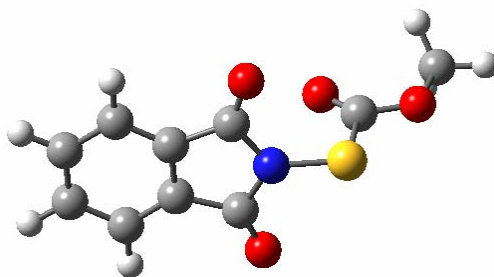


CAPÍTULO 4



4.1 INTRODUCCIÓN

La ftalimida de metoxicarbonilsulfenilo es usada como intermediario en la síntesis de compuestos que presentan actividad biológica que incluye desde actividad antibacteriana y anticonvulsiva hasta actividad antifúngica. Así el tioacetato de ftalimida es usado como intermediario de reacción en la síntesis de un tipo de antibióticos llamados β -lactamas, dentro de esta serie los llamados monobactams han generado considerable interés en la síntesis de este tipo de compuestos.^[1, 2] A pesar de las aplicaciones que presentan los compuestos derivados N-, S- de ftalimida no se encuentran reportes sobre estudios estructurales de este tipo de especies.

La síntesis de la ftalimida de metoxicarbonilsulfenilo está reportada por dos caminos, así ya en 1970 se reportó la síntesis del compuesto por reacción directa del cloruro de metoxicarbonilsulfenilo con el ácido ftálico y la adición de una base, NEt_3 .^[3] Mientras que en la otra ruta de síntesis se usó la sal potásica del ácido ftálico sin la adición de NEt_3 .^[1] La formación del compuesto en estudio es favorecida por el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la ftalimida sobre el átomo de azufre del grupo tiocarbonato para formar el compuesto, $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$.^[1]

En este Capítulo se presenta la síntesis y caracterización de la ftalimida de metoxicarbonilsulfenilo. Al presente no existen en la literatura estudios previos, conjuntamente con una investigación experimental de las propiedades estructurales y vibracionales del compuesto, las cuales incluyen el uso de espectroscopias vibracionales (IR (sólido) y Raman (sólido)) y cromatografía de gases y espectrometría de masas, GC-MS. La estructura cristalina del compuesto fue

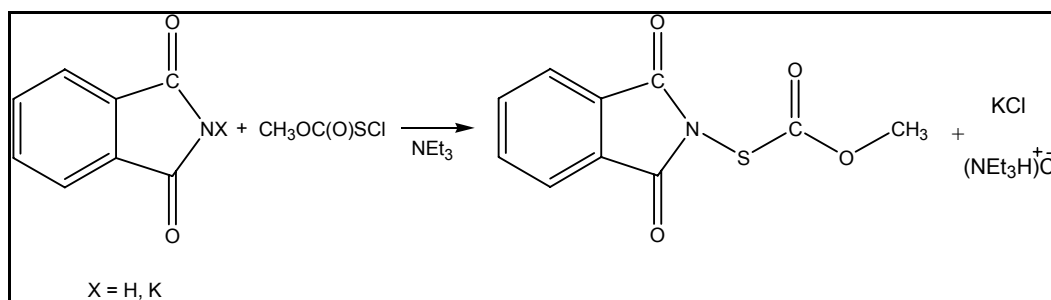
determinada en fase sólida por difracción de rayos X. Los resultados experimentales han sido complementados con cálculos teóricos.

4.2 METODOLOGÍA

4.2.1 Síntesis

Se llevaron a cabo reacciones utilizando ambos métodos descritos en la literatura para la síntesis de la ftalimida de metoxicarbonilsulfenilo, (ver Esquema 4.1). Se encontró que el método que utiliza el ácido ftálico resulta en una mezcla del producto de reacción con parte del reactivo inicial, mezcla que resulta muy difícil de separar. Por lo cual se prefirió la síntesis del compuesto con la sal potásica de la ftalimida, obteniéndose así el compuesto más puro.

Esquema 4.1 Ruta de síntesis para la obtención del compuesto, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{N}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$



A continuación se describe el método de síntesis optimizado, por el cual se obtuvo el compuesto:

- Utilizando la línea de vacío, se condensó 3,16 mmol de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ en un tubo que contenía 3 mmol de $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NK}$ secado previamente por 3 horas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío.
- El tubo conteniendo la mezcla de reacción se colocó en un baño a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación y se dejó que alcance temperatura ambiente. Al cabo de 1 hora se observó la decoloración de amarillo intenso a amarillo pálido, para asegurar que la reacción se complete se dejó el tubo de reacción por 24 horas sin agitación.
- A la mezcla de reacción así obtenida se le procedió a realizar una extracción con acetato de etilo y se lavó 3 veces con iguales volúmenes de agua destilada, después se seco con CaCl_2 y se evaporó el solvente.

De esta forma se obtiene un sólido blanco de aspecto cristalino. La purificación del compuesto fue realizado por recristalizaciones sucesivas, primero en acetona donde se separan impurezas insolubles, luego en acetato de etilo, donde se fueron separando los primeros cristales que fueron lavados con hexano. Estos cristales se volvieron a recristalizar en acetato de etilo hasta obtener un monocristal con propiedades ópticas adecuadas para el estudio de rayos X.

4.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El compuesto obtenido es un sólido de color blanco de aspecto cristalino, estable a temperatura ambiente. Sin embargo se observaron evidencias de hidrólisis con la humedad ambiente, de manera que es conveniente almacenar el compuesto adecuadamente. El punto de fusión determinado fue de $142 (\pm 1) ^\circ\text{C}$.

