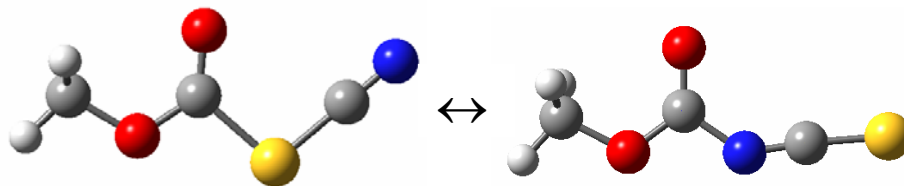


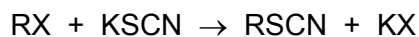
### CAPÍTULO 3



#### 3.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente la química de los tiocyanatos e isotiocyanatos<sup>[1-3]</sup> ha recibido mucha atención debido a su gran potencial en biomedicina y a la importancia que estos presentan como compuestos precursores en la industria.<sup>[4-7]</sup>

Muchos métodos han sido reportados para la síntesis de tiocyanatos orgánicos, la mayoría de ellos envuelve una sustitución con ácido tiocianico o su respectiva sal. Es así que los tiocyanatos de sodio, potasio o amonio reaccionan con haluros orgánicos para dar un tiocyanato orgánico, del tipo RSCN:<sup>[8-11]</sup>



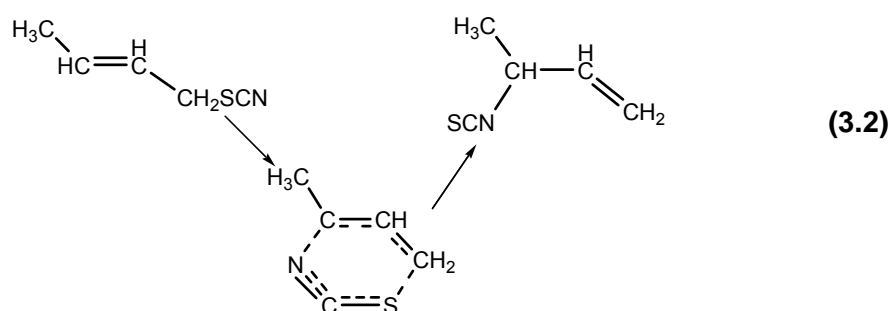
Una de las reacciones más extendidas de los tiocyanatos es la reacción que envuelve la fisión del enlace R-S, reacción conocida como isomerización térmica de tiocyanatos a isotiocyanatos.<sup>[12]</sup>

La isomerización de tiocyanatos (-SCN) de alquilo a isotiocyanatos (-NCS); ecuación (3.1), es conocida desde 1873, cuando Gehrlich<sup>[13]</sup> y Billeter<sup>[14]</sup> observaron independientemente la isomerización de tiocyanatos de alquilo. Estos autores observaron este hecho experimental durante una destilación.

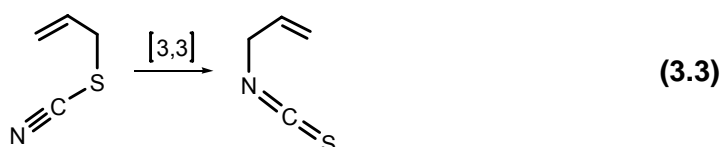


Recientemente han sido reportados reacciones de isomerización térmica de muchos otros tiocyanatos, con restos R saturados o insaturados. La catálisis de la isomerización por sales metálicas, tales como el  $CdI_2$  y el  $ZnCl_2$  y por ácidos fuertes ha sido también observada.<sup>[15, 16]</sup> El mecanismo de la isomerización fue primero

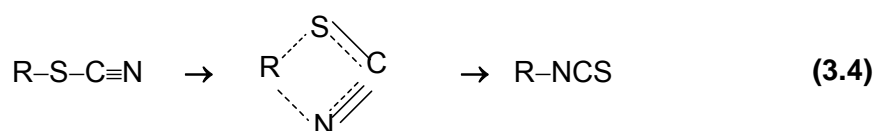
discutido por Billeter,<sup>[17]</sup> quien sugirió un proceso intramolecular cíclico, para tiocianatos alicíclicos. La evidencia que soportó esta afirmación fue provista por la observación de Mumm y Richter's, de que el tiocianato de butileno isomeriza al  $\alpha$ -metil alil isotiocianato<sup>[18]</sup> y no así al butil correspondiente (ecuación 3.2).



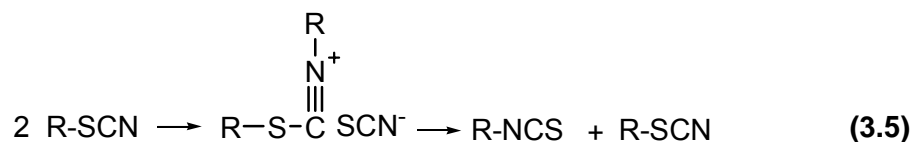
Esta isomerización bastante conocida de un tiocianato de alilo a su correspondiente isotiocianato, actualmente es interpretada como un re-arreglo sigmatrópico [3,3], la formación del grupo funcional con mayor estabilidad es la fuerza impulsora para esta reacción irreversible (ecuación 3.3).<sup>[19]</sup>



Adicionalmente a la ruta intramolecular mostrada en 3.2, para el re-arreglo que envuelve un cambio alílico; hay otras rutas con suficiente probabilidad *a priori* que garantizan su consideración. Una de esas rutas es un análogo del re-arreglo Chapman de imino ésteres, el cual también mostró ser un proceso intramolecular.<sup>[20]</sup> Este método envuelve un estado de transición de 4 miembros y excluiría un cambio alílico (ecuación 3.4).

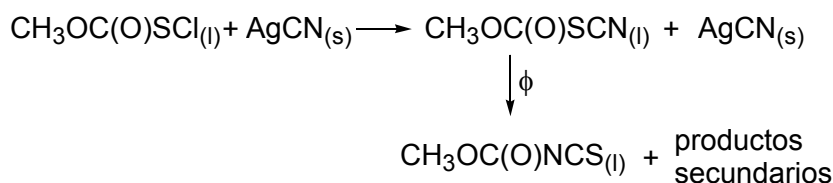


Otra ruta aceptable envuelve un desplazamiento bimolecular; el cual puede ser  $\text{S}_{\text{N}}2$  o  $\text{S}_{\text{N}}2'$ ; por el nitrógeno de una molécula en el carbono  $\alpha$  de otro, seguido por un segundo desplazamiento del ion tiocianato producido primero (ecuación 3.5).



