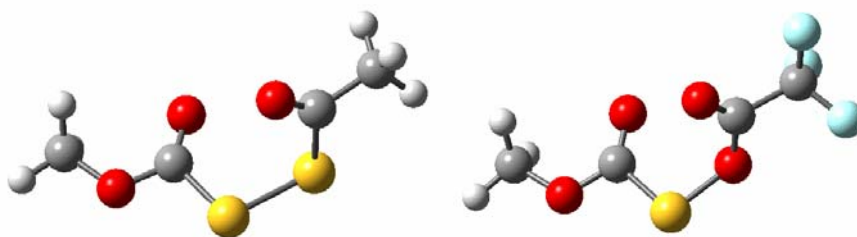


CAPÍTULO 6



6.1 INTRODUCCIÓN

Los ésteres sulfénicos de fórmula general RSOR' son compuestos cuyas propiedades estructurales los relacionan estrechamente con compuestos disulfuro y no tanto así a los compuestos peróxido.^[1]

Un parámetro estructural comparativo de interés en estos compuestos es el valor del ángulo de torsión alrededor de los enlaces simples S–O, S–S y O–O. En fase gaseosa, las estructuras geométricas de disulfuros acíclicos son caracterizadas por ángulos de torsión, $\phi(X-S-S-X)$ cercanos a 90° con algunas excepciones de compuestos que presentan mayores o menores ángulos de torsión alrededor del enlace S–S.^[2-10] En el caso de peróxidos, los valores del ángulo diedro, $\phi(X-O-O-X)$ también están cercanos a 90° pero con mayores variaciones.^[11-16]

Desafortunadamente, existen muy pocos estudios estructurales en fase gaseosa realizados para ésteres sulfénicos, así los únicos compuestos con dos grupos acilo unidos al grupo S–O conocidos son el $FC(O)SOC(O)CF_3$ ^[17] y el $CF_3C(O)SOC(O)CF_3$,^[18] para este último los valores de ángulos diedro reportados fueron, $\phi(X-S-O-X)$ menores a 90° , entre 72 y 78° .

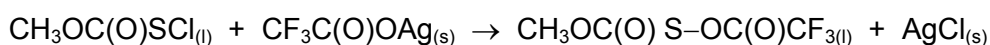
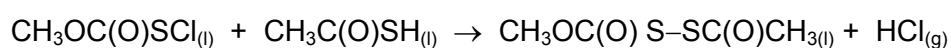
Adicionalmente, la presencia de un grupo carbonilo unido a los enlaces S–S y S–O, como en $FC(O)SSC(O)F$,^[19] $FC(O)SSC(O)CF_3$,^[9] $FC(O)SSC(O)CF_2Cl$,^[20] $CF_3C(O)SOC(O)CF_3$,^[18] y $FC(O)SOC(O)CF_3$,^[21] puede promover a un equilibrio conformacional alrededor de los ángulos diedro $\phi(C(O)-SS)$ y $\phi(C(O)-SO)$, respectivamente. Sin embargo, para estas especies la orientación synperiplanar alrededor del ángulo diedro antes mencionado es la forma que prevalece en fase gaseosa, observándose también una contribución de la forma antiperiplanar (ap) en

algunos casos. En tanto que, para el ángulo diedro $\phi(\text{OS}-\text{C}(\text{O})) = 0^\circ$ la orientación synperiplanar es la orientación exclusiva.

El interés en el estudio de compuestos disulfuro (S-S) y ésteres sulfénicos (S-O) radica principalmente en un estudio comparativo de las propiedades conformacionales alrededor de los enlaces antes mencionados. Una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales, como se había mencionado antes, es la llamada “transferibilidad conformacional”.¹ A fin de obtener información experimental y teórica acerca del comportamiento estructural y conformacional de disulfuros de acilo y ésteres sulfénicos, interesa estudiar los fragmentos $(-\text{C}(\text{O})\text{SXC}(\text{O})-; \text{X} = \text{S}, \text{O})$ asociados al fenómeno de transferibilidad conformacional.

Así, en este acápite se presenta la síntesis y el estudio completo de dos moléculas derivadas del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCL}$, un disulfuro y un éster sulfénico, respectivamente $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$. Los métodos de síntesis seguidos para la obtención de estos compuestos son similares a los reportados para la obtención de compuestos disulfuros asimétricamente sustituidos y ésteres sulfénicos.^[22, 23]

Los compuestos en estudio fueron obtenidos por reacción directa del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCL}$ y los respectivos ácido y sal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}/\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OAg}$, como se muestra a continuación:



6.2 METODOLOGÍA

6.2.1 Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, fue sintetizado siguiendo el esquema de síntesis mostrado en el párrafo anterior de la siguiente forma:

¹ “Transferibilidad conformacional”, propiedad mediante la cual grupos similares presentes en diferentes estructuras moleculares adoptan una conformación similar.