4.3.1 Cromatografía GC-MS

El cromatograma obtenido mostró un único pico a un tiempo de retención de 22,41 min. Los detalles experimentales inherentes a la medida del GC-MS de este compuesto se muestran en Apéndice III (sección 15.3.1.1).

El espectro de masas permitió identificar la presencia del compuesto en estudio, $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$, a partir de la observación del ión molecular como un pico de muy baja intensidad a m/z 237. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos del compuesto: 15 (20, CH_3^+), 59 (19, $CH_3OC(O)^+$), 76 (50, CO_2S^+), 90 (10, $CH_2CO_2S^+$), 104 (50, $C_6H_4CO^+$), 130 (85, $C_8H_4ON^+$), 148 (100, $C_8H_4O_2NH_2^+$), 160 (20, $C_9H_6O_2N^+$), 178 (10, $C_8H_4O_2NS^+$), 193 (8, $C_8H_4O_2NSCH_3^+$) y 206 (5, $C_8H_4O_2NSC(O)^+$), (en paréntesis se presenta la abundancia relativa y la asignación de los principales fragmentos observados). La mayor parte de los fragmentos se originan por rupturas inductivas y alfa sobre los átomos de oxígeno que presenta la molécula.

4.4 ANÁLISIS CONFORMACIONAL

Se espera que el compuesto en estudio esté presente en varias conformaciones alrededor de los enlaces simples del resto metoxycarbonilsulfenilo. Trabajos anteriores realizados para moléculas similares mostraron que mientras se observa una conformación mucho más estable alrededor del enlace $O(sp^3)-C$,

alrededor del enlace C–S pueden existir 2 conformaciones posibles, una *syn* y la otra *anti*.^[4-12]

El estudio conformacional se inició con la realización de cálculos químico cuánticos (B3LYP/6-31G*) para la rotación alrededor de los ángulos diedros $\phi(\text{CN–SC})$ y $\phi(\text{NS–C=O})$, asumiendo la conformación *syn* alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{O=C–OC})$.

En un paso inicial se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple N–S realizando la optimización de la geometría molecular a medida que el ángulo diedro en estudio se varió en pasos de 30°, manteniéndose los restantes ángulos diedro fijados a una conformación *syn*, [$\phi(\text{NS–C=O})$ y $\phi(\text{O=C–OC}) = 0^\circ$]. La curva de energía potencial alrededor de este enlace simple se muestra en la Figura 4.1.

La rotación alrededor del enlace simple N–S, presenta un solo mínimo y corresponde a una conformación *gauche* de los enlaces C–N y S–C, con valores de ángulo diedro $\phi(\text{CN–SC})$ de aproximadamente $\pm 90^\circ$ (formas enantioméricas). La curva de energía potencial para valores de ángulo diedro $\phi(\text{CN–SC})$ cercanos a 0 y 180 grados correspondientes a las conformaciones *syn* y *anti*, muestran un máximo de energía con valores de energía superiores a 12 kcal mol⁻¹. Optimizaciones realizadas para estas estructuras permitieron caracterizarlas como estados de transición con una frecuencia imaginaria correspondiente al modo de torsión del ángulo diedro $\phi(\text{CN–SC})$.

La curva de energía potencial para la rotación interna alrededor del enlace simple S–C fue calculada (B3LYP/6-31G*) por optimización de la geometría a medida que se varía el ángulo diedro $\phi(\text{NS–C=O})$ en pasos de 30°, adoptando una

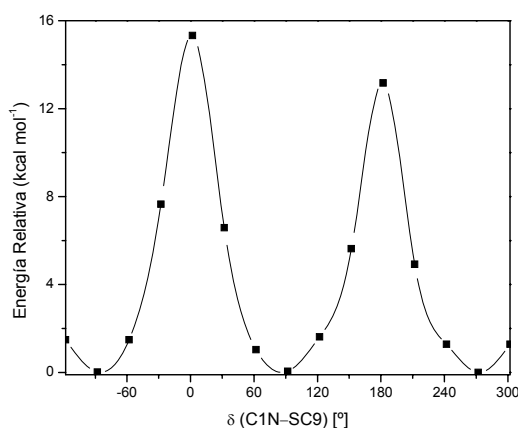


Figura 4.1 Curva de energía potencial del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{C1N–SC9})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

orientación *gauche* alrededor del enlace simple N–S y *syn* alrededor del enlace simple C–O. La curva obtenida se muestra en la Figura 4.2.

Se observaron dos mínimos, correspondientes a las conformaciones *syn* y *anti*, según la orientación relativa entre los enlaces N–S y C=O. El primero de estos mínimos corresponde a la forma *syn* que es aproximadamente 2 kcal mol⁻¹ más estable que la forma *anti*.

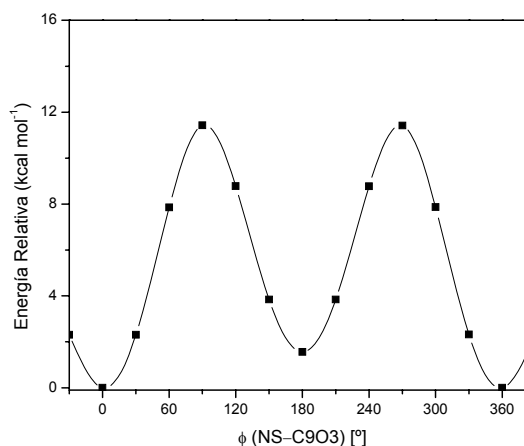


Figura 4.2 Curva de energía potencial del $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(NS-C9O3)$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

Los resultados previos muestran que a temperatura ambiente en fase gaseosa se esperan dos conformaciones principales para esta molécula. Para estas conformaciones, denominadas *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*,¹ se optimizó la geometría y se calcularon frecuencias normales de vibración, utilizando los conjuntos de funciones bases más extendidas (6-31G* y 6-311++G**).