Como se mostró previamente la reacción de isomerización de tiocyanatos a isotiocyanatos ha sido ampliamente estudiada por muchos autores. Sin embargo, se ha prestado menos atención al estudio vibroconformacional de estos isómeros. La síntesis del  $CH_3OC(O)NCS$  ha sido previamente reportada por reacción del  $ClC(O)NCS$  con  $CH_3OH$  y los estudios realizados para el mismo son relativos a la existencia de isomerismo rotacional, a través de la rotación alrededor del enlace  $(O)C-N$ .<sup>[21]</sup>

En este trabajo de tesis doctoral se planteó la siguiente reacción de sustitución para obtener el  $CH_3OC(O)SCN$ , de acuerdo al método seguido por Haas y Reinke,<sup>[22]</sup> seguido por una reacción de isomerización térmica para obtener su isómero correspondiente,  $CH_3OC(O)NCS$ .



En este capítulo se presenta una técnica sintética que apunta a la obtención exclusiva de uno de los isómeros,  $CH_3OC(O)SCN$ . Además se estudiarán las propiedades vibracionales, estructurales y conformacionales que presentan cada uno de los isómeros, en comparación con resultados provenientes de la química teórica.

## 3.2 METODOLOGÍA

### 3.2.1 Síntesis y purificación del $CH_3OC(O)SCN$

Siguiendo el esquema de síntesis mostrado en el párrafo anterior y optimizando condiciones tales como temperatura y tiempo de reacción se obtuvo exclusivamente, con un rendimiento del 95% el isómero tiocianato de metoxycarbonilo,  $CH_3OC(O)SCN$ . Seguidamente se describe el método de síntesis optimizado:

- Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar 5,86 mmol de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$  dentro de un tubo de vidrio de aproximadamente 6 mm de diámetro externo conteniendo 7 mmol de  $\text{AgCN}$  (previamente secado por 6 horas entre 70 y 75 °C), posteriormente cerrado a la llama y en vacío.
- La mezcla de reacción se colocó en un baño de alcohol a una temperatura de -10 °C y se dejó alcanzar temperatura ambiente, con un tiempo total de reacción de 24 horas. El curso de esta reacción fue seguido por espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier, (FTIR).
- Después de transcurrido este tiempo, los productos de reacción se separaron por destilación fraccionada mediante el método “trampa a trampa”, pasando la mezcla a través de baños (nitrógeno líquido/etanol) a -15, -45 y -196 °C. El compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  puro fue obtenido en la trampa a -15 °C.
- El compuesto puro fue almacenado en nitrógeno líquido en un tubo de vidrio, cerrado al vacío mediante la técnica de “fusión del vidrio a la llama”.

### 3.2.2 Reacción de isomerización de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ a $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$

Esta reacción fue realizada de la siguiente forma:

- Se colocó 1,5 g de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  en un tubo en condiciones de vacío. Se partió del compuesto puro obtenido previamente, se calentó en baño de agua a una temperatura constante de 50 °C y se fue haciendo el seguimiento de la reacción hora tras hora por espectroscopia IR en fase gaseosa.
- La reacción fue completada en 4 horas, esta afirmación se basa en el hecho de que, después de ese tiempo ya no se observaron señales características del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ , en cambio se vio todas las señales características del  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  junto con  $\text{OCS}$  y otros compuestos de descomposición. También se observó que el líquido inicial incoloro tomó un color naranja intenso, que se presume es debido a compuestos de descomposición pesados, que no pudieron ser identificados. El rendimiento de esta reacción es de aproximadamente entre un 70 a 80 % en base a la cantidad inicial de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  de la cual se partió.

### 3.2.3 Purificación del $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$

La mezcla de reacción obtenida después de la isomerización se destiló trampa a trampa en la línea de vacío sucesivas veces hasta obtener el compuesto

puro. Se usaron trampas a  $-30$ ,  $-60$  y  $-196$  °C, el compuesto fue retenido en la trampa a  $-30$  °C. Este compuesto tiene una presión de vapor mayor a la de su isómero  $CH_3OC(O)SCN$ . El compuesto así obtenido es muy sensible al aire y a la temperatura, este fue almacenado en nitrógeno líquido en un tubo de 3 mm de diámetro que fue cerrado al vacío por fusión del vidrio a la llama.

### 3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Los dos compuestos obtenidos,  $CH_3OC(O)SCN$  y  $CH_3OC(O)NCS$  son líquidos incoloros a temperatura ambiente. El  $CH_3OC(O)NCS$  a 20 °C tiene una presión de vapor mayor que la del  $CH_3OC(O)SCN$ , 1,8 y 0,5 mbar, respectivamente. El isómero tiocianato es más estable a temperatura ambiente en fase líquida que su forma isotiocianato.<sup>[21]</sup>

#### 3.3.1 Espectroscopía UV-visible

El espectro ultravioleta del  $CH_3OC(O)NCS$  medido en fase gaseosa muestra una absorción máxima a  $\lambda_{max} = 256$  nm ( $\sigma_{max} = 1.46 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>) asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo C=S. Por otro lado, el  $CH_3OC(O)SCN$  no presentó absorción en el espectro UV, como tempranamente había sido reportado para compuestos tiocianatos.<sup>[23]</sup>

#### 3.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Está demostrado que una distinción de una mezcla de isómeros de alquilo  $-SCN$  y  $-NCS$  puede ser estudiada por espectroscopia de RMN debido al diferente desplazamiento químico de los protones adyacentes a los grupos  $-SCN$  y  $-NCS$ .<sup>[24]</sup>

Así el espectro de protón del  $CH_3OC(O)SCN$  muestra un singlete ubicado a 4,04 ppm correspondiente al grupo  $CH_3O-$ , en tanto que para el  $CH_3OC(O)NCS$  la señal del grupo  $CH_3O-$  esta ubicada a 3,81 ppm. Para estos mismos compuestos fueron reportados desplazamientos químicos correspondientes al grupo metoxi a 4,18 y 3,73 ppm, respectivamente.<sup>[25]</sup>

El espectro de  $^{13}C$ -RMN para el  $CH_3OC(O)SCN$  muestra 3 señales a  $\delta = 57,7$ ; 105,2 y 159,9 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos  $CH_3O-$ ,  $C\equiv N$  y  $C=O$ , respectivamente. En tanto que para el isómero correspondiente,  $CH_3OC(O)NCS$  las señales de desplazamiento químico aparecen a

55,8; 160,3 y 165,7 ppm correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3\text{O}-$ ,  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{S}$ , respectivamente. Estos valores son congruentes con datos de RMN reportados para compuestos similares.<sup>[26, 27]</sup>

### 3.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL

La estabilidad conformacional de moléculas organoisotiocianatos y organotiocianatos ha sido dificultosa de predecir ya que la preferencia conformacional puede cambiar de un estado físico a otro.<sup>[28, 29]</sup>