- Utilizando la línea de vacío, se condensó un ligero exceso de $CH_3C(O)SH$ (8 mmol) en un frasco de reacción que contenía 7,6 mmol de $CH_3OC(O)SCI$, contenido en un baño a $-45\text{ }^\circ\text{C}$.
- El tubo se cerró en vacío y se dejó reaccionar a esa temperatura, se observó el progreso instantáneo de la reacción por la desaparición del color amarillo del $CH_3OC(O)SCI$. La mezcla de reacción se tornó inmediatamente blanca y empezó a burbujear, debido al desprendimiento de HCl que se produce durante la reacción.
- El compuesto obtenido se purificó de la mezcla de reacción por destilación trampa a trampa en la misma línea de vacío, con baños a: $-7\text{ }^\circ\text{C}$, $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y un tercero a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto es muy poco volátil y es retenido en la trampa a $-7\text{ }^\circ\text{C}$.

El compuesto puro fue almacenado en nitrógeno líquido dentro de un tubo de 4 mm de diámetro externo, convenientemente cerrado en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama.

Adicionalmente, el $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ fue sintetizado de manera similar a la síntesis del disulfuro, para lo cual se procedió de la forma siguiente:

- En un tubo con llave Young conteniendo 10 mmol de $CF_3C(O)OAg$ (previamente secada por 4 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$) anexado a la línea de vacío se condensó 9 mmol de $CH_3OC(O)SCI$. El frasco de reacción se mantuvo entre $-45\text{ }^\circ\text{C}$ y $-40\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos y se siguió el curso de la reacción por espectroscopia infrarroja.
- Después de ese tiempo se procedió a destilar en línea de vacío por la técnica trampa a trampa, los baños usados fueron $-45\text{ }^\circ\text{C}$, $-75\text{ }^\circ\text{C}$ y nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), manteniendo el frasco de reacción durante la destilación a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. El proceso de purificación tuvo que ser muy exhaustivo pues como subproductos de reacción se detectó la presencia de anhídrido trifluoroacético, compuesto que resulta muy difícil de separar del compuesto de interés.
- El producto resultó ser muy inestable a temperatura ambiente, este fue almacenado en nitrógeno líquido dentro de un tubo de 4 mm de diámetro externo, convenientemente cerrado en vacío. Oportunamente, el tubo se puede abrir en la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite

repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza del compuesto.

6.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El derivado disulfuro es un líquido incoloro y estable al aire y a temperatura ambiente por tiempos relativamente cortos (2-7 días), la exposición prolongada de este compuesto al aire produce su descomposición hacia compuestos disulfuros, tales como los disulfuros de metoxicarbonilo y acetilo, respectivamente. El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ es también un compuesto líquido incoloro a temperatura ambiente y muy inestable incluso a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Este último compuesto es muy inestable a temperatura ambiente, al aire y a la radiación láser, descomponiéndose con la radiación a $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3 + \text{CO}_2 + \text{S}_8$. Además como sub-producto de esta reacción se forma $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ y también evoluciona hacia compuestos azufrados más pesados.

6.3.1 Espectroscopía UV y de RMN (^1H , ^{13}C y ^{19}F)

Las absorciones observadas en el espectro ultravioleta medido en fase gaseosa para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ fueron asignadas en comparación con espectros UV medidos para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$.^[18] En el espectro UV del compuesto se observaron 3 bandas, asignadas a: $\lambda = 204\text{ nm}$, correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromóforo $-\text{OC}(\text{O})-$, esta asignación fue realizada en comparación con el espectro UV medido del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (210 nm) y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (212 nm); la segunda absorción observada fue a $\lambda = 256\text{ nm}$, que corresponde a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ del cromóforo $-\text{OC}(\text{O})\text{S}-$, en congruencia con valores reportados para ese cromóforo del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ (268 nm)^[24] y una última absorción observada como una banda ancha y muy débil a $\lambda = 298\text{ nm}$ que corresponde a la transición electrónica $n \rightarrow \sigma^*_{\text{S-O}}$, similares resultados fueron reportados para los ésteres sulfénicos, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (284 nm) y $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ ($\lambda = 298\text{ nm}$) para esta transición.

El espectro de ^1H RMN medido para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ muestra una única señal intensa en la zona del metoxilo $\delta_{(\text{CH}_3\text{O})}$ a 4,40 ppm. Se observaron asimismo un grupo de señales débiles en esta misma zona que pueden deberse a compuestos de descomposición, básicamente derivados di- tri- y tetra- sulfurados

del resto $CH_3OC(O)-$. En tanto, que el espectro de ^{19}F -RMN mostró un valor de desplazamiento químico (δ) para la señal observada en el espectro de ^{19}F -RMN, $\delta_{(CF_3)} = -77,17$ ppm, asignada a los átomos de flúor equivalentes del grupo CF_3 presente en la molécula; valores similares fueron reportados para los espectros de ^{19}F del $FC(O)SSC(O)CF_3$ (-74,9 ppm asignado al CF_3 y 41,4 ppm asignado al $FC(O)$).^[9]

Las medidas de RMN fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y como se mencionó antes, al ser este un compuesto muy inestable en el espectro de ^{19}F se observó 2 señales más de baja intensidad en esta zona a -77,01 y -77,09 ppm que pueden deberse a subproductos de esta reacción, $CF_3C(O)OC(O)CF_3$ y $CF_3C(O)OH$.^[16]