Los valores de energía relativa que se obtuvieron de estos cálculos (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Energías relativas (kcal mol⁻¹) calculadas para las conformaciones más estables del $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$

Método	Base	Conformaciones	
		<i>syn-syn-gauche</i>	<i>syn-anti-gauche</i>
B3LYP	6-31G*	0	1,34
	6-311++G**	0	1,47

Los valores de energía relativa de la Tabla 4.1 muestran que las dos conformaciones *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche* del compuesto en estudio, pueden estar presentes en fase gaseosa a temperatura ambiente. La conformación

¹ *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*, se refiere a las orientaciones alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–N, respectivamente del resto metoxicarbonil sulfenilo que posee este compuesto.

más estable presenta una estructura local plana *syn* alrededor de los enlaces simples O–C y C–S y orientación *gauche* alrededor del enlace S–N (*syn-syn-gauche*), seguida por la estructura con orientación *syn* alrededor del enlace O–C, *anti* alrededor del enlace C–S y *gauche* alrededor del enlace S–N (*syn-anti-gauche*). Esta segunda forma se encuentra $1,47 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G**) superior en energía con respecto a la primera conformación.

La estructura global de la molécula está representada por dos conformaciones locales planas, esto es, un plano molecular contiene al resto metoxycarbonilsulfenilo de la molécula y otro plano casi perpendicular ($\phi(\text{CN-SC}) = 88^\circ$) al anterior contiene el resto ftalimido.

Las estructuras optimizadas de las dos conformaciones más estables de la molécula en estudio se muestran en la Figura 4.3.

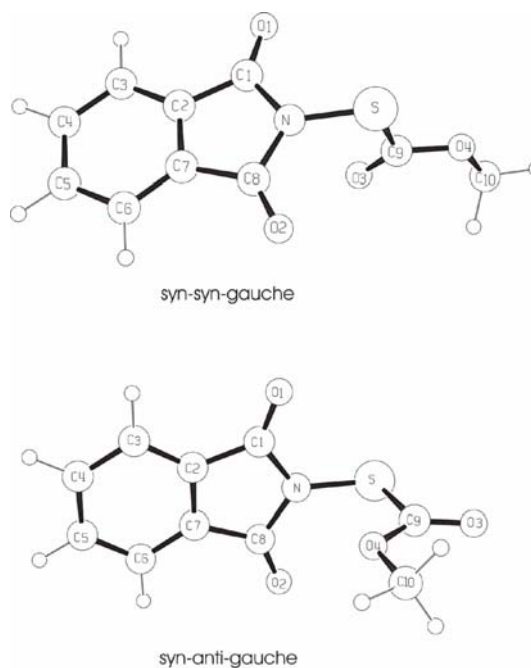


Figura 4.3 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

4.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

Si bien en trabajos de síntesis del compuesto puede encontrarse la asignación de las absorciones correspondientes a los grupos carbonilo del compuesto, estos reportes sólo se utilizaron como un criterio de pureza de la muestra.

Se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sustancia en fase sólida. Asimismo se obtuvo por primera vez el espectro Raman de la sustancia en fase sólida. Los espectros FT-IR y FT-Raman en fase sólida del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ se muestran en la Figura 4.4.

Los $3N - 6 = 63$ modos normales de vibración para el compuesto en estudio con simetría molecular C_1 (en cualquiera de sus conformaciones más estables, *syn-*

syn-gauche o *syn-anti-gauche*) son todos infrarrojo y Raman activos. La asignación de las bandas propuesta se basa en la comparación con espectros vibracionales de compuestos similares, tales como $CH_3OC(O)SNCO$,^[12] $[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$ ^[13] para los cuales se conocen las propiedades vibracionales. Esta asignación también fue complementada por la animación de los resultados del cálculo de frecuencias con el programa Gaus-view.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de onda para los modos normales de vibración calculados (B3LYP/6-311++G**) para la conformación más estable *syn-syn-gauche* del compuesto y la asignación tentativa propuesta para los principales modos normales de vibración (para números de onda menores a 725 cm^{-1} se asignaron únicamente los modos vibracionales con intensidad igual o superior a 1% según los resultados teóricos del cálculo de frecuencias). Este estudio fue complementado con los resultados teóricos obtenidos para la optimización de geometría y frecuencias de los cálculos químico cuánticos.