Estudios previos de estabilidad conformacional realizados en derivados acetilisotiocianatos del tipo  $\text{XC}(\text{O})\text{NCS}$  revelan que estos compuestos pueden estar presentes a temperatura ambiente en dos conformaciones, *syn* y *anti* alrededor del enlace simple  $(\text{O})\text{C}-\text{N}$ . Este es el caso del  $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$  en el que la forma *syn* es la más estable, sin descartar a la forma *anti* que también se encuentra presente a temperatura ambiente. En cambio para compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{NCS}$  con ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) la conformación *anti* fue la favorecida a temperatura ambiente con su contraparte *syn* que también se encuentra presente.<sup>[21]</sup>

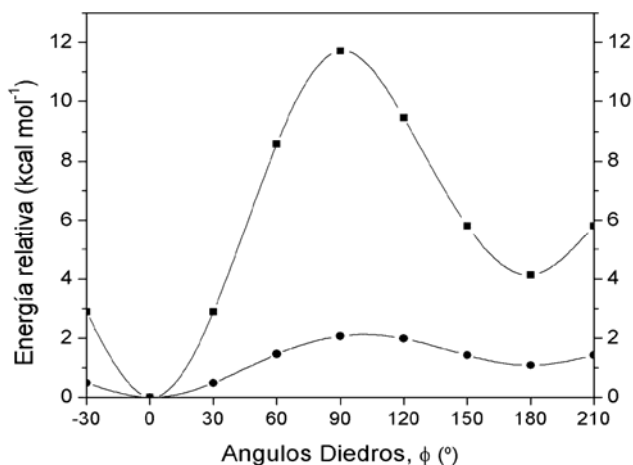
Para compuestos del tipo  $\text{RC}(\text{O})\text{NCS}$  y  $\text{RC}(\text{O})\text{SCN}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}-, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ) existe una posibilidad adicional de isomerismo rotacional alrededor del enlace simple  $\text{RO}-\text{C}$ , permitiendo una orientación *syn* o *anti* alrededor de este. Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para el resto  $\text{RO}-\text{C}(\text{O})$ <sup>[30-36]</sup> en la que la orientación *syn* del ángulo diedro  $\phi(\text{RO}-\text{C}(\text{O}))$  es la preferida, se realizó un estudio más detallado para la rotación alrededor de los enlaces simples de los dos isómeros estudiados en este acápite.

A fin de confirmar la existencia de este comportamiento conformacional extendido, se obtuvieron curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples  $\text{CO}-\text{C}(\text{O})$  de ambos compuestos,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ . También se obtuvieron las correspondientes curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces  $\text{C}-\text{S}$  y  $\text{C}-\text{N}$  para los derivados tio- e isotiocianatos respectivamente. Se realizaron optimizaciones de geometría molecular a medida que el ángulo diedro en estudio se varió en pasos de  $30^\circ$  (los restantes ángulos diedros se fijaron a una conformación *syn*). Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-31G\*, las curvas de energía potencial obtenidas en función de la variación de los respectivos ángulos diedros se muestran en la Figura 3.1 para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  y Figura 3.2 para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ .

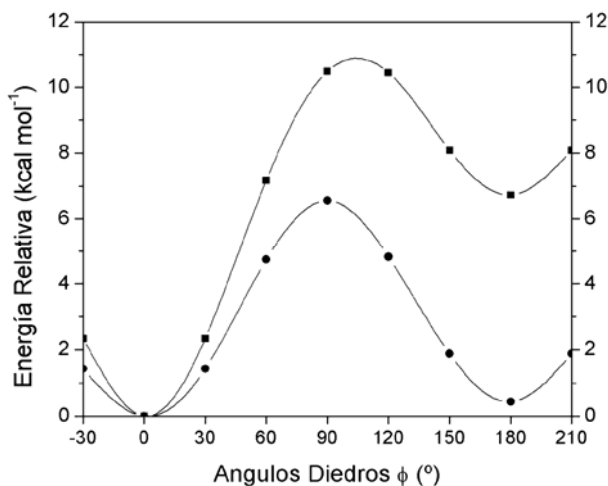
Del análisis de estas curvas se desprende que la conformación más estable alrededor del enlace simple O–C, para ambos compuestos es la forma *syn*, mientras que la forma *anti* es ca. 4 y 6,5 kcal mol<sup>-1</sup> superior en energía para el CH<sub>3</sub>OC(O)SCN y CH<sub>3</sub>OC(O)NCS, respectivamente.

Para el isómero CH<sub>3</sub>OC(O)NCS, la rotación alrededor del enlace simple C–N resulta en dos estructuras que corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y N=C, mientras que la forma *anti* se encuentra 1,1 kcal mol<sup>-1</sup> superior en energía. En tanto que para el CH<sub>3</sub>OC(O)SCN, dos estructuras corresponden a mínimos en la curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro  $\phi(O=C-S-C)$ , la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y S–C, mientras que la forma *anti* se encuentra solamente 0,4 kcal mol<sup>-1</sup> superior en energía.

A partir de estas curvas se tiene que los isómeros CH<sub>3</sub>OC(O)NCS y CH<sub>3</sub>OC(O)SCN pueden presentar, al menos, 2 conformaciones con simetría molecular C<sub>s</sub>, que corresponderían a la combinación de los mínimos de energía de las 2 curvas, para cada compuesto respectivamente (Figura 3.1 y Figura 3.2). Estas conformaciones se denominan, de acuerdo a la



**Figura 3.1** Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31+G\*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–) y C–N (–●–) del CH<sub>3</sub>OC(O)NCS



**Figura 3.2** Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31+G\*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–) y C–S (–●–) del CH<sub>3</sub>OC(O)SCN

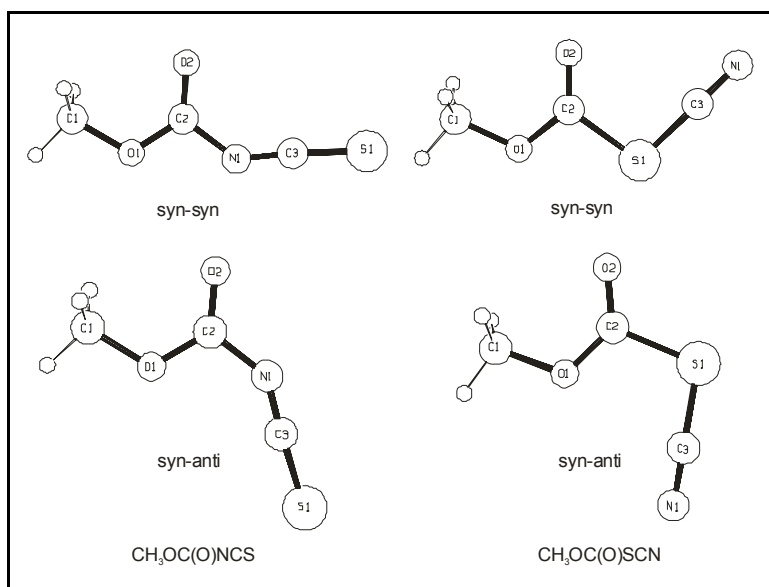
orientación relativa de los enlaces O–C y C–S para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  y O–C y C–N para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  como *syn-syn* y *syn-anti*, respectivamente.

