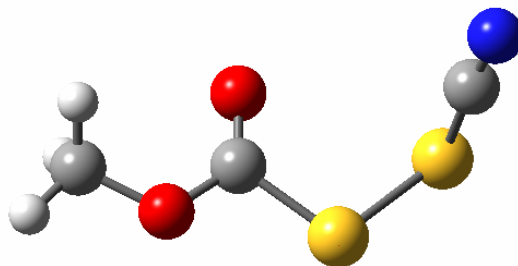


CAPÍTULO 5



5.1 INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha encontrado que las interacciones calcógeno-calcógeno (O–O, S–S, Se–Se, etc) juegan un rol crucial en la estructura y reactividad de una gran variedad de compuestos.^[1, 2] El enlace calcógeno-calcógeno en compuestos divalentes (REE'R', E, E' = O, S, Se) presenta una preferencia conformacional gauche, la cual es usualmente atribuida a las interacciones de los pares libres de electrones.^[3] Estas interacciones favorecen un ángulo diedro cercano a 90° y las interacciones estéricas entre los sustituyentes (R, R') pueden tender a incrementar el valor de este ángulo.

Así en la literatura se encuentran estudios experimentales reportados acerca de las propiedades estructurales y conformacionales de dicalcógenos homonucleares simétricos del tipo ROOR, RSSR y RSeSeR.^[4, 5]

La síntesis de disulfuros inorgánicos fue tempranamente reportada por Haas y Reinke^[6] en reacciones de compuestos del tipo XC(O)SCI (X = F, Cl) con sales de plata del tipo AgSCN. De estas reacciones se obtuvieron los respectivos compuestos dicalcógenos en el caso en que X = F. Sin embargo para el caso en que X = Cl los dos átomos de cloro fueron sustituidos, obteniéndose un producto intermediario que desencadenó en productos de descomposición como puede verse en la Figura 5.1.

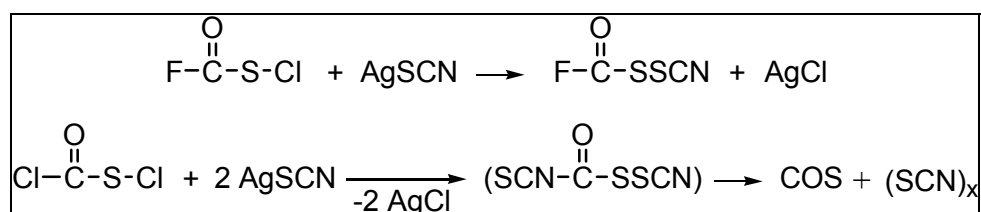
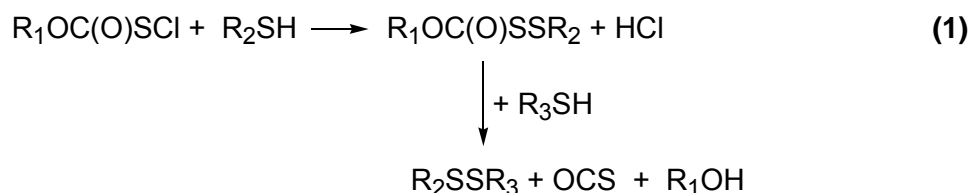


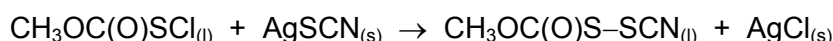
Figura 5.1 Ruta sintética seguida por Haas^[6] para la obtención de derivados dicalcogenos

Los compuestos dicalcogeno pueden ser más ampliamente entendidos y comparados en sus propiedades con compuestos disulfuro asimétricos.

Posteriormente se estudiaron la síntesis de disulfuros simétricos y asimétricos por una ruta de fragmentación heterolítica de sulfeniltiocarbonatos ($\text{R}_1\text{OC}(\text{O})\text{SSR}_2$) a sulfuros asimétricos, la cual fue reportado por Brois et al,^[7] como puede verse en la ecuación 1.



Como se ha mencionado anteriormente, el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ reacciona con diferentes sales del tipo AgX ($\text{X} = \text{SCN}$) para dar el correspondiente disulfuro asimétrico, siguiendo una reacción global del tipo:



En la literutara no se encontraron estudios experimentales de propiedades espectroscópicas tales como espectros infrarrojo y Raman de esta molécula. Por lo que este estudio abarca un análisis vibracional y conformacional complementado con estudios teóricos del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$.