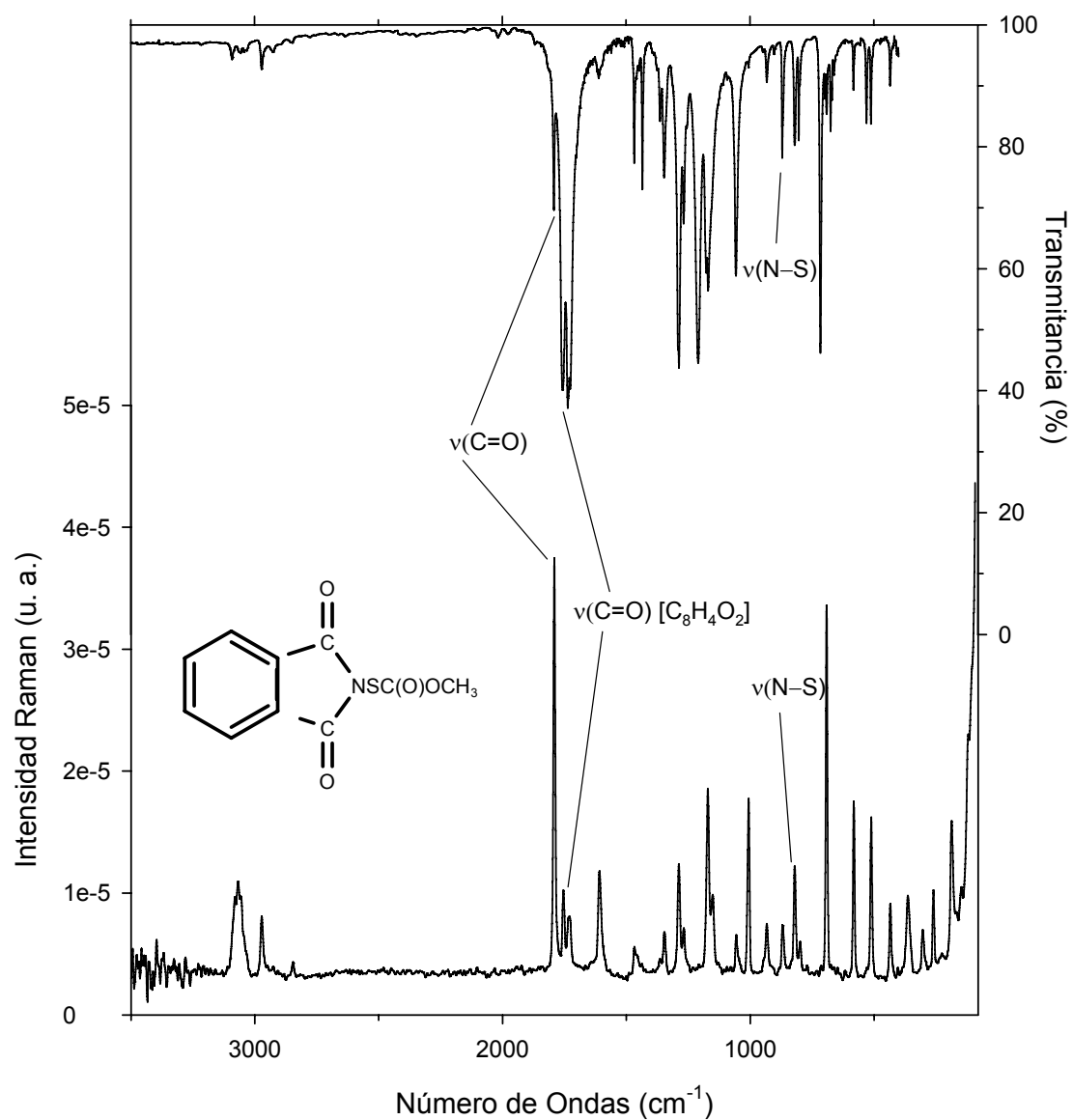


Figura 4.4 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$. Trazo superior: espectro FTIR en fase sólida medido con KBr, resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro Raman del sólido puro, medido en un dispositivo Raman especial para sólidos finamente pulverizados, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG, medido con 50 mW de potencia y 2 cm^{-1} de resolución

Tabla 4.2 Números de onda experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) y asignación de los modos de vibración del $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$