Con el fin de adquirir mayor información acerca de la estabilidad relativa de estos confórmeros, se realizaron cálculos químico-cuánticos complementarios utilizando el mismo funcional de la densidad con un conjunto de funciones base más ampliada. Los valores de energía relativa (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Energías relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) de las conformaciones más estables de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ , calculadas con el nivel de aproximación teórica B3LYP/6-311++G\*\*.

B3LYP/6-311++G**	<i>syn-syn</i>	<i>syn-anti</i>	<i>anti-syn</i>
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$	0,00	0,30	6,83
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$	0,00	1,11	4,11

Los resultados de la Tabla 3.1 confirman que los 2 isómeros,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  pueden estar presentes en dos conformaciones a temperatura ambiente, la *syn-syn* y la *syn-anti*. Las estructuras optimizadas de las dos conformaciones más estables para cada uno de los isómeros se muestran en la Figura 3.3.



**Figura 3.3** Modelos moleculares calculados (B3LYP/6-311++G\*\*) para los confórmeros más estables del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  (izquierda) y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  (derecha)

Además se realizó la determinación cuantitativa del equilibrio conformacional con los resultados provenientes del cálculo teórico. Para ello se calculó la



concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *syn-syn* y *syn-anti* para ambas formas, utilizando la ecuación de Boltzman (ecuación 15.1, Capítulo 15). Se determinó además que a temperatura ambiente un valor de  $\Delta G^\circ$  mayor a 2 kcal mol<sup>-1</sup> resulta en una contribución menor al 1% de las formas menos estables. Debido a la sensibilidad de las técnicas utilizadas, puede tomarse este valor como límite inferior para el análisis conformacional experimental.

En la Tabla 3.2 se muestra los datos de energía libre de Gibbs de punto cero (Hartrees) y la energía libre de Gibbs relativa  $\Delta G^\circ$  (kcal mol<sup>-1</sup>), utilizado para el cálculo teórico del equilibrio conformacional.

**Tabla 3.2** Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del CH<sub>3</sub>OC(O)SCN y CH<sub>3</sub>OC(O)NCS calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G\*\*

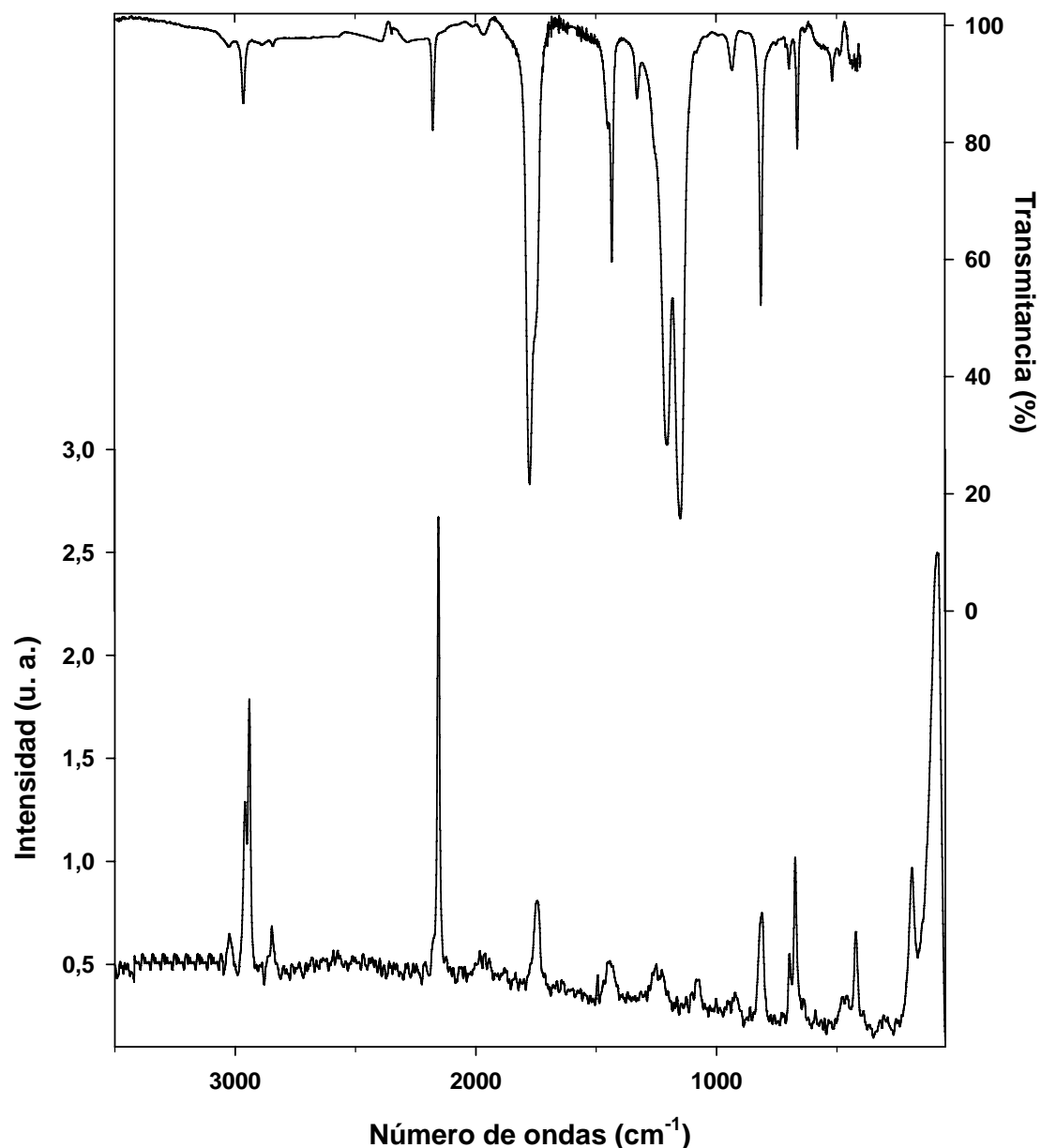
Compuesto	Conformación	G <sup>o</sup> (Hartree)	$\Delta G^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OC(O)SCN	<i>syn-syn</i>	-719,580650	0,00
	<i>syn-anti</i>	-719,580163	0,31
CH <sub>3</sub> OC(O)NCS	<i>syn-syn</i>	-717,107323	0,00
	<i>syn-anti</i>	-717,106534	0,50

De este modo, teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25 °C el 62,6% y 69,8% de las moléculas de CH<sub>3</sub>OC(O)SCN y CH<sub>3</sub>OC(O)NCS, respectivamente adoptarán la conformación *syn-syn* más estable.