5.2 METODOLOGÍA

5.2.1 Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$ fue obtenido por metátesis de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ y AgSCN , se siguió el esquema preparativo mostrado en el párrafo anterior. A continuación se describe el método de síntesis optimizado:

- Se empleó una línea de vacío para condensar 2.7 mmol de CH₃OC(O)SCI en un tubo contenido en un baño a – 25 °C que contenía 3 mmol de AgSCN previamente secado por 4 horas a 65 °C en vacío contenido en un baño a –25 °C.
- El tubo se cerró y se agitó a esta temperatura por 1 hora y se dejó en el baño frío por un hora más. Se observó la desaparición del color amarillo del reactivo CH₃OC(O)SCI a medida que esta mezcla toma un color blanco, esta reacción fue seguida por espectroscopia infrarroja.
- La mezcla de reacción así obtenida se separó por destilación trampa a trampa en la misma línea de vacío, con baños a: –20°, –55° y un tercero a –196 °C. El compuesto es poco volátil y es retenido en la trampa a –20 °C. El compuesto puro fue almacenado en nitrógeno líquido dentro de un tubo de 3 mm de diámetro externo, convenientemente cerrado en vacío mediante la técnica de fusión del vidrio a la llama.

5.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El compuesto obtenido CH₃OC(O)SSCN es un líquido incoloro, estable a temperatura ambiente sólo por períodos cortos de tiempo. Al descomponer, la mezcla tornó de color naranja y aparece un precipitado del mismo color. El CH₃OC(O)SSCN a 20 °C no tiene presión de vapor apreciable.

5.3.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió el espectro de ¹H RMN del CH₃OC(O)SSCN. El espectro muestra la presencia de un singlete a $\delta = 4.02$ ppm correspondiente al grupo CH₃O– de la molécula.

El espectro desacoplado de ¹³C RMN para el compuesto en estudio muestra 3 señales a $\delta = 57,4$; 110,3 y 164,7 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos CH₃O–, C≡N y C=O, respectivamente. Estudios realizados para moléculas similares reportan valores de desplazamiento químico de ¹³C muy similares.^[8, 9] Típicamente, los valores de desplazamiento químico de ¹³C RMN para moléculas conteniendo el resto –SCN en una serie de ésteres tiocianicos se encuentran en la región entre 100 y 120 ppm.^[10, 11] En tanto que el espectro acoplado de ¹³C RMN mostró 2 señales cuartetos y un señal singlete, asignadas a

los acoplamientos de los núcleos de carbono e hidrógeno. Así, se tiene $\delta_{C=O} = 164,7$ ppm ($q, {}^3J_{CH} = 3,7$ Hz), $\delta_{C=N} = 110,3$ ppm (s) y $\delta_{CH_3} = 57,4$ ppm ($q, {}^1J_{CH} = 150,31$ Hz).

5.3.2 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS

Se preparó una solución del compuesto en cloroformo con una concentración aproximada de 200 ppm para realizar las medidas (los parámetros utilizados para esta medida se muestran en Apéndice III (sección 15.3.1.2).

En el cromatograma de gases se observó la aparición de un pico, cuyo tiempo de retención es de 6.1 min. El espectro de masas para el $CH_3OC(O)SSCN$ mostró el ión molecular como un pico de intensidad muy baja a m/z 149. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados (en paréntesis se detalla la intensidad relativa de los fragmentos): 15 (50, CH_3^+), 59 (100, $CH_3OC(O)^+$), 90 (20, $SSCN^+$), 105 (5, CH_3SSCN^+) y 118 (15, $C(O)SSCN^+$).

5.4 ANÁLISIS CONFORMACIONAL

A fin de estudiar las propiedades conformacionales el compuesto bajo estudio $CH_3OC(O)SSCN$ puede ser clasificado como un disulfuro asimétricamente sustituido. Para este tipo de compuestos una propiedad estructural muy importante es el valor del ángulo diedro alrededor del enlace S–S. Así, la estructura geométrica de disulfuros no cíclicos está caracterizada por poseer una conformación *gauche* alrededor de dicho enlace.

