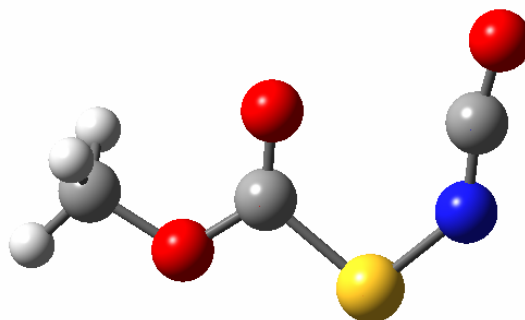


CAPÍTULO 2



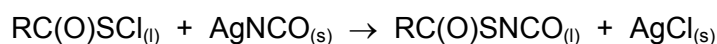
2.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos isocianato, $-N=C=O$ son compuestos de gran interés químico debido a que son precursores en la formación de polímeros de poliuretano, los cuales ofrecen muchas posibilidades para una variedad de aplicaciones tecnológicas.^[1] Las primeras moléculas del tipo RSNCO; con el grupo NCO unido directamente a un átomo de azufre divalente, son conocidas desde 1963, cuando Emeléus y Haas sintetizaron el CF_3SNCO ^[2] y $XC(O)SNCO$ ($X = F, Cl$).^[3]

La estabilidad conformacional de isocianatos simples es difícil de predecir ya que cambia con los diferentes estados de agregación de la sustancia debido al balance diferente de las fuerzas de interacción que operan en cada fase. Por ejemplo, el caso del $CH_3C(O)NCO$,^[4, 5] para el cual el conformero principal es diferente en fase gaseosa y líquida. Además cabe mencionar que la estabilidad conformacional en fase gaseosa de compuestos $XC(O)NCO$ ($X = F$,^[6, 7] Cl ,^[8-11] Br ,^[12] CH_3 ,^[4, 13] y CF_3 ^[14]) dependen del sustituyente en X. A la vez han sido reportadas algunas controversias entre datos experimentales y teóricos de las propiedades conformacionales de algunos compuestos isocianato simples, desafiando de este modo la confiabilidad de los cálculos químico-cuánticos.^[11, 15, 16] Sin embargo es todavía escasa la información acerca de la estructura molecular y propiedades conformacionales de moléculas RSNCO. La estructura molecular en fase gaseosa del $FC(O)SNCO$ ha sido estudiada usando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa.^[17] Para este compuesto fue reportado una estructura ligeramente no plana, con un ángulo de torsión, $\phi(CS-N=C)$ de $17(6)^\circ$ alrededor del enlace simple S-N. Recientemente, Maofa Ge y colaboradores^[18, 19] han reportado estudios por espectroscopia fotoelectrónica de diisocianatos, $S(NCO)_2$ y $OS(NCO)_2$, estos

estudios revelaron una estructura lineal del anión [SNCO]⁻, siendo a su vez el isómero más estable en el estado electrónico fundamental.^[20-22]

Desde el punto de vista de la síntesis química, se conoce que una ruta sintética promisorio para la preparación de derivados pseudohalogenados de compuestos sulfenilcarbonílicos consiste en una reacción de sustitución del tipo:^[23]



Sobre estos lineamientos de estudios previos, en este trabajo de tesis doctoral se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto, el isocianato de metoxicarbonilsulfenilo, CH₃OC(O)SNCO, para el cual los resultados experimentales fueron complementados con resultados de la química teórica.

2.2 METODOLOGÍA

2.2.1 Síntesis

El isocianato de plata y los cloruros de carbonilsulfenilos, XC(O)SCI (X = Cl, F) son precursores ideales para la preparación de especies monoméricas del tipo, XC(O)SNCO (X = Cl, F).^[23]

Como ya se mencionó el CH₃OC(O)SNCO, es una sustancia desconocida hasta el presente. Se realizaron varios intentos para esta reacción, variando condiciones de reacción; como tiempo, temperaturas y cantidades relativas de reactivos.

Utilizando la línea de vacío, se condensó 8 mmol de CH₃OC(O)SCI en un tubo conteniendo 10 mmol de AgNCO seco a -50 °C. Se utilizan cantidades equimolares de ambos reactivos, manteniendo un ligero exceso del reactivo sólido.¹ El tubo se cierra en vacío y se deja llegar lentamente a temperatura ambiente, dejándose reaccionar en esta última condición por 15 min, con agitación mecánica.

La mezcla de reacción así obtenida se separa por destilación trampa a trampa en la misma línea de vacío, con baños a: -30 °C, -60 °C y un tercero a -196

¹ Precaución: el contacto total de ambos reactivos debe ser realizado a -50 °C, si el contacto fuera a temperatura ambiente sucedería una reacción exotérmica violenta.

°C. Se hicieron destilaciones sucesivas hasta obtener el compuesto puro y este condensaba en la trampa a -30 °C.

El curso de la reacción y la pureza final fue seguida por espectroscopia IR y ¹H-RMN. No se encontraron evidencias de formación de especies diméricas o poliméricas como fue reportado para algunos derivados isocianato.^[2, 23, 24]

2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El compuesto en estudio, es un líquido incoloro con el olor característico de los compuestos sulfenilcarbonílicos. En estado líquido o gaseoso, el CH₃OC(O)SNCO es estable por muchas horas a temperatura ambiente. Cuando el compuesto está en estado sólido funde a - 57(2) °C. La presión de vapor es 2,3 mbar a 20 °C.