### 3.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

Para profundizar el análisis conformacional de los compuestos bajo estudio CH<sub>3</sub>OC(O)SCN y CH<sub>3</sub>OC(O)NCS, se llevó a cabo un estudio detallado de sus respectivos espectros vibracionales. Dicho análisis se realizó por comparación de estudios reportados de análisis vibracional de una serie de compuestos tiocianatos e isotiocianatos y comparación de resultados experimentales con datos provenientes de los cálculos químico-cuánticos.<sup>[37]</sup>

Así, se midió el espectro infrarrojo del CH<sub>3</sub>OC(O)SCN en fase líquida en el rango de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> y el espectro Raman del mismo también en fase líquida, ambos se muestran en la Figura 3. 4.



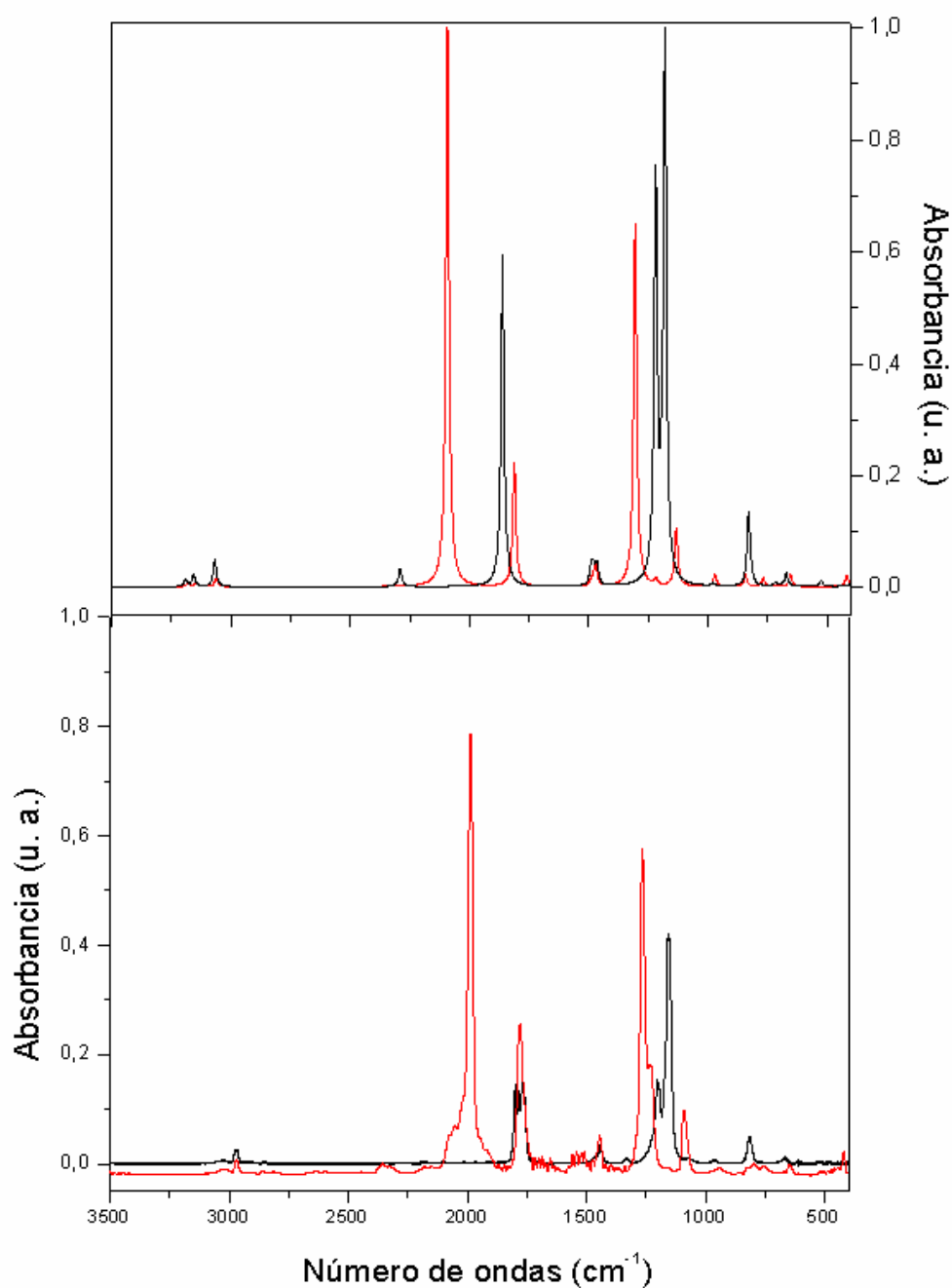
**Figura 3. 4** Espectros vibracionales del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ . Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido entre celdas de KBr y  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 514,5 nm de un láser de Ar, con 100 mW de potencia y  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolución

Los espectros de la Figura 3. 4 para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  muestran absorciones características de los grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SCN}$  y  $\text{C}=\text{O}$  a 2964, 2176 y  $1794/1770\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, siendo además la absorción del grupo  $\text{SCN}$  observada en el espectro Raman como la señal más intensa a  $2177\text{ cm}^{-1}$ .

En tanto que el espectro IR del  $CH_3OC(O)NCS$  fue medido en fase gaseosa, el espectro Raman del líquido no pudo ser obtenido, ya que la muestra descompone durante la realización de la medida. Estos compuestos son sensibles y pueden sufrir reacciones de foto descomposición.<sup>[21]</sup> Asimismo se midió el espectro infrarrojo del  $CH_3OC(O)SCN$  en fase gaseosa con el fin de comparar los resultados experimentales de estos dos isómeros con los respectivos espectros IR teóricos obtenidos de una simulación de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico (B3LYP/6-311++G\*\*) para los conformeros más estables, *syn-syn* de ambos isómeros,  $CH_3OC(O)NCS$  y  $CH_3OC(O)SCN$  (ver Figura 3.5).