Para la rotación alrededor del enlace disulfuro se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple CS–SC de la molécula. Se realizó optimizaciones de geometría molecular a medida que el ángulo diedro en estudio se varió en pasos de 30° . Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-31G*, la curva de energía potencial obtenida en función de la variación de este ángulo diedro se muestra en la Figura 5.2 para el $CH_3OC(O)SSCN$.

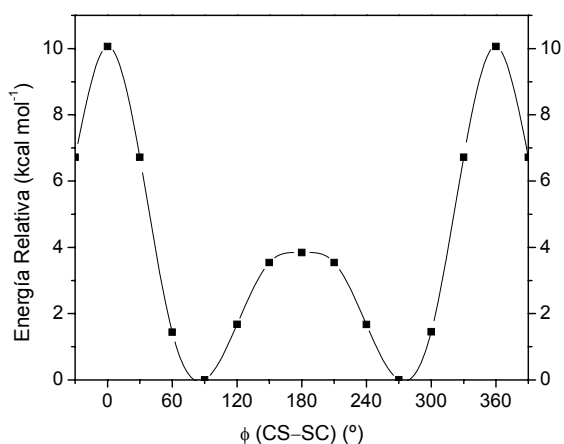


Figura 5.2 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor del enlace simple S–S (—■—) del $CH_3OC(O)SSCN$

Además, para la especie en estudio se espera que las conformaciones estables posean una orientación *syn* o *anti* planares del enlace C=O con respecto a los enlaces CH₃-O y C-S. Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para compuestos conteniendo el resto RO-C(O) [8, 9, 12-17]

en la que la orientación *syn* del ángulo diedro $\phi(\text{RO}-\text{C}(\text{O}))$ es la preferida, se realizó la búsqueda de los conformeros más estables de CH₃OC(O)SSCN

alrededor del enlace simple C-S. La curva de energía potencial obtenida en función de la variación de este ángulo diedro se muestra en la Figura 5.3.

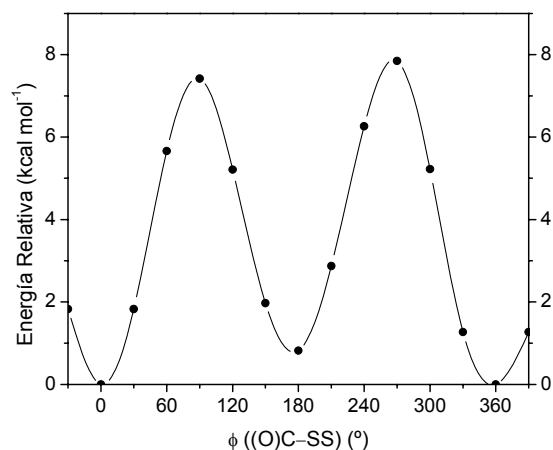


Figura 5.3 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor del enlace simple C-S (—•—) del CH₃OC(O)SSCN

Del análisis de esta última curva se observó que la molécula posee dos conformaciones estables alrededor del ángulo diedro $\phi((\text{O})\text{C}-\text{SS})$ a 0° y 180°. En cambio para la rotación alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ (ver Figura 5.2) se tiene un solo mínimo con dos formas enantioméricas cercano a $\pm 90^\circ$ que correspondería a una conformación *gauche*, en tanto que valores de ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ de 0° y 180° corresponden a máximos en la curva de energía potencial.

Por tanto, se tiene que la molécula, CH₃OC(O)SSCN presentará dos conformaciones con simetría molecular C₁, que corresponden a la combinación de los mínimos de las dos curvas. Estas conformaciones se denominan de acuerdo a la orientación relativa de los enlaces O-C, C-S y S-S como *syn-syn-gauche* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = \phi(\text{O}=\text{C}-\text{SS}) = 0$ y $\phi(\text{CS}-\text{SC}) = 90^\circ$] y *syn-anti-gauche* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0$, $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SS}) = 180^\circ$ y $\phi(\text{CS}-\text{SC}) = 90^\circ$].

Para cada una de estas dos conformaciones se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración a fin de corroborar su naturaleza de mínimos en la hipersuperficie de energía potencial. Así para ambas conformaciones se obtuvieron valores reales de frecuencias, confirmándose de este modo su naturaleza de mínimos.