Asimismo, el análisis espectroscópico de este compuesto fue realizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y por espectroscopia UV-visible. El espectro ¹H-RMN muestra un singlete localizado a 3,48 ppm que corresponde al grupo CH₃O- de la molécula. Además el espectro de ¹³C-RMN muestra un cuarteto a 55,7 ppm [¹J(C,H) = 149,9 Hz] asignado al grupo CH₃ y dos singletes a 131,1 y 170,6 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos NCO y C=O, respectivamente. Estos valores están en congruencia con datos de RMN reportados para moléculas similares.^[25-27]

El espectro UV-Visible del CH₃OC(O)SNCO medido en fase gaseosa muestra dos bandas de absorción a $\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$ ($\sigma_{\max} = 1,34 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) asignado a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los cromóforos C=O y N=C=O.^[12] La segunda absorción menos intensa observada a $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$ ($\sigma_{\max} = 2,26 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) es asignada a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ relativa al cromóforo O-C(O)S- de la molécula en estudio.

2.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL

Muchas conformaciones son posibles para el CH₃OC(O)SNCO, dependiendo de la orientación alrededor de los enlaces simples, O-C, C-S y S-N. La estructura molecular y propiedades conformacionales para especies relacionadas, CH₃OC(O)SCI y FC(O)SNCO han sido estudiadas en fase gaseosa y sólida.^[17, 25] De acuerdo a estos antecedentes, se propone como punto de partida para los cálculos

químico-cuánticos una estructura con una orientación *syn*periplanar de la especie alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–N. Para un estudio detallado de la preferencia conformacional de la molécula, se obtuvieron curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples antes mencionados, utilizando la aproximación de los funcionales de la densidad al nivel B3LYP/6-31G*. Se calculó la energía electrónica de CH₃OC(O)SNCO resultante de optimizar los restantes parámetros geométricos para un ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ dado. La variación de este ángulo se produjo en pasos de 30 grados mientras el resto de ángulos diedros $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ se optimizaron para valores correspondientes a su forma *syn*. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ se muestra en la Figura 2.1. Asimismo en la misma figura se muestra las curvas de energía potencial correspondientes a la variación de los ángulos diedro $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ en pasos de 30 grados, optimizando todos los restantes parámetros geométricos, para valores del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$, $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ cercanos a cero (conformación *syn*).

Como era de esperar, el resto metoxicarbonilo, CH₃OC(O)–, presentó una orientación *syn* del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$, mientras que la forma *anti* es 6 kcal mol⁻¹ superior en energía. De la misma forma, dos estructuras corresponden a mínimos en la curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$,

la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y S–N, mientras que la forma *anti* se encuentra 1,9 kcal mol⁻¹ superior en energía. Igualmente, la curva de energía potencial resultante de la rotación del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ posee mínimos para dos formas planas; siendo la forma *syn* cerca de 1,8 kcal mol⁻¹ más estable que el conformero *anti*.

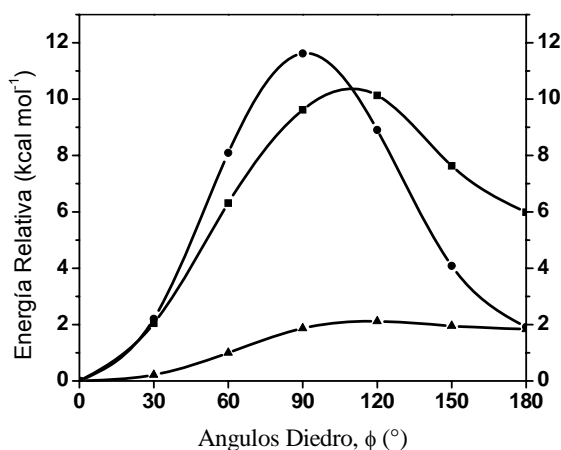


Figura 2.1 Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31G*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–), C–S (–●–) y S–N (–▲–) del CH₃OC(O)SNCO.

A partir de estas curvas se tiene que la molécula CH₃OC(O)SNCO puede presentar, al menos, 4 conformaciones con simetría molecular C_s, que corresponden a la combinación de los mínimos de energía de las 3 curvas (Figura 2.2). Estas conformaciones se denominan; de acuerdo a la orientación relativa de los enlaces O–C, C–S y S–N como: *syn-syn-syn* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = \phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = \phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 0^\circ$], *syn-syn-anti* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = \phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = 0^\circ$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 180^\circ$], *syn-anti-syn* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$, $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = 180^\circ$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 0^\circ$] y *syn-anti-anti* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$, $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = \phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 180^\circ$].

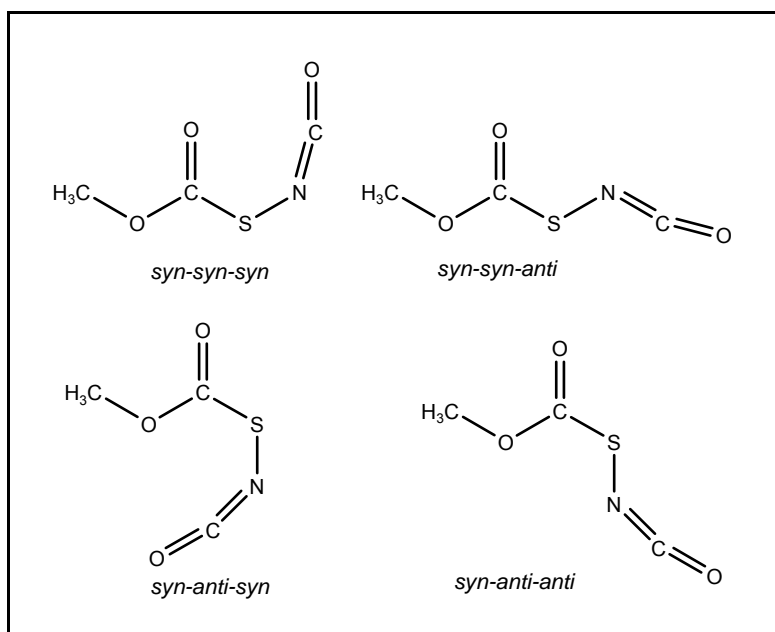


Figura 2.2 Representación esquemática de las posibles conformaciones del CH₃OC(O)SNCO, según los mínimos locales encontrados en las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–N