Modo	Experimental		Teórico ^b		Asignación/Descripción aproximada / Simetría
	IR ^a	Raman	B3LYP/6-311++G**	<i>syn-syn-gauche</i>	
v ₁	3091 vvw	3081 sh	3202 (1)		v _s (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₂	3064 vvw		3199 (< 1)		v _{as} (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃	3056 vvw	3068 sh	3187 (1)		v _{as} (C-H) ₂ + v _s (C-H) ₂ [C ₆ H ₄] /A'
v ₄	3044 vvw	3056 sh	3174 (< 1)		v _{as} (C-H) ₂ [C ₆ H ₄] /A'
v ₅	2971 w	2972 w	3170 (1)		v _{as} (CH ₃) /A'
v ₇	2925 w		3137 (2)		v _{as} (C-H) ₂ /A'
v ₈		2846 vvw	3058 (4)		v _s (CH ₃) /A'
v ₉	1791 m	1791 vs	1803 (37)		v(C=O) [CH ₃ OC(O)S] /A'
v ₁₀	1756 vs	1754 w	1846 (2)		v _s (C=O) [C ₂ O ₂ N] /A'
v ₁₁	1731 vs	1729 w	1800 (87)		v _{as} (C=O) [C ₂ O ₂ N] /A'
v ₁₂	1610 vw	1609 w	1645 (2)		v _{as} (C-C-C) [C ₆ H ₄] /A'
v ₁₃			1643 (< 1)		v _s (C-C) [C ₆ H ₄] /A'
v ₁₄			1496 (1)		ρ(C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₁₅	1467 w	1464 sh	1496 (2)		ρ _s (CH ₃) /A'
v ₁₆	1459 vvw		1495 (< 1)		δ (CCH) [C ₆ H ₄] /A'
v ₁₇	1449 vvw		1485 (2)		δ _{as} (CH ₃) /A'
v ₁₈	1434 w		1468 (2)		δ _s (CH ₃) /A'
v ₁₉	1363 sh	1346 w	1382 (5)		v _{as} (C-C-C) + ρ(C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₂₀	1346 w		1309 (< 1)		ρ _s (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₂₁	1286 s	1288 m	1282 (53)		v _{as} (C-C-N) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₂₂	1267 m	1268 sh	1211 (27)		δ(CH ₃ O) /A'
v ₂₃	1209 s		1192 (1)		ρ _{as} (C-H) ₂ [C ₆ H ₄] /A'
v ₂₄			1190 (< 1)		ρ _{as} (C-H) [C ₆ H ₄] /A' ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₂₅	1175 m	1171 m	1173 (100)		v _{as} (C-O-C) /A'
v ₂₆	1169 m	1152 w (sh)	1171 (3)		ρ(C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₂₇			1169 (< 1)		ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₂₈			1106 (< 1)		δ (CCH) [C ₆ H ₄] /A'
v ₂₉	1056 m	1056 vw	1051 (18)		v _{as} (C-N-C) /A'
v ₃₀			1033 (< 1)		δ (CCH) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃₁	1006 vvw	1006 m	1013 (< 1)		δ _{oop} (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃₂			985 (< 1)		δ _{oop} (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃₃	931 vw	933 w	962 (< 1)		v _s (C-O-C) /A'
v ₃₄	903 vvw		909 (< 1)		δ _{oop} (C-H) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃₅			876 (3)		δ(C-C-C) [C ₆ H ₄] /A'
v ₃₆	870 w	870 w	865 (1)		v(N-S) /A'
v ₃₇	819 w	821 m	825 (4)		δ ((O)CO) /A'
v ₃₈	803 w	799 sh	805 (< 1)		τ _{oop} (H-C-C-C(O)) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₃₉			802 (2)		ρ(C-H) _{oop} [C ₆ H ₄] /A'
v ₄₀	715 s		725 (11)		ρ(C-H) _{oop} [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₄₁	698 w	692 s	696 (1)		τ (C-C-C-C(O)) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₄₂	674 w		666 (1)		δ _{oop} (O-C(O)S) /A'
v ₄₃	582 w	582 m	584 (1)		τ (C-C-C-C(O)) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₄₄	529 w		531 (1)		τ (C-C-C-C(O)) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₄₅	511 w	512 m	514 (2)		τ (N-S-C-O) /A'
v ₄₆	434 w	435 w	432 (1)		τ (S-C-O-C) + aleteo [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₄₇		364 w	360 (1)		aleteo de toda lá molécula/A'
v ₄₈		303 w	331 (6)		aleteo del resto SC(O)OCH ₃ /A'
v ₄₉		260 w	295 (< 1)		τ _{oop} (C-S-N-C) [C ₈ H ₄ O ₂] /A'
v ₅₀		187 m	173 (< 1)		δ _{oop} [C ₈ H ₄ O ₂] /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 intensidad relativa de la banda para la conformación más estable [100% = 734 KM/mol para la conformación *syn-syn-gauche*].

Se asignaron los principales modos normales de vibración, los cuales se presentan en la Tabla 4.2. La asignación de los 63 modos vibracionales de la ftalimida de metoxicarbonilsulfenilo se hace muy dificultosa ya que hay muchos modos normales acoplados, observándose mayormente este fenómeno en el resto ftalimido, ya que la mayoría de los enlaces en esta parte de la molécula tienen una fuerza de enlace similar y también similar masa atómica, por lo que el acoplamiento está bastante favorecido.

Los modos normales vibracionales más importantes de la molécula, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ corresponden a absorciones características del anillo bencénico, cuyos modos de estiramiento simétrico y antisimétrico aparecen a 3091 y 3064 cm^{-1} , respectivamente, en el espectro IR, con su contraparte en el espectro Raman como señales también muy débiles. Igualmente se observa para el modo de estiramiento asimétrico del grupo CH_3 de la molécula una absorción débil en IR a 2971 cm^{-1} y algo más intensa en Raman a 2972 cm^{-1} .

Las absorciones más intensas del espectro IR en fase sólida corresponden a los estiramientos carbonílicos de los grupos carbonilos del resto ftalimido de la molécula, asignados a los modos $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ a 1756 y 1731 cm^{-1} . A mayores números de ondas se observa el modo correspondiente $\nu(\text{C}=\text{O})$ del resto metoxicarbonilsulfenilo, asignado a la banda de menor intensidad centrada a 1791 cm^{-1} , esta última asignación fue realizada en comparación con las absorciones de los grupos carbonilo de compuestos similares, así para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}^{[11]}$ este valor está a 1784 cm^{-1} y para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}^{[4]}$ a 1779 cm^{-1} . Las señales para estos modos vibracionales en el espectro Raman aparecen a 1791 , 1754 y 1729 cm^{-1} . La señal a 1791 cm^{-1} es la más intensa observada en el espectro Raman, asignada al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del resto $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}]$, mientras que las señales para los modos $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ del resto ftalimido aparecen como señales débiles a 1754 y 1729 cm^{-1} .