Esta optimización de geometrías moleculares se realizó usando el método B3LYP y las bases 6-31G* y 6-311++G**. Se calcularon las energías relativas ($\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{syn-anti-gauche}} - E^{\circ}_{\text{syn-syn-gauche}}$), para los posibles conformeros de la molécula. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las diferentes conformaciones del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$

Método/base	Conformaciones		
	<i>syn-syn-gauche</i>	<i>syn-anti-gauche</i>	<i>anti-syn-gauche</i>
B3LYP/6-31+G*	0,00	0,76	6,55
B3LYP/6-311++G**	0,00	0,65	6,50

A partir de estos resultados se espera que el compuesto este presente en 2 conformaciones a temperatura ambiente, las llamadas *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*, en tanto que la *anti-syn-gauche* resulta estar $6,50 \text{ kcal mol}^{-1}$ superior en energía en comparación con la conformación más estable.

5.4.1 Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico

Con el fin de tener una idea cuantificada del aporte de cada una de las conformaciones más estables a la estructura final de la molécula. Se procedió a realizar la determinación del equilibrio conformacional siguiendo la ecuación 15.1, mostrada y ejemplificada en la sección de Apéndices (Capítulo 15).

Para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*, ya que las otras conformaciones, según los resultados teóricos no contribuirían significativamente al equilibrio conformacional a dicha temperatura ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). En la Tabla 5.2 se muestra los valores calculados de energía libre de Gibbs (Hartrees) y la energía libre relativa ΔG° (kcal mol^{-1}) ($\Delta G^{\circ} = G^{\circ}_{\text{syn-anti-gauche}} - G^{\circ}_{\text{syn-syn-gauche}}$), utilizados para el cálculo teórico del equilibrio conformacional.

Tabla 5.2 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

Conformación	G° (Hartree)	ΔG° (kcal mol^{-1})
<i>syn-syn-gauche</i>	-1117,800072	0,00
<i>syn-anti-gauche</i>	-1117,799148	0,58
<i>anti-syn-gauche</i>	-1117,7897	6,51

De este modo, teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25 °C el 72,7% de las moléculas de CH₃OC(O)SSCN presentarán una conformación *syn-syn-gauche* y el 27,3% en la conformación menos estable, *syn-anti-gauche*. En la Figura 5.4 se muestra una representación esquemática de estas dos conformaciones estables que se espera sean observables a temperatura ambiente en nuestros experimentos.

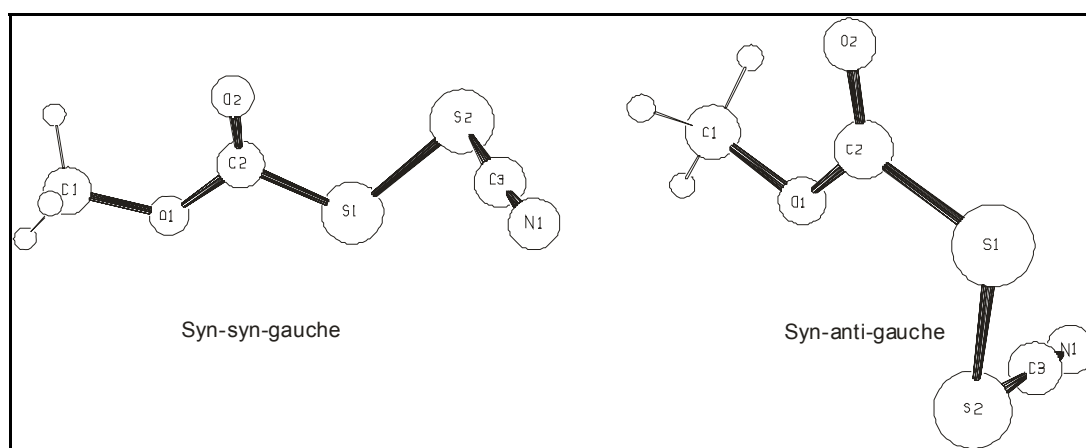


Figura 5.4 Representación esquemática molecular para los conformeros más estables del CH₃OC(O)SSCN

5.5 ANÁLISIS VIBRACIONAL

Para el compuesto en estudio CH₃OC(O)SSCN, no se tienen estudios vibracionales reportados, razón por la cual se profundiza el estudio conformacional del compuesto con un análisis detallado de su espectro vibracional. Así, se midieron los espectros infrarrojo y Raman de transformadas de Fourier entre 4000 – 400 cm⁻¹; y 4000 – 50 cm⁻¹, respectivamente de la sustancia en fase líquida (ver Figura 5.5 para estos espectros).