Además, se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración para cada una de las estructuras anteriores a niveles superiores de aproximaciones teóricas, las cuales incluyeron los métodos HF y B3LYP, con los conjuntos de funciones bases 6-31G*, 6-311++G**. Los valores de energía relativa (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, calculadas con diferentes métodos y niveles de aproximación teórica

Método		s-s-s ^b	s-s-a ^b	s-a-s ^b	s-a-a ^b
HF	6-31G*	0.00	2.15 ^a	1.86	3.01
	6-311++G**	0.00	1.64 ^a	1.61	2.57 ^a
B3LYP	6-31G*	0.00	1.75	1.80	2.68
	6-311++G**	0.00	1.10	1.33	2.02

^a presentan una frecuencia imaginaria, ^b s = *syn* y a = *anti*

Ambos métodos predicen una estructura con orientación *syn* alrededor de los 3 ángulos diedro, como el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$. La segunda conformación más estable es 1,10 kcal mol^{-1} (B3LYP/6-311++G**) superior en energía y corresponde al conformero con orientación *anti* del ángulo diedro, $\phi(\text{CS-N=C})$. Una tercera conformación llamada, *syn-anti-syn* (s-a-s), con una orientación *anti* de los enlaces C=O y S-N resultó ser también un mínimo en la hipersuperficie de potencial, ubicada 1,33 kcal mol^{-1} por encima del mínimo global.

En tanto que el método HF predice que la forma *anti* alrededor del enlace simple S-N corresponde a un estado de transición con una frecuencia de vibración imaginaria. Resultados similares fueron reportados para la molécula FSNCO a estos mismos niveles de aproximación.^[28] A la vez, se espera otro conformero estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, (ver Tabla 2.1) con

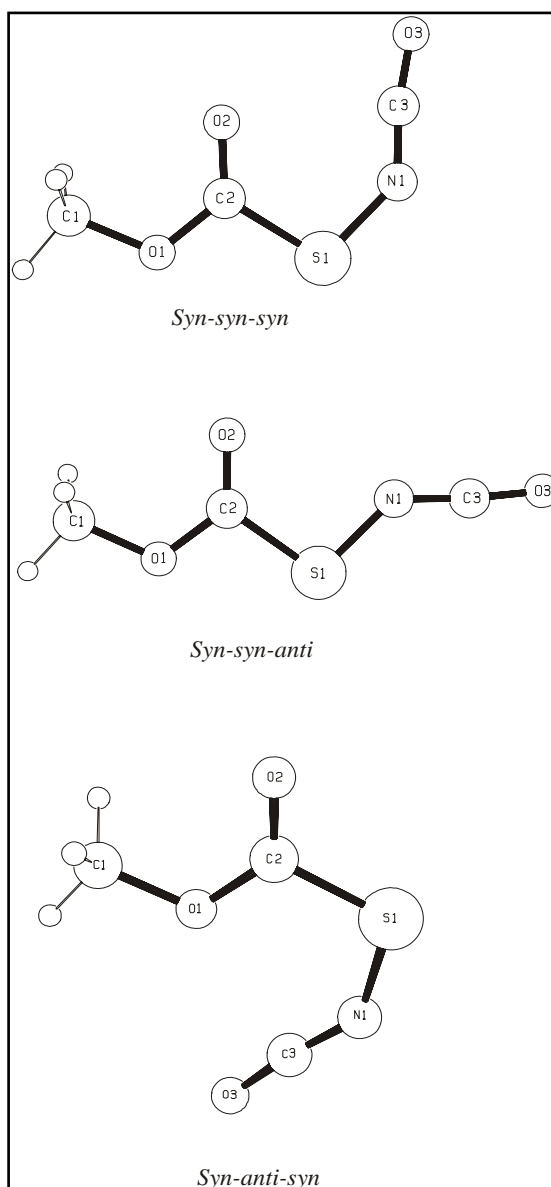


Figura 2.3 Modelos moleculares con numeración atómica para los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$

energía superior a 2 kcal mol⁻¹ con respecto al mínimo y se espera que esta conformación no sea claramente detectada en las condiciones empleadas en nuestros experimentos. Las estructuras optimizadas de las 3 conformaciones más estables se muestran en la Figura 2.3.

2.4.1 Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico

Con el fin de tener una idea cuantificada del aporte de las 3 conformaciones más estables a la estructura final del CH₃OC(O)SNCO, se realizó la determinación del equilibrio conformacional siguiendo la ecuación 15.1, mostrada y ejemplificada para esta molécula en la sección de Apéndices (Capítulo 15).

La determinación del equilibrio conformacional entre dos o más especies se lleva a cabo teniendo en cuenta el análisis termoquímico obtenido por medio del cálculo de frecuencias. Para el CH₃OC(O)SNCO se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *s-s-s*, *s-s-a* y *s-a-s*, ya que según los resultados teóricos las otras conformaciones no contribuirían significativamente al equilibrio conformacional a 25 °C. Para este cálculo se tomaron en cuenta los resultados obtenidos por el método B3LYP. En la Tabla 2.2 se muestra los valores calculados de energía libre de Gibbs (G°, Hartrees) y la energía libre relativa ΔG° (kcal mol⁻¹) utilizados para el cálculo teórico del equilibrio conformacional.

