCl y *syn* ClC(O)SBr , al igual que los compuestos *syn* ClC(O)SCl y *syn* BrC(O)SBr , los cuales, como se mencionó anteriormente, pueden provenir de aquellos sitios de la matriz donde quedaron depositados Cl_2 o Br_2 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^\bullet formado en condiciones de matriz, en comparación con el complejo débil que se forma entre el CO y el Br^\bullet . 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)SCl 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 fotoproductos 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.

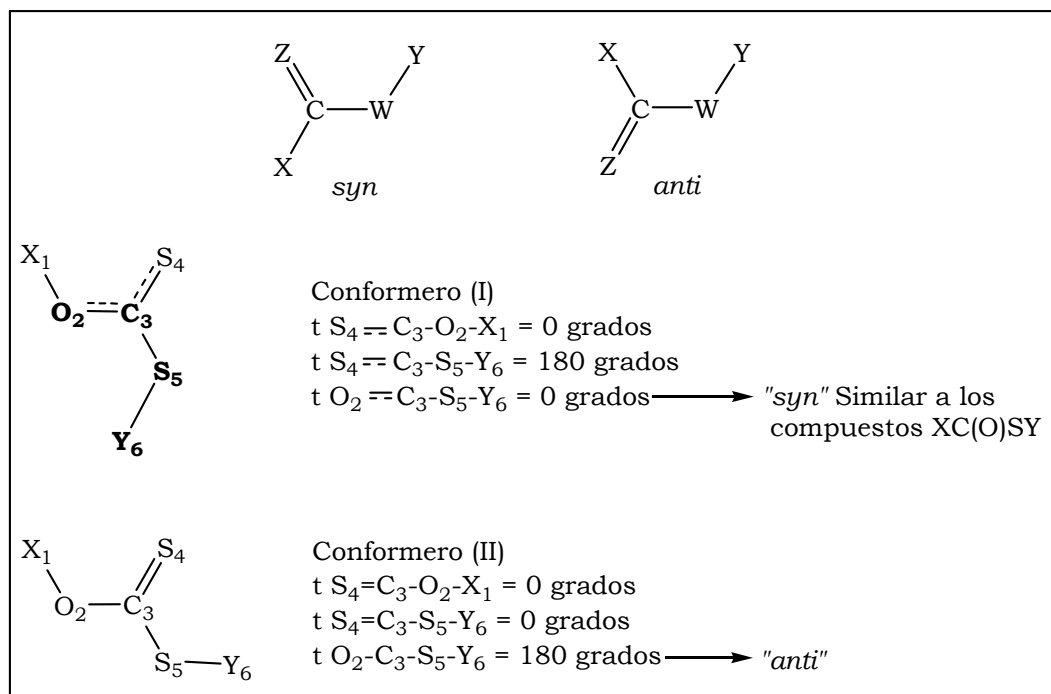


Figura 13.1. Conformaciones adoptadas por las moléculas del tipo XOC(S)SY

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 reportado 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.

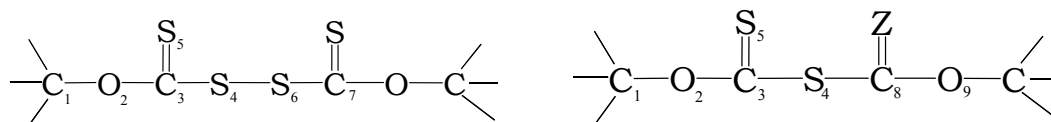


Figura 13.2. Identificación de los átomos en las diferentes moléculas

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.

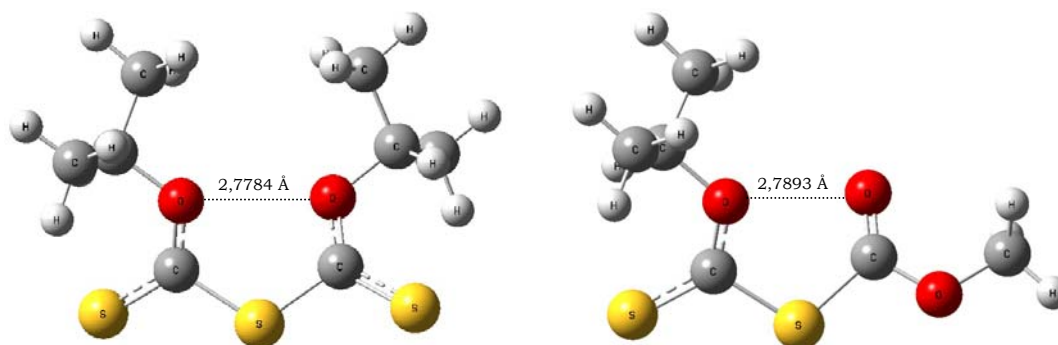


Figura 13.3. Conformaciones más estables de los compuestos $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*

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 C(1)-O(2)	1,4444	1,4755	1,4760	1,4747
r O(2)-C(3)	1,3237	1,3177	1,3202	1,3161
r C(3)-S(4)	1,7819	1,7864	1,7961	1,7928
r C(3)=S(5)	1,6467	1,6512	1,6515	1,6500
r S(4)-S(6)	2,1105	2,1105	-	-
r S(4)-C(8)	-	-	1,7961	1,8200
r C(8)-O(9)	-	-	1,3202	1,3453
τ [C(1)-O(2)-C(3)-S(4)]	179,3	177,2	174,5	178,3
τ [O(2)-C(3)-S(4)-S(6)]	-4,1	-2,2	-	-
τ [C(3)-S(4)-S(6)-C(7)]	83,8	-86,2	-	-
τ [O(2)-C(3)-S(4)-C(8)]	-	-	20,7	-24,8
τ [C(3)-S(4)-C(8)-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 C(1)-O(2)	1,478	1,484	1,483
r O(2)-C(3)	1,291	1,313	1,304
r C(3)-S(4)	1,758	1,773	1,764
r C(3)=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 $Fc =$ 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.

Publicaciones derivadas de este trabajo

1. Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova, Anthony J. Downs, **Yeny A. Tobón**, Helge Willner. "New Members of an Old Family: Isolation of IC(O)Cl and IC(O)Br and Evidence for the Formation of Weakly Bound Br...CO." *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.
2. **Yeny A. Tobón**, Laura I. Nieto, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova, Anthony J. Downs. "Matrix Photochemistry Reaction Channels of OCS with Cl₂, ICl and IBr. Isolation of syn-IC(O)SBr." *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 2674-2681.
3. **Yeny A. Tobón**, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova, Anthony J. Downs. "Formation of New Halogenothiocarbonylsulfenyl Halides, XC(S)SY, through Photochemical Matrix Reactions Starting from CS₂ and a Dihalogen Molecule XY (XY = Cl₂, Br₂, or BrCl)." *Inorg. Chem.*; **2007**, *46*, 4692-4703.
4. **Yeny A. Tobón**, Carlos O. Della Védova, Héctor E. Di Loreto, Rosana M. Romano. "Matrix isolation study of Ethyl Chloroformate, ClC(O)OCH₂CH₃." *J. Mol. Struct.* Disponible en red desde el 18 de septiembre de **2007**, en prensa.
5. **Yeny A. Tobón**, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova. "Vibrational, conformational and theoretical study of ClC(O)SSSC(O)Cl." *A ser enviado*.