En la Tabla 5.3 se muestran los valores experimentales y calculados, y la asignación tentativa propuesta para las bandas. Dicha asignación fue llevada a cabo por comparación con espectros de moléculas similares tiocianatos, sulfenilcarbonílicas y otros compuestos disulfuro; CF₃SCN,^[18] CCl₃SCN,^[19] CH₃OC(O)SCI,^[8] CH₃OC(O)NCO,^[20] CH₃OC(O)SNCO,^[9] FC(O)SSC(O)F,^[10] FC(O)SSCH₃,^[11] ClC(O)SSC(O)Cl^[21] y FC(O)SSC(O)CF₂Cl^[22] y por observación de los números de onda, intensidades relativas y vectores de desplazamiento de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias.

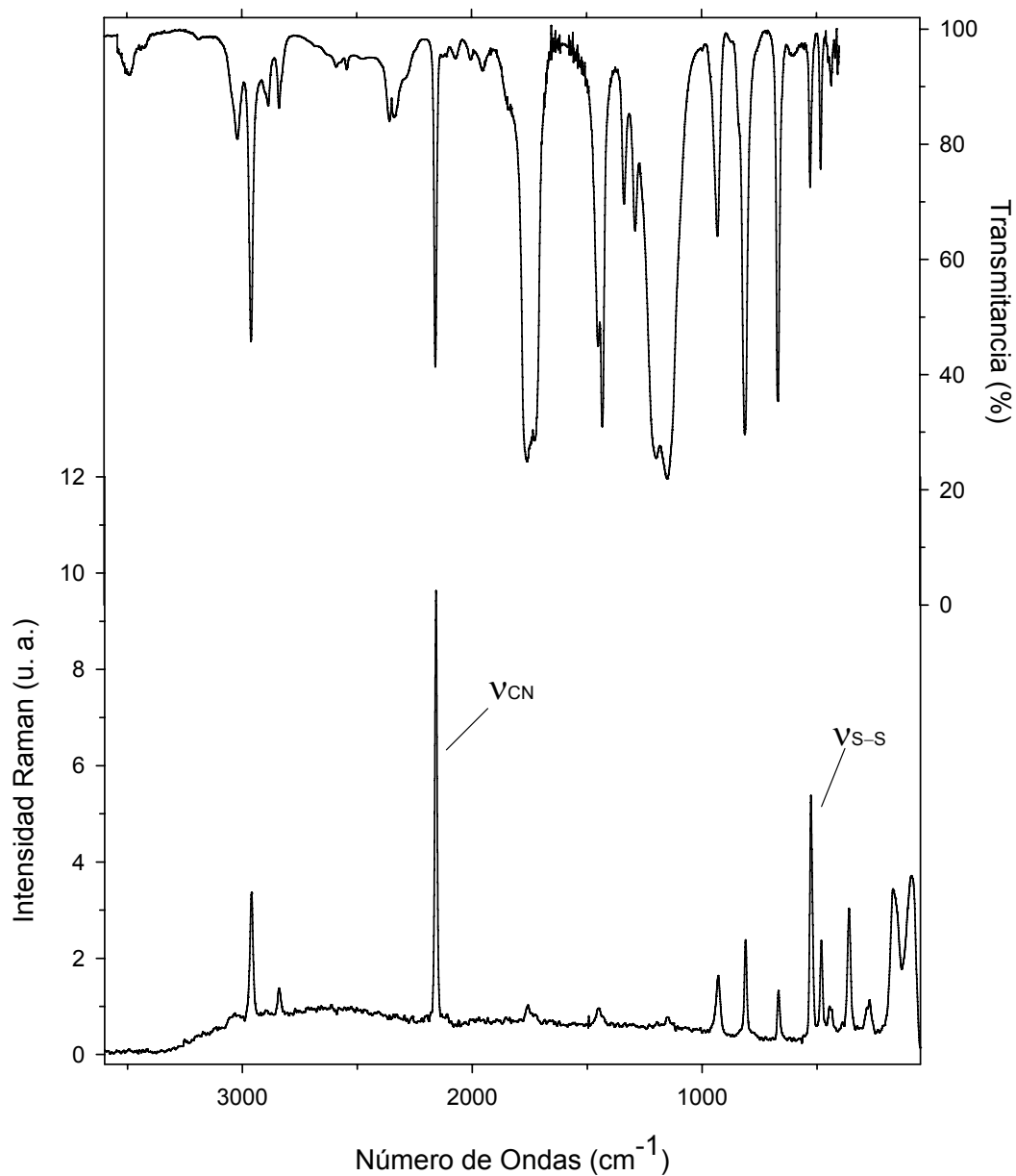


Figura 5.5 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido en forma de película sobre ventanas de KBr con una resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 4 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 5.3 Números de onda experimentales y teóricos (para las dos conformaciones más estables) y asignación de los modos de vibración del CH₃OC(O)SSCN

Experimental			Teórico ^c		Asignación / Descripción aproximada / Simetría
Modo	IR ^{a,b}	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>syn-syn-gauche</i>	<i>syn-anti-gauche</i>	
	3491				2 x v ₅
v ₁	3020 vw		3175 (< 1)	3177 (1)	v _{as} (CH ₃) /A'
v ₂	2960 w	2960 m	3142 (2)	3144 (3)	v _{as} (C-H) ₂ /A'
	2885				v ₅ + v ₁₁
v ₃	2838vw	2841vww	3061 (4)	3062 (6)	v _s (CH ₃) /A'
v ₄	2158 m	2158 vs	2258 (2)	2255 (3)	v(C=N) /A'
	2071				v ₈ + v ₁₅
	2006				v ₁₁ + v ₁₃
	1952				v ₁₁ + v ₁₃
v ₅	1759 vs	1758 vw	1821 (38)		v(C=O) /A'
	1726 vs			1791(90)	v(C=O) /A'
v ₆		1492 vw	1494 (2)	1493 (3)	ρ _s (C-H) ₂ /A'
v ₇	1450 m	1449 vw	1485 (2)	1484 (3)	δ _{as} (CH ₃) /A'