Los espectros infrarrojo medidos en fase gaseosa para los compuestos en estudio se asemejan bastante a los espectros IR teóricos obtenidos para los dos isómeros. De los espectros de la Figura 3.5 rescatamos la diferencia observada entre un isómero y el otro por la absorción del grupo  $-NCS$  en IR (en el que se ve una señal muy intensa para esta absorción a  $1987\text{ cm}^{-1}$ ). En tanto que la absorción del grupo  $-SCN$  no se observa en el espectro IR-gaseoso; sin embargo su espectro en fase líquida muestra una banda de absorción pequeña característica de este estiramiento a  $2176\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 3. 4).

El espectro IR de la Figura 3.5 (abajo, resultados experimentales) muestra para el  $CH_3OC(O)NCS$  absorciones características a  $2965\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento antisimétrico del grupo  $CH_3$  a  $1987\text{ cm}^{-1}$  que es la absorción más intensa del espectro y característica del grupo  $NCS$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$  característico de la vibración de tensión del  $C=O$  y a  $1265\text{ cm}^{-1}$  característico del estiramiento  $CH_3-O$  para este compuesto.



**Figura 3.5** Arriba: espectros infrarrojos simulados a partir de los valores teóricos calculados (B3LYP/6-311++G\*\*) para el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  (trazo en línea negra) y  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  (trazo en línea roja). Abajo: Espectros FTIR en fase gaseosa de los isómeros  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  (trazo en línea negra) y  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  (trazo en línea roja), contenido en una celda de 10 cm de longitud con ventanas de Silicio, presión 0,7 y 1,7 mbar respectivamente y  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolución

### 3.5.1 Análisis conformacional experimental

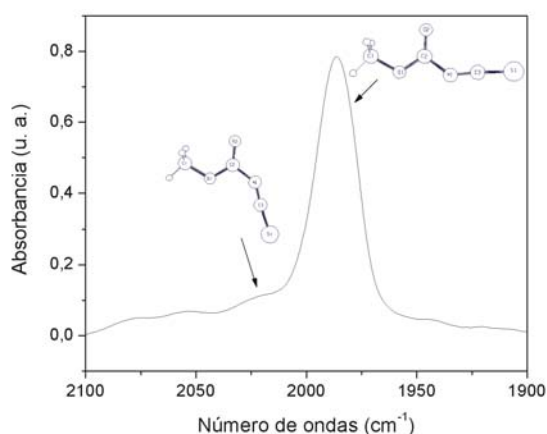
Como se pudo evidenciar del análisis conformacional teórico la presencia de al menos dos conformaciones para cada uno de los isómeros originó la necesidad de llevar a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para evaluar la presencia de dichas conformaciones a temperatura ambiente en fase gaseosa.

Se sabe que el modo normal de vibración  $\nu(C=O)$  de compuestos carbonílicos es muy sensible a las propiedades conformacionales.<sup>[21, 30, 38, 39]</sup> Por ejemplo para isotiocyanatos del tipo  $XC(O)NCS$  ( $X = F, Cl$  y  $Br$ ) fueron observadas 2 bandas en la región de estiramiento carbonílico asignadas a la presencia de dos conformaciones, una *syn* y otra *anti* alrededor del enlace C–N con una separación de aproximadamente  $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[21]</sup> Sin embargo, para compuestos con ( $X = CH_3, C_2H_5O$ ) se observó una sola banda ancha sin contornos característicos. Para este tipo de compuestos la absorción característica del grupo NCS, mas específicamente el modo de vibración  $\nu(NCS)$ , también puede dar cuenta de las propiedades estructurales de este tipo de compuestos.<sup>[21]</sup>

Para el  $CH_3OC(O)NCS$  la zona de estiramiento carbonílico de su espectro infrarrojo en fase gaseosa, muestra una sola banda ancha como puede verse en la Figura 3.5, lo cual no nos da una información explícita de la presencia o ausencia de una segunda conformación. Según cálculos químico-cuánticos el número de ondas calculado para el modo  $\nu(C=O)$  de la forma *syn-anti* bebiese aparecer a mayores números de onda ( $25\text{ cm}^{-1}$  más alto), por lo que en nuestro experimento puede que se encuentre solapado con el modo  $\nu(C=O)$  del isómero más estable.

En tanto que la observación minuciosa de la

región de estiramiento  $\nu(NCS)$  en el espectro IR en fase gaseosa del  $CH_3OC(O)NCS$

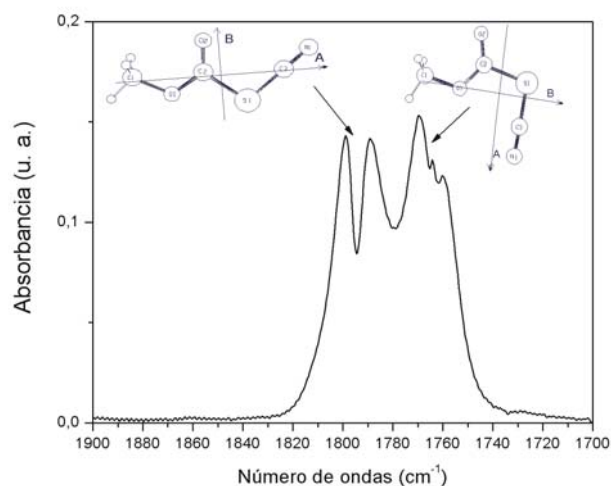


**Figura 3.6** Región de estiramiento vibracional del modo  $\nu(NCS)$  en el espectro IR, medido en fase gaseosa el  $CH_3OC(O)NCS$  (1,8 mbar). Se muestra la estructura molecular de las dos conformaciones: *syn-syn* y *syn-anti* observadas experimentalmente

nos muestra 2 absorciones: una a  $1987\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $2018\text{ cm}^{-1}$  como puede verse en la Figura 3.6. Una comparación con los números de ondas calculados ( $2170$  y  $2201\text{ cm}^{-1}$ ) permite la asignación de estas 2 bandas a las dos conformaciones más estables, la *syn-syn* y la *syn-anti*, respectivamente para la molécula  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ . La diferencia del número de ondas calculado (B3LYP/6-311++G\*\*) para este modo vibracional entre las dos conformaciones es  $-31\text{ cm}^{-1}$ , valor que está en concordancia con el valor experimental observado en el espectro IR en fase gaseosa también de  $-31\text{ cm}^{-1}$ .

Cabe destacar que no se tienen estudios experimentales reportados que den cuenta del comportamiento conformacional de moléculas del tipo  $\text{XC(O)SCN}$ .

La región de estiramiento carbonílico en el espectro IR del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  en fase gaseosa es mostrada en detalle en la Figura 3.7, donde 2 absorciones son evidentes centradas a  $1794$  y  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente se observó que estas dos absorciones presentan contornos rotacionales, una de las cuales implica un contorno rotacional bien definido (la centrada a  $1794\text{ cm}^{-1}$ ) permitiéndonos asignar esta banda a la forma más estable de la molécula *syn-syn* sin lugar a dudas.