Tabla 2.2 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del CH₃OC(O)SNCO calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

Conformación	G° (Hartree)	ΔG° (kcal mol ⁻¹)
<i>syn-syn-syn</i>	-794,838860	0,00
<i>syn-anti-syn</i>	-794,837520	0,84
<i>syn-syn-anti</i>	-794,837425	0,90

Los valores de G° de la segunda y tercera conformación son inversos a los valores de E° mostrados en la Tabla 2.1. Así teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25 °C el 68,5 % de las moléculas de CH₃OC(O)SNCO presentarán una conformación *s-s-s*, 16,6 % una conformación *s-a-s* y 14,9 % una conformación *s-s-a*.

2.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

A fin de profundizar el estudio conformacional del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, se llevó a cabo un estudio detallado de su espectro vibracional. Se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sustancia en fase gaseosa. Asimismo se obtuvo el espectro Raman en estado líquido, (ver Figura 2.4).

Una asignación tentativa de las bandas observadas fue llevada a cabo por comparación con espectros de moléculas similares, XC(O)SNCO ($X = \text{Cl, F}$),^[28] $\text{CH}_3\text{OC(O)NCO}$ ^[12] y $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$.^[25] Además, se ha calculado la distribución de energía potencial (P.E.D.) bajo la aproximación armónica de cada modo normal vibracional, estos resultados se muestran en la Tabla 2. 3.

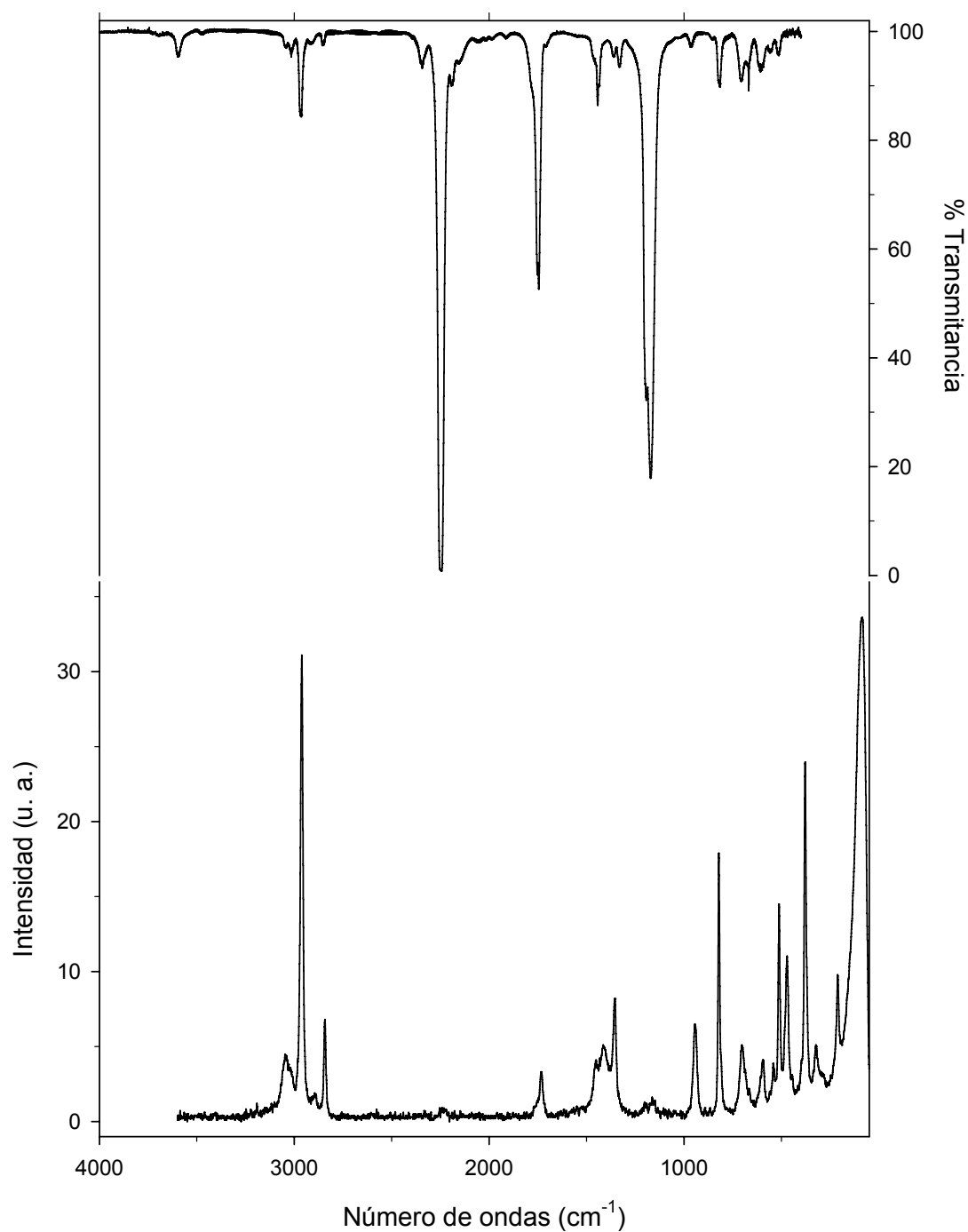


Figura 2.4 Espectros vibracionales del CH₃OC(O)SNCO. Trazo superior: espectro FTIR del gas, medido a una presión de 1.7 mbar, contenido en una celda de 10 cm de longitud (ventanas de Silicio de 0.5 mm de grosor) y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG, con 500 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