Esta asignación propuesta discrepa con aquella predicha por los cálculos teóricos, los cuales predicen que para esta zona del espectro se espera a mayores números de ondas el estiramiento simétrico de los carbonilos del resto ftalimido de la molécula a 1846 cm^{-1} , asignado como $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ $[\text{C}_2\text{O}_2\text{N}]$, seguidamente a 1803 cm^{-1} se esperaría el modo asignado como $\nu(\text{C}=\text{O})$ del resto $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}]$ y por último el número de ondas a 1800 cm^{-1} corresponde al modo al estiramiento antisimétrico de

los carbonilos del resto ftalimido de la molécula, asignado como $\nu_{as}(C=O)$ [C_2O_2N] en la Tabla 4.2.

Los modos de estiramiento simétrico y antisimétrico de los carbonos del grupo fenilo de la molécula aparecen como señales muy débiles en IR y Raman. Los modos de deformación de la molécula aparecen entre 1467 y 1434 cm^{-1} (ver Tabla 4.2 para la asignación de estas absorciones).

Otras absorciones intensas en el espectro IR están centradas a 1286 y 1268 cm^{-1} y son asignadas al estiramiento antisimétrico del C–C–N (resto ftalimido de la molécula) y a la deformación del CH_3 , respectivamente, estas mismas se presentan como señales débiles en el espectro Raman a 1288 y 1268 cm^{-1} . Los modos correspondientes a la deformación asimétrica de los C–H del grupo fenilo de la molécula se asignan a la absorción a 1209 cm^{-1} en el espectro IR, en tanto que la vibración antisimétrica del grupo C–O–C (del resto metoxicarbonilsulfenilo) aparece a 1175 cm^{-1} como una señal intensa, su contraparte en Raman es una señal de mediana intensidad a 1171 cm^{-1} .

Otra absorción característica del compuesto corresponde al estiramiento antisimétrico del C–N–C del resto ftalimido, observado en el espectro IR como una absorción de intensidad media a 1056 cm^{-1} con su correspondiente señal muy débil en el espectro Raman a 1057 cm^{-1} .

El modo normal de vibración característico de la molécula es el estiramiento del enlace N–S, cuya absorción en IR aparece a 870 cm^{-1} con su contraparte débil en Raman al mismo número de ondas. Una de las absorciones intensa en el espectro IR está a 715 cm^{-1} y es característica de la deformación fuera del plano de los C–H del resto ftalimido de la molécula.

Una de las señales más intensas del espectro Raman de la sustancia aparece a 692 cm^{-1} y corresponde a la torsión del anillo del resto ftalimido, asignado como $\tau(C-C-C-C(O))$ [$C_8H_4O_2$] en la Tabla 4.2. Otras señales de mediana intensidad en espectro Raman en fase sólida de la sustancia aparecen a 582 y 512 cm^{-1} característicos de modos vibraciones de torsión de toda la molécula, asignados en la Tabla 4.2 como $\tau(C-C-C-C(O))$ [$C_8H_4O_2$] y $\tau(N-S-C-O)$, respectivamente.

4.6 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

El compuesto en estudio, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ es un sólido cristalino de color blanco, para el cual no se encontraron datos acerca de su estructura cristalina. El monocristal adecuado para el análisis de difracción de rayos X se obtuvo por recristalizaciones sucesivas utilizando acetato de etilo como solvente.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ y contiene 4 moléculas en su celda unidad, cuyas dimensiones son: $a = 6,795(1) \text{ \AA}$, $b = 5,109(1) \text{ \AA}$, $c = 30,011(3) \text{ \AA}$ y $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.310(3)^\circ$. En la sección de Apéndices (Capítulo 16) se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleados, también se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los datos completos de distancias y ángulos de enlace (sección 15.2.1.2).

La conformación en la cual la molécula esta presente en estado sólido es la denominada *syn-syn-gauche*. Idéntica conformación es obtenida a partir del estudio teórico, como fue comentado en la sección 4.4 precedente. El ángulo diedro alrededor del enlace N–S, $\phi(\text{C}1\text{N}-\text{SC}9)$ este valor es igual a $-83,16^\circ$, muy similar al calculado (B3LYP/6-311++G**) de -88° .

El la Figura 4.5 se muestra la estructura cristalina del compuesto y en la Tabla 4.3 se presentan los parámetros geométricos más importantes del compuesto en estudio, comparados con datos teóricos obtenidos y además se presenta una comparación de algunos parámetros geométricos con resultados experimentales de rayos X reportados para la especie relacionada 3-nitro ftalimida.^[14]

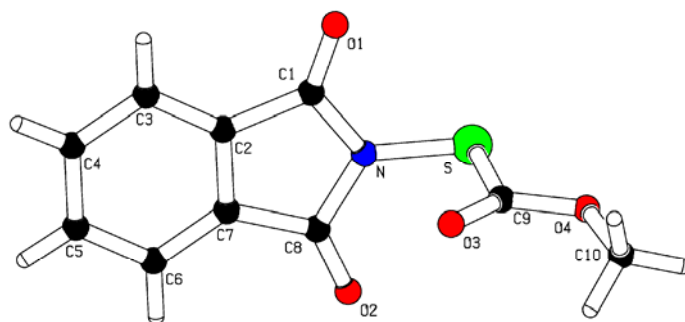


Figura 4.5 Estructura molecular del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ obtenido por difracción de rayos X

Tabla 4.3 Parámetros geométricos seleccionados, experimentales y calculados para la conformación más estable *syn-syn-gauche* del $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$, comparados con valores experimentales reportados para el $C_8H_4O_4N_2$ ^[14]