**Figura 3.7** Región de estiramiento vibracional del  $\text{C}=\text{O}$  en el espectro IR, medido en fase gaseosa el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  ( $0.8\text{ mbar}$ ). Se muestra los momentos principales de inercia (A y B) para las dos formas más estables de la molécula: *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche* observadas experimentalmente

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  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la conformación *syn-syn* de la molécula en estudio, la cual puede ser claramente observada en la Figura 3.7. No obstante la

presencia de otra banda en esta zona del espectro centrada a  $1770\text{ cm}^{-1}$  con un contorno rotacional casi definido, nos permite asignar esta banda a la segunda forma más estable de la molécula *syn-anti*. Así por la orientación del oscilador del grupo carbonilo respecto a los ejes principales de inercia A y B, se espera una banda del tipo híbrido A + B para el modo normal de vibración  $\nu(C=O)$  de la conformación *syn-anti* del  $CH_3OC(O)SCN$ , la cual puede ser claramente observada en la Figura 3.7, (los ejes de inercia A y B se encuentran en el plano molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano).

Además una comparación con los números de onda calculados ( $1839$  y  $1813\text{ cm}^{-1}$  para las conformaciones *syn-syn* y *syn-anti*, respectivamente) nos permite confirmar esta asignación. La diferencia del número de ondas calculado (B3LYP/6-311++G\*\*) para este modo vibracional entre las dos conformaciones es  $-26\text{ cm}^{-1}$ , valor que esta en perfecta concordancia con el valor experimental observado en el espectro IR en fase gaseosa de  $-24\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente se realizó la determinación de la composición conformacional derivada de la integración del área bajo la curva de las absorciones de los grupos C=O para las dos formas presentes *syn-syn* y *syn-anti* de su respectivo espectro IR medido en fase gaseosa.<sup>1</sup> La relación de áreas obtenida del espectro IR en fase gaseosa de las dos bandas carbonílicas es igual a  $A(\textit{syn-syn})/A(\textit{syn-anti}) = 0,64$ . Este análisis resultó en una composición del 61,1 % de la forma más estable del  $CH_3OC(O)SCN$  a temperatura ambiente.

### 3.5.2 Reacción de isomerización seguida por espectroscopia infrarroja

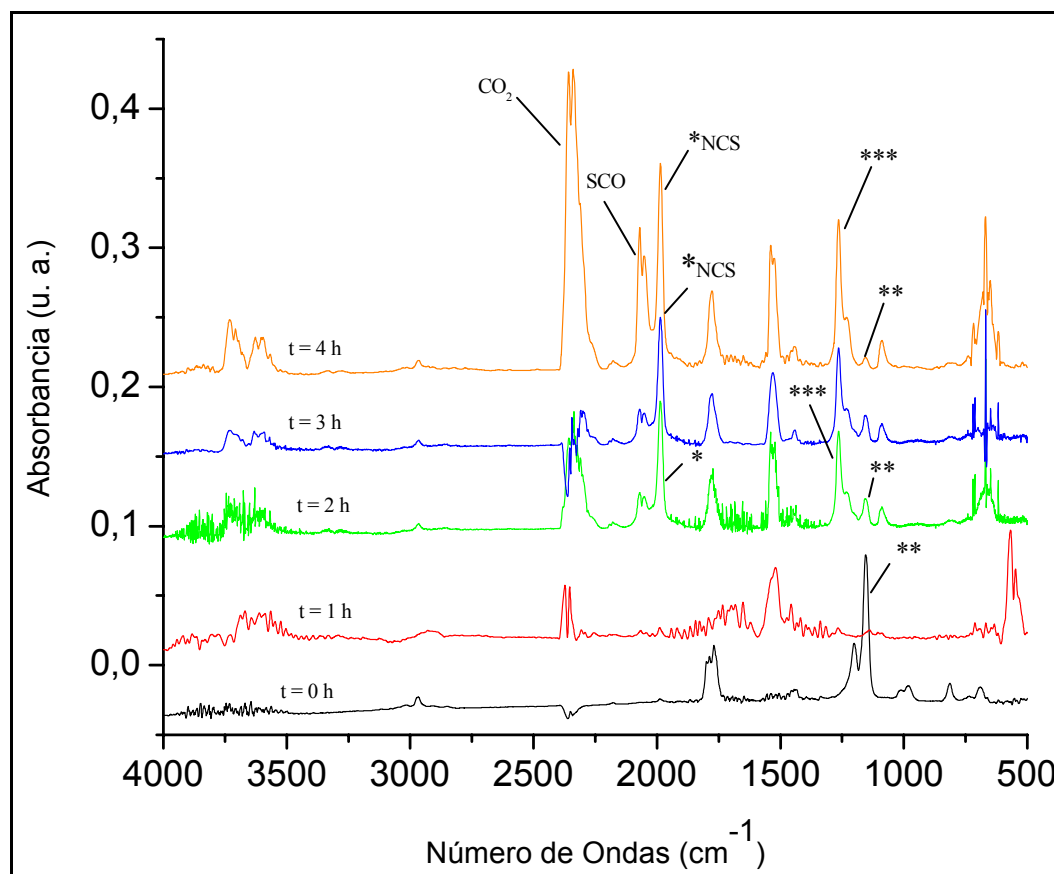
El seguimiento de la reacción de isomerización desde  $CH_3OC(O)SCN$  a  $CH_3OC(O)NCS$  fue realizado siguiendo los cambios en el espectro IR en fase gaseosa del  $CH_3OC(O)SCN$  a medida que progresa la reacción de isomerización con el paso del tiempo a una temperatura constante ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ).

---

<sup>1</sup> Se usó la ecuación modificada de Lambert-Beer ( $A_n = \xi \cdot b \cdot C_n$ ) /  $A_n$  es la absorbancia, en este caso el área bajo la curva de las absorciones del C=O para cada una de las conformaciones;  $\xi$  es el coeficiente de absorción que se obtuvo con datos provenientes de cálculos teóricos para la molécula, la relación  $\xi_1/\xi_2 = 0,65$  ( $\xi_1$  corresponde a la conformación más estable y  $\xi_2$  a la segunda conformación) y  $C_n$  es la concentración de cada una de las conformaciones presentes en el equilibrio.