Tabla 2. 3 Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$

Experimental			Teórico ^c		Asignación/Descripción aproximada (P. E. D.) ^d / Simetría
Modo	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>syn-syn-syn</i>	<i>syn-syn-anti</i>	
	3598				$\nu_3 + \nu_7$
	3044				$\nu_3 + \nu_{12}$
ν_1	3016 vw	3046	3173 (1)	3171 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (98) /A'
ν_2	2857 vw	2842	3060 (2)	3058 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (98) /A'
	2345				$2 \times \nu_9$
ν_3	2248 vs	2243	2333 (100)	2349 (100)	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ (99) /A'
	2191				$\nu_8 + \nu_{11}$
	2158				$\nu_9 + \nu_{11}$
ν_4	1784	1734		1826 (21)	$\nu(\text{C=O})$ (99) /A'
	1750		1788 (16)		
ν_5	1443 vw	1450	1495 (1)	1496 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (86) + $\rho(\text{CH}_3)$ (11) /A'
ν_6	1368 vw		1468 (1)	1468 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (95) /A'
ν_7	1336 vw	1350	1417 (< 0.1)	1425 (< 0.1)	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ (88) + $\nu(\text{S-N})$ (13) /A'
ν_8	1195 sh	1193	1212 (19)	1210 (9)	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (22) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (62) /A'
ν_9	1171 vs	1148	1181 (48)	1169 (48)	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (54) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (17) + $\delta(\text{OC=OS})$ (24) /A'
ν_{10}		940	959 (< 0.1)	961 (< 0.1)	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$ (84) + $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (22) /A'
ν_{11}	822 w	821	826 (2)	825 (2)	$\nu(\text{C-S})$ (19) + $\delta(\text{OCO})$ (24) + $\delta(\text{COC})$ (19) /A'
ν_{12}	706 vw	701	677 (4)	673 (1)	$\nu(\text{S-N})$ (65) + $\delta(\text{OC=OS})$ (35) /A'
ν_{13}	615 vw	598	598 (2)	616 (2)	$\nu(\text{S-N})$ (26) + $\delta(\text{NCO})$ (55) /A'
ν_{14}	513 vw	511	506 (1)	499 (< 0.1)	$\nu(\text{C-S})$ (46) + $\delta(\text{O=CS})$ (21) + $\delta_{\text{s}}(\text{CSN})$ (24) /A'
ν_{15}		383	367 (1)	358 (1)	$\nu(\text{C-S})$ (26) + $\delta(\text{OCS})$ (21) + $\delta(\text{COC})$ (22) /A'
ν_{16}		321	311 (3)	272 (< 0.1)	$\delta_{\text{as}}(\text{COC})$ (28) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (40) + $\delta(\text{SNC})$ (13) + $\delta(\text{OC=OS})$ (19) /A'
ν_{17}		212	213 (< 0.1)	199 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{COC})$ (26) + $\delta_{\text{s}}(\text{SNC})$ (38) + $\delta(\text{O=CS})$ (36) /A'
ν_{18}			88 (< 0.1)	80 (< 0.1)	$\delta_{\text{s}}(\text{SNC})$ (69) + $\delta(\text{O=CS})$ (18) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (15) /A'
ν_{19}	2967 w	2962	3140 (1)	3137 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (100) /A''
ν_{20}	1436 vw	1410	1484 (1)	1484 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (93) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (7) /A''
ν_{21}			1167 (< 0.1)	1168 (< 0.1)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (91) + $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (8) /A''
ν_{22}	681 vvw		661 (1)	662 (1)	oop (C=O) (100) /A''
ν_{23}	556 vw	546	558 (2)	557 (2)	oop (NCO) (100) /A''
ν_{24}			145 (< 0.1)	139 (< 0.1)	$\rho_{\text{as}}(\text{OCH}_3)$ (17) + $\tau(\text{COC=O})$ (40) + $\tau(\text{O=CSN})$ (43) /A''
ν_{25}			109 (< 0.1)	107 (< 0.1)	$\tau(\text{COC=O})$ (20) + $\tau(\text{O=CSN})$ (65) /A''
ν_{26}			101 (< 0.1)	100 (< 0.1)	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (60) + $\tau(\text{O=CSN})$ (40) /A''
ν_{27}			29 (< 0.1)	24 (< 0.1)	$\tau(\text{SNCO})$ (100) /A''

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b líquido a temperatura ambiente; ^c en paréntesis la intensidad relativa de las bandas; ^d distribución de energía potencial expresada en porcentaje.

En la Tabla 2. 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de ondas para los modos normales de vibración calculados (B3LYP/6-311++G**) para las dos conformaciones más estables del CH₃OC(O)SNCO, *syn-syn-syn* y *syn-syn-anti* y la asignación de bandas propuesta. La simetría de la molécula es Cs para cualquiera de sus posibles formas planares. Así los $3N - 6 = 27$ modos normales de vibración corresponden a la representación irreducible $18A' + 9A''$ (18 modos conservan el plano de simetría y 9 modos no). Todas las vibraciones son infrarrojo y Raman activos.