Parámetros ^a	rayos X	B3LYP 6-311++G**	$C_8H_4O_4N_2$ ^[14]
S-N	1,682 (2)	1,700	
S1-C9	1,792 (3)	1,810	
O1-C1	1,206 (3)	1,200	1,2174 (15)
O2-C8	1,199 (3)	1,200	1,2026 (15)
O3-C9	1,197 (3)	1,190	
N-C1	1,410 (3)	1,420	
N-C8	1,425 (3)	1,420	
C1-C2	1,480 (3)	1,480	1,5063 (17)
C-C	1,389 (4) ^b	1,390 ^b	1,3893 (17) ^b
N-S-C9	97,3 (1)	98,30	
C1-N-C8	111,5 (2)	111,85	
C1-N-S	124,9 (2)	124,15	130,40 ^c
C8-N-S	123,4 (2)	123,80	115,60 ^c
O1-C1-N	125,1 (2)	125,44	125,29 (12)
C3-C2-C7	121,7 (2)	121,05	122,95 (11)
C6-C7-C8	129,8 (2)	129,51	129,36 (11)
O2-C8-N	124,5 (2)	125,69	124,13 (12)
C10-O4-C9-O3	0,32	0,01	
O3-C9-S-N	-5,69	0,00	
C9-S-N-C1	-83,16	-88,00	
C9-S-N-C8	90,86	88,02	
S-N-C1-O1	-2,23	-1,87	
S-N-C8-O2	3,39	1,86	

^a Para la numeración atómica ver la Figura 4.5. ^b Valores promedio de distancia de enlace de los 6 átomos de carbono que componen el anillo bencénico de la molécula. ^c ángulos correspondientes a los dos C–N–H que tiene esta molécula.

Según los resultados de la Tabla 4.3, la distancia de enlace del S–N es igual a 1,682(2) Å, esta distancia es más corta que la esperada para un enlace simple S–N (1,74 Å). Similar acortamiento de enlace S–N fue reportado para moléculas que contienen este enlace,^[15, 16] estos autores sugieren que este acortamiento es debido a interacciones intramoleculares (p-d) entre los átomos de nitrógeno y azufre.^[17]

Los parámetros geométricos experimentales son bien reproducidos en general por los resultados teóricos al nivel B3LYP/6-311++G**, como puede verse en la Tabla 4.3, a excepción de algunas longitudes de enlace como son la distancia

S–N, para el cual hay una discrepancia de 0,018 Å, la misma discrepancia se encontró para la distancia S1–C9. En cambio los valores de ángulos de enlace son muy bien reproducidos.

La pequeña diferencia observada entre el valor experimental y el calculado para el ángulo diedro $\phi(\text{CS-NC})$ puede deberse a que en fase sólida el compuesto presenta interacciones intermoleculares entre el átomo de azufre de una molécula y el átomo de oxígeno de la otra. El ángulo de torsión se ve afectado debido a que esta interacción a través del átomo de azufre hace que exista mayor tensión a través de los enlaces C–S–N–C, haciendo a su vez que el ángulo diedro formado por esos átomos se acorte de los casi 90° que predicen los resultados teóricos. Una ilustración de estas interacciones se muestra en la Figura 4.6.

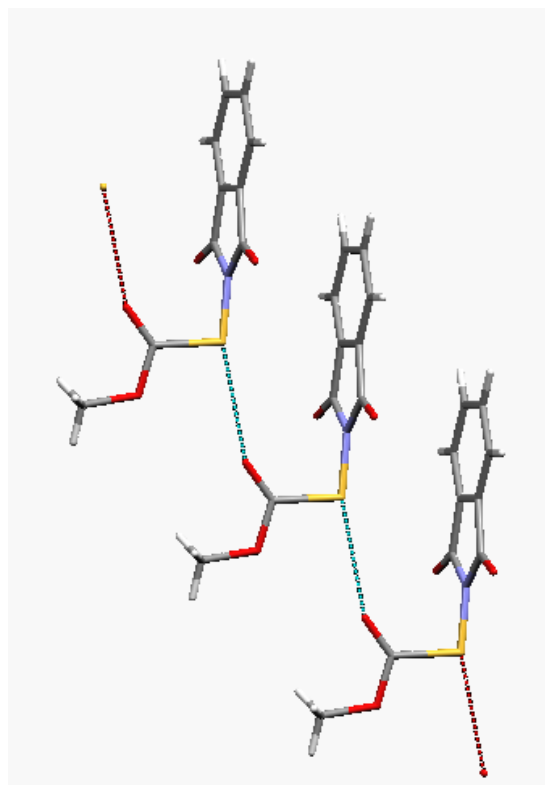


Figura 4.6 Ilustración de la unión intermolecular S...O tipo puentes de hidrógeno entre tres moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

En la Tabla 4.3 se muestra además los resultados obtenidos en fase sólida para una molécula similar a la estudiada, la 3-nitro ftalimida, los parámetros geométricos del resto $-\text{N}[(\text{CO})(\text{CO})]\text{C}_6\text{H}_3-$ son similares para ambos compuestos, siendo las principales desviaciones las observadas para los valores de distancias de los enlaces C=O, esto debido probablemente a que esta última molécula forma en su estructura cristalina puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del resto ftalimida con los átomos de hidrógeno de la molécula.^[14]

Como se mencionó en párrafos anteriores en el empaquetamiento cristalino de la molécula se observan uniones intermoleculares del tipo S...O, entre el átomo de azufre de una molécula y el átomo de oxígeno del grupo $-\text{SC}(\text{O})-$, la distancia medida de esta unión intermolecular es de 3,164 Å. Este tipo de unión de las

moléculas en su red cristalina se puede asemejar al comportamiento observado para el compuesto disulfuro estudiado en el Capítulo previo de este trabajo, para el cual esta distancia interatómica $S \cdots O$ es de 3,169 Å.