v ₈	1431 s		1467 (2)	1467 (4)	δ _s (CH ₃) /A'
v ₉	1337w		1210 (22)	1215 (56)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₁₀	1289w		1167 (1)		ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₁₁	1199 vs		1165 (100)	1181 (100)	v _{as} (COC) /A'
	1148 vs				
				1168 (< 0.1)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₁₂	931 w	930 w	950 (1)	961 (2)	v _s (COC) /A'
v ₁₃	811 m	810 m	820 (8)	824 (13)	v(C-S) + δ(OCO) /A'
v ₁₄			676 (1)	677 (< 0.1)	δ _{oop} (O(C=O)S) /A'
v ₁₅	666 m	668 w	673 (1)	670 (3)	v(S-CN) /A'
v ₁₆	527 vw	526 s	498 (< 1)	481 (< 0.1)	v(S-S) /A'
v ₁₇	482 w	481 w	466 (1)	435 (1)	v((O)C-S) /A'
v ₁₈	435 vvw	436 vw	422 (< 1)	425 (1)	ρ(SCN) /A'
v ₁₉		360 m	389 (< 1)	391 (< 1)	δ(SCN) /A'
v ₂₀			344 (2)	348 (2)	τ(COC=O)/A'
v ₂₁		271 vw	257 (2)	265 (4)	τ(O-C-S-S)/A'
v ₂₂		169 w	163 (< 1)	167 (1)	ρ _{as} (OCH ₃) + τ(COC=O)
v ₂₃			149 (< 1)	151 (1)	τ(de toda la molécula)/A'
v ₂₄			136 (1)	133 (< 1)	ρ _s (OCH ₃) + τ(SSCN) /A'
v ₂₅			113 (< 1)	109 (< 1)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₂₆			58 (< 1)	65 (1)	(ρ(OCH ₃) + ρ(OC=O)) _{as}
v ₂₇			47 (< 1)	39 (1)	(ρ(OCH ₃) + ρ(OC=O)) _s

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b líquido a temperatura ambiente; ^c en paréntesis intensidad relativa de las bandas para las conformaciones más estables *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*, 100 % = 654 y 392 Km/mol, respectivamente.

Así, los $3N - 6 = 27$ modos normales de vibración del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$, son activos tanto en el espectro infrarrojo como en el espectro Raman. La molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_1 .