La banda más intensa observada en el espectro IR en fase gaseosa fue asignada al modo de estiramiento antisimétrico del grupo N=C=O a 2248 cm^{-1} , la cual aparece como una señal muy débil en el espectro Raman. Por otro lado, su correspondiente modo simétrico conduce a una absorción bastante débil en IR a 1336 cm^{-1} , con su contraparte muy intensa en Raman a 1350 cm^{-1} , en concordancia con las características en el espectro vibracional de especies isocianato relacionadas.^[29, 30] El estiramiento C–S puede ser asignado con seguridad a una banda relativamente intensa en Raman a 511 cm^{-1} (513 cm^{-1} en el IR).

La apariencia general del espectro vibracional del CH₃OC(O)SNCO está dominado por la conformación mas estable *syn-syn-syn* de la molécula. En vista del rico comportamiento conformacional obtenido por cálculos químico-cuánticos se ha llevado a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para evaluar la presencia de más de una conformación a temperatura ambiente en fase gaseosa. Los cambios estructurales deberían afectar las constantes de fuerza específicas para cada conformación, haciendo de este modo posible su identificación en el espectro vibracional. Así es bien conocido que el modo normal de vibración $\nu(\text{C=O})$ de compuestos carbonílicos es muy sensible a las propiedades conformacionales.^[25, 31-33] Para isocianatos del tipo XC(O)NCO (X = F, Cl, CH₃O, CH₃CH₂O y CH₃S) fueron observadas 2 bandas en la región de estiramiento carbonílico con contornos rotacionales claramente definidos.^[12] La región de estiramiento carbonílico en el espectro IR del CH₃OC(O)SNCO en fase gaseosa es mostrada en detalle en la Figura 2.5, donde 2 absorciones son evidentes a 1750 y 1784 cm^{-1} . Más aún se observó un contorno rotacional bien definido de una de las bandas, permitiéndonos asignar esta banda a la forma mas estable de la molécula *syn-syn-syn* sin lugar a dudas. En efecto debido a la orientación casi paralela del oscilador del grupo carbonilo con respecto al eje principal de inercia B, se espera una banda del tipo B para el modo normal de vibración $\nu(\text{C=O})$ de la conformación *syn-syn-syn* de la

molécula en estudio, la cual puede ser claramente observada en la Figura 2.5, en la que además se muestra el eje principal de inercia A (los ejes A y B se encuentran en el plano molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano).

No obstante se observa la presencia de otra banda de menor intensidad a 1784 cm^{-1} . Una comparación con los números de ondas calculados permite la asignación de esta banda al modo de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la segunda conformación más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, *syn-syn-anti*. La diferencia del número de ondas calculado (B3LYP/6-311++G**) para este modo vibracional entre las dos conformaciones es -38 cm^{-1} , valor que está en concordancia con el valor experimental observado en el espectro IR en fase gaseosa de -34 cm^{-1} .

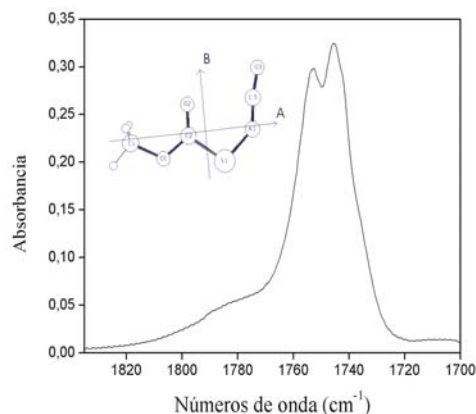


Figura 2.5 Región de estiramiento vibracional del C=O en el espectro IR, medido en fase gaseosa el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ (2 mbar). Se muestra los momentos principales de inercia (A y B) para la forma *syn-syn-syn* de la molécula

2.6 ESTUDIO ESTRUCTURAL

La determinación de la estructura cristalina del compuesto fue realizado por difracción de rayos X a bajas temperaturas. En la literatura no se encontraron reportes de estructuras cristalinas de moléculas conteniendo el resto $-\text{SNCO}$.

Usando la técnica de cristalización in-situ,^[34] un mono cristal apropiado de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ obtenido a 203 K fue medido por la técnica de difracción de rayos X. El isocianato de metoxycarbonilsulfenilo cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, con 6 moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ por la celda unidad, cuyos parámetros son: $a = 8.292(6)$, $b = 9.839(7)\text{ \AA}$, $c = 11.865(8)\text{ \AA}$, $\alpha = 67.290(2)^\circ$, $\beta = 71.5570(10)^\circ$, $\gamma = 83.4850(10)^\circ$. En el Capítulo 15 (Apéndice II) se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado, en el mismo Apéndice se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. La celda

unidad está formada por 3 moléculas de CH₃OC(O)SNCO cristalográficamente no equivalentes, esta unidad trimérica cíclica puede ser vista en la Figura 2.6 en la que sólo la conformación más estable, *syn-syn-syn* es observada en el monocristal a 203 K. En esta unidad trimérica cada molécula interactúa con la otra vía el átomo de oxígeno (sp³) del resto metoxilo, unido al azufre por una distancia de no enlace O...S de 3.287 Å (valor promedio).