Además en la estructura cristalina del compuesto en estudio se observó interacciones cortas $O \cdots H$, entre los átomos de oxígeno del resto ftalimido con los dos tipos de átomos de hidrógeno que posee la molécula (hidrógenos alifáticos e hidrógenos aromáticos), es decir que uno de los oxígenos del resto ftalimido se une a otras dos moléculas por estas interacciones $O1 \cdots H$ (átomo de hidrógeno del grupo fenilo) y el otro átomo de oxígeno se une a otras dos moléculas por estas interacciones $O2 \cdots H$ (átomo de hidrógeno del grupo metoxilo). Este tipo de interacciones afecta de manera diferente a los grupos $C=O$, hecho que se refleja en las longitudes de enlace de los dos carbonilos del resto ftalimido de la molécula.

En la Figura 4.7 se muestra la celda unidad de la sustancia en estudio, conteniendo 4 moléculas de $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$.

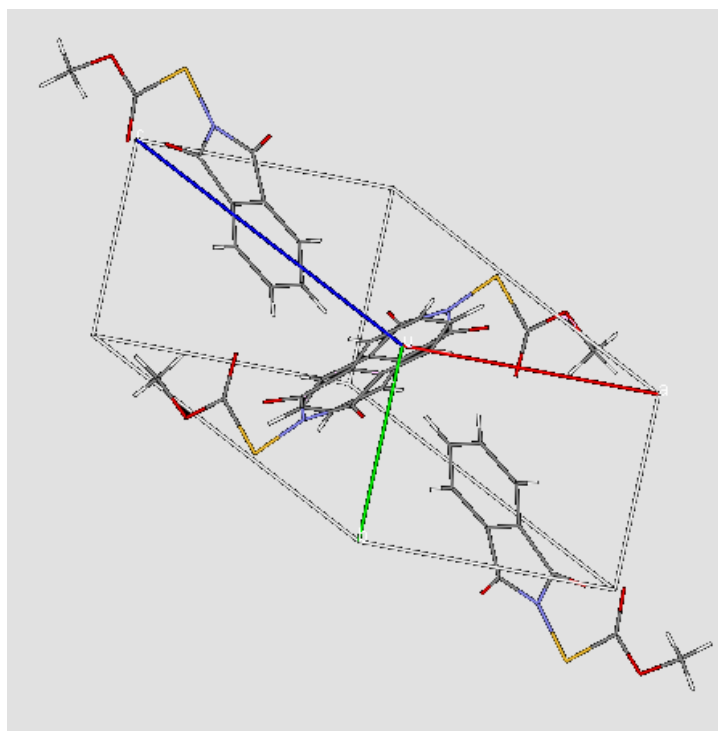


Figura 4.7 Vista de la celda unidad del compuesto en estudio

4.7 CONCLUSIONES

A partir de la combinación de un conjunto de técnicas experimentales y complementadas con cálculos químico cuánticos se pudo estudiar detalladamente

las propiedades conformacionales, estructurales y vibracionales de la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$.

Según los resultados obtenidos por difracción de rayos X, la estructura *syn-syn-gauche* esta presente en el monocristal del compuesto.

La estructura local con plano de simetría del resto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-$ de la molécula puede ser explicada por una conjugación π extendida vía los pares libres del átomo de azufre. En cambio la orientación perpendicular del C–N (del resto ftalimido) con respecto al enlace S–C (del resto metoxicarbonilo) se asemeja más a sistemas que contienen enlaces disulfuro, con valores cercanos a 90° para la rotación alrededor de este enlace. Este fenómeno se puede racionalizar por la posición perpendicular de los pares libres de electrones de los átomos de N y S que permiten una máxima interacción orbital entre estos pares libres y aquellos orbitales de enlace opuesto a ellos, S–C y C–N, respectivamente. El valor teórico para el ángulo diedro alrededor del enlace N–S es de -88° , mientras que el valor experimental encontrado para este parámetro por difracción de rayos X es $-83,16^\circ$.

El análisis del espectro vibracional del compuesto coincide con la preferencia del conformero *syn-syn-gauche* como la forma presente en el compuesto sólido a temperatura ambiente.

4.8 REFERENCIAS

- [1] S. R. Woulfe, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3133-3139.
- [2] I. O. Edafiofho, K. R. Scott, J. A. Moore, V. A. Farrar, J. M. Nicholson, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 387-392.
- [3] G. Zumach, E. Kühle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 54-63.
- [4] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [5] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [6] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4418-4425.
- [7] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385.

- [8] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [9] H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430.
- [10] C. Müller, A. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [11] S. TorricoVallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. DellaVedova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [12] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [13] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2008**, *In press*.
- [14] C. Glidewell, J. N. Low, J. M. S. Skakle, J. L. Wardell, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, o782-o875.
- [15] M. L. Rodríguez, C. Ruiz-Pérez, I. Brito, C. Díaz, J. Cuevas, G. González, V. Manríquez, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 235.
- [16] M. L. Rodríguez, I. Brito, C. Díaz, G. González, V. Manríquez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *25*, 49.
- [17] N. Brito, C. Díaz, G. González, M. López Rodríguez, V. Manríquez, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **1999**, *44*, 459-461.