Una asignación detallada de los modos normales característicos de la molécula se realiza a continuación: el estiramiento del grupo CN se observa en el espectro IR-líquido, como una banda de intensidad media a 2158 cm^{-1} , con su contraparte en el espectro Raman como la señal más intensa, ubicada también a 2158 cm^{-1} . Estudios espectroscópicos de infrarrojo de compuestos tiocianato mostraron bandas de absorción del grupo SCN entre 2175 y 2120 cm^{-1} ,^[23-25] así fue reportado para el CF_3SCN ^[18] una absorción a 2184 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento del grupo CN.

El modo de estiramiento $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ se asigna a la banda más intensa del espectro IR en fase líquida a 1148 cm^{-1} , en cambio su respectiva señal en el espectro Raman no es observable en las condiciones experimentales de medida. Esta asignación es congruente con las reportadas para este modo normal de vibración de moléculas similares.^[8, 9, 20] El modo de estiramiento $\nu(\text{S-CN})$ se asigna a una banda de mediana intensidad del espectro IR a 666 cm^{-1} y poco intensa en el espectro Raman a 668 cm^{-1} , en congruencia con la reportada para este modo vibracional en el CF_3SCN a 688 cm^{-1} .

Por su parte el modo de vibración característico debido al estiramiento del enlace disulfuro, $\nu(\text{S-S})$ se asigna a una de las bandas más débiles en el espectro IR en fase líquida del compuesto a 527 cm^{-1} , en tanto que este mismo modo en el espectro Raman aparece como una señal intensa a 526 cm^{-1} . Estos valores están en el rango de medidas reportadas para compuestos disulfuro, así los valores reportados fueron 534 cm^{-1} y 555 cm^{-1} para los disulfuros ClC(O)SSC(O)Cl ^[21] y FC(O)SSC(O)F ,^[26] respectivamente en sus espectros Raman.

El modo de estiramiento $\nu((\text{O})\text{C-S})$ se asigna a una banda débil en el espectro IR a 482 cm^{-1} , con su correspondiente señal en el espectro Raman a 481 cm^{-1} . La asignación completa de todos los modos vibracionales de la molécula se la puede ver en la Tabla 5.3, la cual muestra que los valores de números de onda calculados están en concordancia con los valores experimentales obtenidos del espectro infrarrojo para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$.

La apariencia general del espectro vibracional del CH₃OC(O)SSCN puede explicarse suponiendo que está presente la conformación más estable de la molécula, *syn-syn-gauche*. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos por cálculos químico-cuánticos, los cuales predicen claramente la presencia de dos conformaciones a temperatura ambiente, se ha llevado a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para evaluar la presencia de estas dos conformaciones. Se sabe que el modo normal de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ de compuestos carbonílicos es muy sensible a las propiedades conformacionales. Esta afirmación es claramente observable en espectros infrarrojo medidos en fase gaseosa, en este caso el compuesto en estudio tiene muy poca volatilidad a temperatura ambiente, por lo que esta medida fue realizada en fase líquida. Cuando las moléculas son medidas (IR) en fase líquida las interacciones vibrorrotacionales son mayores, por lo que las bandas se van ensanchando si se las compara con espectros de compuestos medidos en fase gaseosa.

Como se puede observar en el espectro IR del compuesto (Figura 5.5), la zona carbonílica presenta una banda muy ancha que abarca prácticamente un rango de números de onda de 100 cm⁻¹ (ver Figura 5.6 para una ampliación de la zona carbonílica). Debido a este ensanchamiento de la banda carbonílica medida en fase líquida, esta zona no permite ver claramente la presencia a temperatura ambiente de un equilibrio conformacional. Sin embargo, este

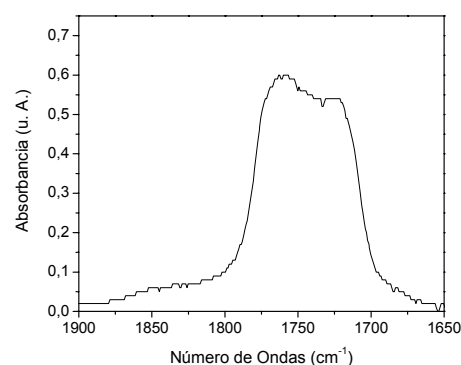


Figura 5.6 Región de estiramiento vibracional del C=O en el espectro IR, medido en fase líquida el CH₃OC(O)SSCN