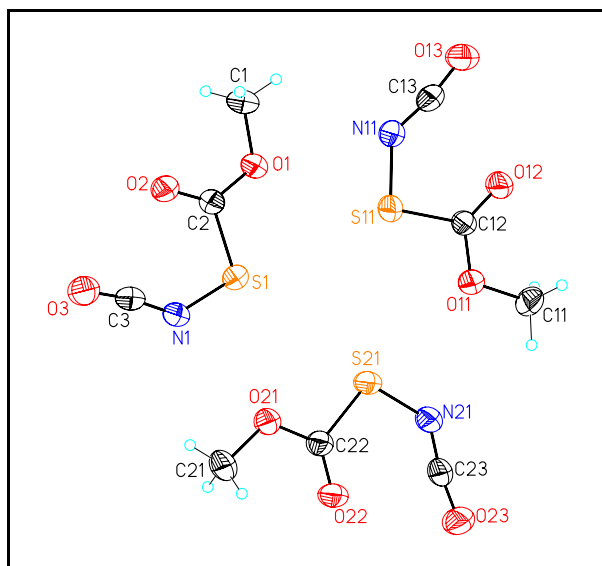


Figura 2.6 Ilustración de las 3 moléculas cristalográficamente no equivalentes de CH₃OC(O)SNCO medido a 203 K

Las capas moleculares que forman el empaquetamiento cristalino de la molécula están formadas por arreglos de unidades triméricas en las que cada molécula interactúa con otras tres a través de interacciones cortas entre el grupo metilo y los átomos de oxígeno de los grupos N=C=O y C=O. De este modo, el empaquetamiento cristalino de la molécula consiste en capas alternadas compuestas por moléculas planares orientadas casi paralelamente al plano cristalográfico *bc* como se muestra en la Figura 2.7.

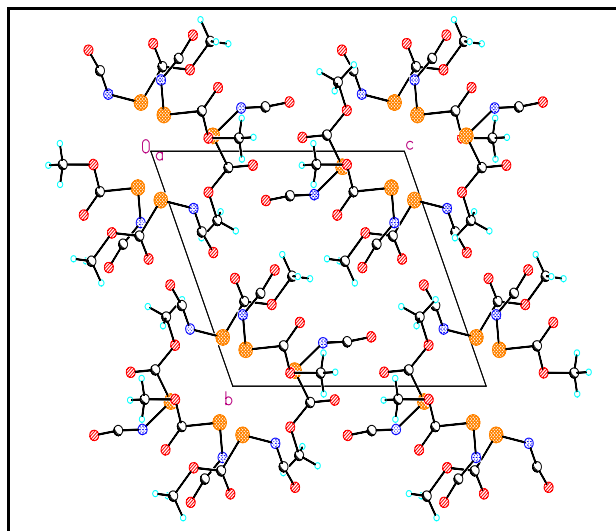


Figura 2.7 Moléculas planares de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ orientadas casi paralelamente al plano cristalográfico bc

Las interacciones electrostáticas intermoleculares entre los grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ también juegan un rol muy importante en la formación de capas siendo la distancia promedio de no enlace entre los átomos de oxígeno y carbono del grupo NCO igual a 3.119 Å. Las capas que forman el empaquetamiento cristalino de la molécula están separados por dos distancias diferentes, una de las interacciones intermoleculares, $\text{C}=\text{O}\cdots\text{CH}_3$ tiene una distancia de 2.696 Å mientras que la otra interacción $\text{O}=\text{C}\cdots\text{O}=\text{C}=\text{N}$ resulta en una distancia de no enlace de 3.217 Å, cercana a la suma de la distancia de van der Waals para el átomo de oxígeno y carbono (3.22 Å). En la Figura 2.8 se muestra como se alternan estas capas en el cristal de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$.

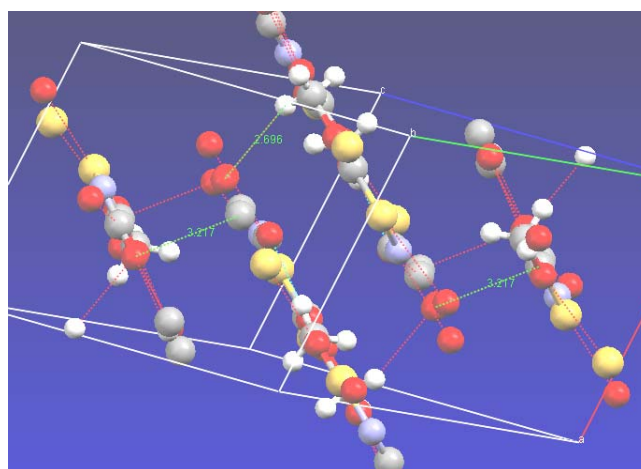


Figura 2.8 Una vista de las capas alternadas que conforman el empaquetamiento cristalino del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$

Los parámetros geométricos derivados del refinamiento de la estructura del CH₃OC(O)SNCO se encuentran en la Tabla 2.4, estos parámetros son comparados con los derivados de difracción de rayos X en fase gaseosa para la molécula FC(O)SNCO.^[17] A pesar de las diferencias en temperatura y técnicas utilizadas en estos estudios, los parámetros geométricos del resto -C(O)SNCO son muy parecidos para ambos compuestos, siendo las principales desviaciones las observadas para los valores de ángulos de enlace del O=C-S y N=C=O. Los parámetros geométricos calculados a los niveles B3LYP/6-311++G** y MP2/6-31G* reproducen satisfactoriamente, en general, las dimensiones moleculares del sólido cristalino.

En este análisis de parámetros geométricos se puso mayor énfasis en el resto isocianato de metoxycarbonilsulfenilo [-C(O)SNCO] el cual exhibe los siguientes parámetros estructurales: las distancias de enlace de los enlaces simples C-S, S-N y N=C son 1.771(2), 1.665(2) y 1.195(3) Å, respectivamente. Los ángulos de enlace del O=C-S, C-S-N y S-N=C son 124.15 (15)°, 100.5 (9)° y 132.50 (15)°, respectivamente.