Para hacer este seguimiento se consideró en el caso del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  el modo de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  a  $1154\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  esta absorción está corrida a  $1264\text{ cm}^{-1}$ ; el otro parámetro de absorción a ser usado como comparación entre estos dos isómeros es la absorción del grupo SCN que no es visible en el espectro IR-gaseoso, en cambio la absorción del grupo NCS es muy intensa a  $1987\text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 3.8 se muestran graficados los espectros IR de la reacción de isomerización del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  desde un tiempo cero ( $t = 0$ ) hasta un  $t = 4$  horas a una temperatura constante de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . En este gráfico \* (se refiere a la absorción del grupo NCS cuando empieza a detectarse con el transcurso de la reacción), \*\* (se refiere al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ ) y \*\*\* (muestra el modo de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ ).



**Figura 3.8** Espectros FTIR de la reacción de isomerización térmica del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  al  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ , medidos en fase gaseosa a temperatura constante y con variación del tiempo. \* Se refiere a la absorción del grupo NCS cuando empieza a detectarse con el transcurso de la reacción, \*\* se refiere al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$  y \*\*\* muestra el modo de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$



Como se puede observar en el gráfico a un tiempo cero ( $t = 0$ ) se tiene el espectro IR del  $CH_3OC(O)SCN$ , para el que se observa el modo de vibración  $\nu_{as}(C-O-C)$  como la señal mas intensa del espectro IR (marcado con \*\*). A medida que la reacción progresa con el tiempo, a un  $t = 2$  horas se observa una mezcla de los 2 isómeros, para el cual se observan la absorción del grupo NCS (marcado con \*) y también el modo de vibración  $\nu_{as}(C-O-C)$  para ambos isómeros (marcados con \*\* y con \*\*\*). Al completar la reacción a  $t = 4$  horas se observa la desaparición de las absorciones correspondientes al isómero  $CH_3OC(O)SCN$  y la formación del otro isómero,  $CH_3OC(O)NCS$ , caracterizada por la absorción del grupo NCS (marcado con \*) y el modo de vibración  $\nu_{as}(C-O-C)$  exclusivamente del  $CH_3OC(O)NCS$ . Además se observan compuestos de descomposición que principalmente son: OCS,  $CO_2$  (como los más volátiles) y otros compuestos no volátiles no identificados que quedaron después de la destilación en el frasco de reacción. Las señales del OCS (a  $2067\text{ cm}^{-1}$ ) y la del  $CO_2$  (a  $2336$  y  $669\text{ cm}^{-1}$ ) van incrementándose a medida que progresa la reacción de isomerización.

### 3.6 CONCLUSIONES

Se sintetizó el compuesto  $CH_3OC(O)SCN$  mediante la reacción de metátesis entre  $CH_3OC(O)SCI$  y  $AgCN$  con un rendimiento superior al 90 %. El isotiocianato de metoxycarbonilo fue sintetizado por un nuevo procedimiento, por isomerización térmica de su isómero correspondiente, el  $CH_3OC(O)SCN$  con un rendimiento global de reacción entre un 70 a un 80 %.

Ambos compuestos fueron aislados y caracterizados a partir de sus espectros vibracionales, UV-Visible (el isómero isocianato no presenta absorción en esta zona del espectro a diferencia del isómero isotiocianato) y RMN en el cual se observaron señales características de  $^1H$  y de  $^{13}C$  RMN para los dos isómeros, respectivamente.

El análisis del espectro vibracional [IR (gas) y Raman (liquido)] del  $CH_3OC(O)SCN$  muestra la presencia del conformero *syn-syn* como la forma preferida de la molécula a temperatura ambiente. La contribución de una segunda conformación, *syn-anti*, es evidenciada por el espectro IR gaseoso, donde dos bandas se encuentran claramente definidas en la región de estiramiento carbonílico con contornos de banda bien definidos para cada una de las formas. Similares resultados fueron obtenidos para el  $CH_3OC(O)NCS$  para el cual un análisis detallado

de su espectro vibracional, en especial la zona del estiramiento NCS, confirma la presencia de un equilibrio conformacional de la molécula a temperatura ambiente. Dicho equilibrio está desplazado hacia la forma *syn-syn* de la molécula, siendo la conformación *syn-anti* menos abundante. El método de cálculo (B3LYP/6-311++G\*\*) predice muy bien este equilibrio conformacional para los dos isómeros.

El isómero CH<sub>3</sub>OC(O)SCN es más estable a temperatura ambiente en fase líquida que su forma isomérica isotiocianato.

### 3.7 REFERENCIAS

- [1] A. K. Mukerjee, R. Ashare, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1-24.
- [2] J. W. McFarLand, *Sulfur Rep.* **1984**, 1, 215.
- [3] S. Sharma, *Sulfur Rep.* **1989**, 8, 327.
- [4] D. C. Wehner, C. F. Hiz, *Develop. Ind. Microbiol.* **1970**, 12, 204.
- [5] E. L. Thomas, *Inmunol. Ser.* **1985**, 27, 31.
- [6] E. L. Thomas, *Chem. Abstr.* **1985**, 103, 18738b.
- [7] L. S. Silbert, *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 46268n.
- [8] D. C. Schröder, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 181.
- [9] K. Goliash, E. Grigat, R. Puelter, *Chem. Abstr.* **1965**, 62, 7640h.
- [10] S. Yoneda, H. Kitano, K. Fukui, *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 2679d.
- [11] S. Gronowitz, B. Holm, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 281.
- [12] A. Fava, N. Kharasch, C. Y. Meyers, *In the Chemistry of Organic Sulfur Compounds, Vol. 2*, Oxford, **1966**.
- [13] G. Gehrlich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 178, 80.
- [14] O. Billeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 462.
- [15] J. Gillis, *Rec. Trav. Chim.* **1920**, 39, 330.
- [16] E. Schmidt, W. Strieewsky, M. Seefelder, F. Hitzler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 568, 192.
- [17] O. Billeter, *Helv. Chim. Acta* **1925**, 8, 337-338.
- [18] O. Mumm, H. Richter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 73, 843.
- [19] K. Banert, A. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 6, 1089-1104.
- [20] A. W. Chapman, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 1992.
- [21] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 787-798.
- [22] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.

- [23] A. Takamizawa, K. Hirai, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 1214-1220.
- [24] A. Mathias, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 1073-1075.
- [25] D. Liotta, R. Engel, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 907-912.
- [26] M. Giffard, J. Cousseau, G. Jean Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 157-160.
- [27] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1746-1751.
- [28] J. F. Sullivan, J. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 51-60.
- [29] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 475-486.
- [30] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [31] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385-2390.
- [32] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [33] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3593-3597.
- [34] C. E. Blom, H. Günthard, *Chem. Phys. Lett* **1981**, *84*, 267-271.
- [35] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [36] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [37] J. R. Durig, C. Zheng, H. Deeb, *J. Mol. Struct.* **2006**, *784*, 78-92.
- [38] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. Boese, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 699-706.
- [39] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.