resultado experimental está bien resuelto por los cálculos teóricos; ya que la diferencia del número de onda calculado (B3LYP/6-311++G**) para este modo vibracional entre las 2 conformaciones es -30 cm⁻¹ y experimentalmente se observa un ancho de banda de 100 cm⁻¹ para este modo vibracional, bien se puede afirmar que las bandas están solapadas. Se espera según estos resultados que la conformación más estable *syn-syn-gauche* este a mayores números de ondas con respecto a la segunda conformación menos estable, *syn-anti-gauche*. Los valores teóricos calculados de este modo vibracional para ambos conformeros se pueden ver en la Tabla 5.3.

5.6 CONCLUSIONES

Se sintetizó en laboratorio por una reacción líquido-sólido ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}-\text{AgSCN}$) y caracterizó vibracionalmente por primera vez el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$.

El análisis del espectro vibracional [IR y Raman (líquido)] del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$ conjuntamente con los resultados teóricos del cálculo de frecuencias coincide con la presencia del confórmero *syn-syn-gauche* como la forma preferida de la molécula a temperatura ambiente. La contribución de una segunda conformación es evidenciada por el espectro IR líquido, donde en la región de estiramiento carbonílico se observa una banda ancha que puede interpretarse como la superposición de los $\nu(\text{C}=\text{O})$ de las formas *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*. Esta asignación coincide con los resultados teóricos que predicen una diferencia del número de onda calculado (B3LYP/6-311++G**) para el modo normal de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ entre las 2 conformaciones de -30 cm^{-1} .

La conformación preferida según cálculos teóricos por el grupo sulfenilcarbonilo $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ corresponde a la forma *syn*, con un ángulo diedro $\phi((\text{O})\text{C}-\text{SS})$ algo mayor a los cero grados. Una segunda forma, con un $\phi((\text{O})\text{C}-\text{SS}) \approx 180^\circ$, corresponde a la conformación *anti*, resulta ser mínimo en la curva de energía potencial. En cambio la conformación preferida alrededor del enlace disulfuro corresponde a la forma *gauche*, con un ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ cercano a $\pm 90^\circ$.

La preferencia conformacional de la especie puede explicarse considerando efectos de hiperconjugación electrónica. En efecto, la orientación *gauche* alrededor del enlace disulfuro ($\text{S}-\text{S}$) se debe principalmente a la interacción electrónica donante \rightarrow aceptor entre los orbitales no enlazantes formalmente localizados en los átomos de azufre y los correspondientes orbitales antienlazantes del enlace $\text{C}-\text{S}$ opuesto ($|\text{p}\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S}-\text{C}}$).

Recientemente, evidencias espectrocópicas sobre la existencia del tiocianato de metoxycarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, fueron obtenidos por reacción gas-sólido de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ y AgSCN a través de la espectroscopia foto electrónica, complementado estos estudios con análisis químico-cuánticos.^[27]

5.7 REFERENCIAS

- [1] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Koppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249-2260.
- [2] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2666-2674.
- [3] R. Steudel, H. Schmidt, E. Baumeister, H. Oberhammer, T. Koritsanszky, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8987-8993.
- [4] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.
- [5] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [6] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2718-2727.
- [7] S. J. Brois, J. F. Pilot, H. W. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7629-7631.
- [8] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [9] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [10] M. Giffard, J. Cousseau, G. Jean Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 157-160.
- [11] A. Mathias, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 1073-1075.
- [12] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385-2390.
- [13] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [14] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3593-3597.
- [15] C. E. Blom, H. Günthard, *Chem. Phys. Lett* **1981**, *84*, 267-271.
- [16] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [17] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [18] A. Ben Altabef, E. H. Cutin, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 297-300.
- [19] S. E. Ulic, F. Di Napoli, A. Hermann, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 909-913.
- [20] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 307-316.

-
- [21] S. E. Ulic, P. J. Aymonino, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 675-678.
- [22] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 21, 4418-4425.
- [23] H. M. Blatter, H. Lukaszewski, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1087.
- [24] R. Mayer, H. J. Frey, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 861.
- [25] N. Kharasch, S. J. Potempa, H. L. Wehrmeister, *Chem. Rev.* **1946**, 39, 269.
- [26] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 655-662.
- [27] L. Y. Lin Du, Maofa Ge, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007, 4514-4519.