Tabla 2.4 Parámetros geométricos seleccionados, experimentales y calculados para el conformero más estable del CH₃OC(O)SNCO, *syn-syn-syn* comparado con valores experimentales reportados para el FC(O)SNCO

Parámetros ^a	rayos X ^b	B3LYP	MP2	FC(O)SNCO ^[20]
		6-311++G**	6-31G*	
S-N	1,665 (2)	1,683	1,686	1,669 (3)
S-C2	1,771 (2)	1,803	1,783	1,748 (5)
N=C	1,195 (3)	1,214	1,232	1,208 (8)
O2=C2	1,196 (2)	1,200	1,215	1,187 (5)
C3=O3	1,165 (2)	1,166	1,184	1,167 (5)
C2-S-N	100,5 (9)	101,0	100,4	101,6 (20)
S-N=C	132,50 (15)	136,9	132,9	127,8 (14)
O2=C2-S	124,15 (15)	124,7	125,3	129,5(8)
N=C=O	171,1 (2)	171,2	169,5	165,9 (32)
φ(CS-N=C)	- 2,4 (2)	0,0	0,0	17(6)
φ(C=O-SN)	1,6 (2)	0,0	0,0	0,0 (no refinado)
φ(SN-C=O)	180,00 (10)	180,0	180,0	---

2.7 CONCLUSIONES

La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico-cuánticos permitió estudiar detalladamente las propiedades vibroconformacionales y estructurales del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. De acuerdo al análisis de difracción de rayos X, la estructura planar *syn-syn-syn* está presente en el monocristal del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ a 203 K.

El análisis del espectro vibracional [IR (gas) y Raman (líquido)] del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ coincide con la presencia del conformero *syn-syn-syn* como la forma preferida de la molécula a temperatura ambiente. La contribución de una segunda conformación es evidenciada por el espectro IR gaseoso, donde dos bandas se encuentran claramente definidas en la región de estiramiento carbonílico. La banda débil a 1784 cm^{-1} fue asignada a la segunda conformación más estable, la *syn-syn-anti*.

La existencia de un plano molecular para esta especie puede ser explicada por conjugación del sistema π entre el $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vía los pares libres del átomo de azufre. Sin embargo como fue mencionado para el compuesto análogo, el $\text{FC}(\text{O})\text{SNCO}$,^[17] debería esperarse que esta estructura sea desestabilizada por interacciones estéricas entre los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, que presentan una distancia de contacto interatómico $\text{O}_2\cdots\text{O}_3$ de 2.59 \AA , que es menor comparada con la correspondiente suma de las distancias de van der Waals de 3.22 \AA .^[35] Así esta interacción estérica entre el grupo $\text{C}=\text{O}$ y el grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ en la conformación *syn-syn-syn* del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ debería conducir a un incremento en el ángulo de enlace $\text{C}-\text{S}-\text{N}$ [$100.5(9)^\circ$ (rayos X), 101.0° (B3LYP/6-311++G**)]. Este incremento comienza a ser evidente cuando el valor de este ángulo de enlace es comparado con el valor calculado (B3LYP/6-311++G**) para el conformero *syn-syn-anti* de la molécula para el cual esa repulsión estérica no se da, de hecho el valor es menor ($\text{C}-\text{S}-\text{N} = 97.4^\circ$).

Los resultados teóricos de parámetros geométricos reproducen acertadamente los resultados experimentales provenientes del análisis de difracción de rayos X.

2.8 REFERENCIAS

- [1] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Isocyanates*, First Edition ed., Wiley, London, **1997**.
- [2] H. J. Emeléus, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272–1275.
- [3] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [4] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, J. F. Sullivan, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, 24, 259-273.
- [5] X.-Q. Zeng, L. Yao, M.-F. Ge, D.-X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 92-99.
- [6] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, H. Phan, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 221-232.
- [7] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1993**, 291, 197-209.
- [8] J. F. Sullivan, J. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 51-60.
- [9] J. F. Sullivan, J. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, 11, 459-468.
- [10] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, *J. Raman Spectrosc.* **1990**, 21, 283-290.
- [11] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1989**, 200, 277-288.
- [12] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 307-316.
- [13] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, 359-366.
- [14] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 55-75.
- [15] V. Jonas, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 177, 175-183.
- [16] H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, 258, 197-198.
- [17] K. I. Gobbato, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 266, 527-532.
- [18] W. Wang, M. Ge, L. Yao, X. Zeng, Z. Sun, D. Wang, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1382 – 1387.
- [19] W. Wang, L. Yao, X. Zeng, M. Ge, Z. Sun, D. Wang, Y. Ding, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 234303-234306.
- [20] I. R. Wilson, G. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4515-4517.
- [21] D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11523-11528.
- [22] S. Dua, M. J. Maclean, M. Fitzgerald, A. M. McAnoy, J. H. Bowie, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4930-4936.

- [23] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2718-2727.
- [24] F. Paul, S. Moulin, O. Piechaczyk, P. LeFloch, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7294-7304.
- [25] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [26] W. Gombler, *Spectrochim. Acta* **1981**, *37A*, 57-61.
- [27] C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta* **1992**, *48A*, 1179-1185.
- [28] S. E. Ulic, A. Hermann, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 233-242.
- [29] R. M. S. Álvarez, E. H. Cutín, H.-G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1994**, *323*, 29-38.
- [30] W. J. Balfour, S. G. Fougère, D. Klapstein, W. M. Nau, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1627-1631.
- [31] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 787-798.
- [32] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. Boese, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 699-706.
- [33] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [34] R. Boese, M. Nussbaumer, in *Organic Crystal Chem., Vol. 7* (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, pp. 20-37.
- [35] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.