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto muestra 4 señales mayoritarias asignadas al compuesto en estudio a: $\delta = 57,2$; 117,2; 147,1 y 167,0 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos CH_3O- , CF_3- , $C(O)$ vecino al CF_3 y $C(O)$ vecino al CH_3 , respectivamente. Estas asignaciones fueron realizadas en comparación con moléculas relacionadas, $CF_3C(O)SOC(O)CF_3$,^[18] $CF_3C(O)OC(O)CF_3$,^[16] $CH_3OC(O)SCl$ ^[25] y $CH_3OC(O)SNCO$.^[24]

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

Se preparó una solución del compuesto $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ en acetato de etilo con una concentración aproximada de 200 ppm para realizar las medidas. Los parámetros utilizados para esta medida se muestran en Apéndice III (sección 15.3.1.3).

El cromatograma de gases muestra un pico mayoritario (80%) y otros 2 picos asignados a los compuestos de descomposición $CH_3C(O)SSC(O)CH_3$ y $CH_3OC(O)SSC(O)OCH_3$ según sus patrones de fragmentación en el espectro de masas. El pico con tiempo de retención 8,1 min corresponde al compuesto en estudio. El espectro de masas para el $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ mostró el ión molecular como un pico de intensidad muy baja a m/z 166. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados (en paréntesis se muestra la intensidad relativa de los fragmentos y la asignación correspondiente): 15 (20, CH_3^+), 32 (2, S^+), 43 (100, $CH_3C(O)^+$), 59 (10, $CH_3OC(O)^+$), 64 (5, SS^+), 107 (1, $CH_3C(O)SS^+$) y 135 (2, $CH_3C(O)SSC(O)^+$).

El tratamiento de las muestras fue a temperatura ambiente y el contacto con el aire es inevitable al momento de inyectar la muestra en el cromatógrafo. Como se mencionó antes el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ es un compuesto muy inestable en las condiciones antes mencionadas.

La medida de GC-MS para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ no permitió observar ningún pico en GC cuya fragmentación correspondiera al compuesto en estudio, por el contrario permitió detectar compuestos de descomposición de este, entre los cuales se encuentran compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SnC}(\text{O})\text{OCH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

6.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL

En principio, muchas conformaciones son posibles para los compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, dependiendo del ángulo de torsión alrededor de los enlaces S-S y S-O y también dependiendo de la orientación del enlace C=O de los grupos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})$, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$. Cada uno de ellos pueden ser *synperiplanar* (sp) o *antiperiplanar* (ap) respecto a los enlaces S-S y S-O de los dos compuestos en estudio, respectivamente. Como punto de partida se consideraron cuatro conformaciones posibles para cada uno de los compuestos en estudio, (sp-sp), (sp-ap), (ap-sp) y (ap-ap), siendo la primera orientación referida al grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})$ y la segunda referida a los grupos $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ o $\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, respectivamente para cada compuesto, independientemente de la configuración (*gauche* o *anti*) alrededor de los enlaces S-S o S-O, respectivamente para cada uno de los compuestos (ver la Figura 6.1 para una mayor ilustración).

A fin de confirmar la existencia de este comportamiento conformacional, se obtuvieron las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples C-S, S-S y S-C para el

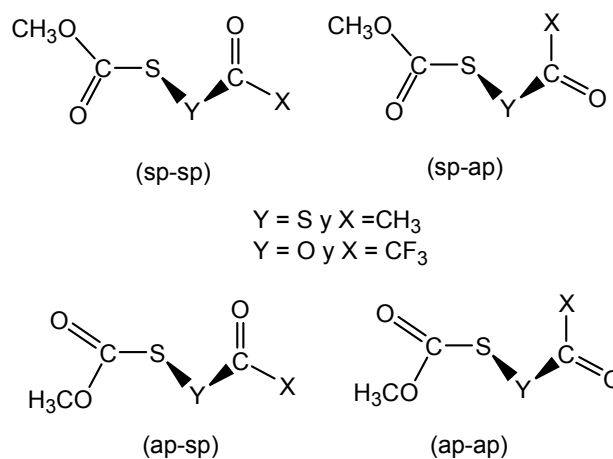


Figura 6.1 Representación esquemática de las posibles conformaciones de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces C=O y S-S/S-O, respectivamente.

compuesto disulfuro y C–S, S–O y O–C para el $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$; en ambos casos se asume la orientación *syn* alrededor del grupo $CH_3OC(O)$ - como la conformación más estable.^[24, 25]

Se realizaron optimizaciones de la geometría molecular a medida que el respectivo ángulo diedro en estudio se varió en pasos de 30° (así, para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace C–S, se mantuvo los restantes ángulos fijados a 90° y 0°, respectivamente; para la rotación alrededor de los enlaces simples S–S y S–O se fijó los restantes valores de ángulos diedros a 0° y para la rotación alrededor del S–C y O–C se fijo a 0° y 90° los restantes ángulos diedros, respectivamente). Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-31G*, las curvas de energía potencial obtenidas se muestran en la Figura 6.2.

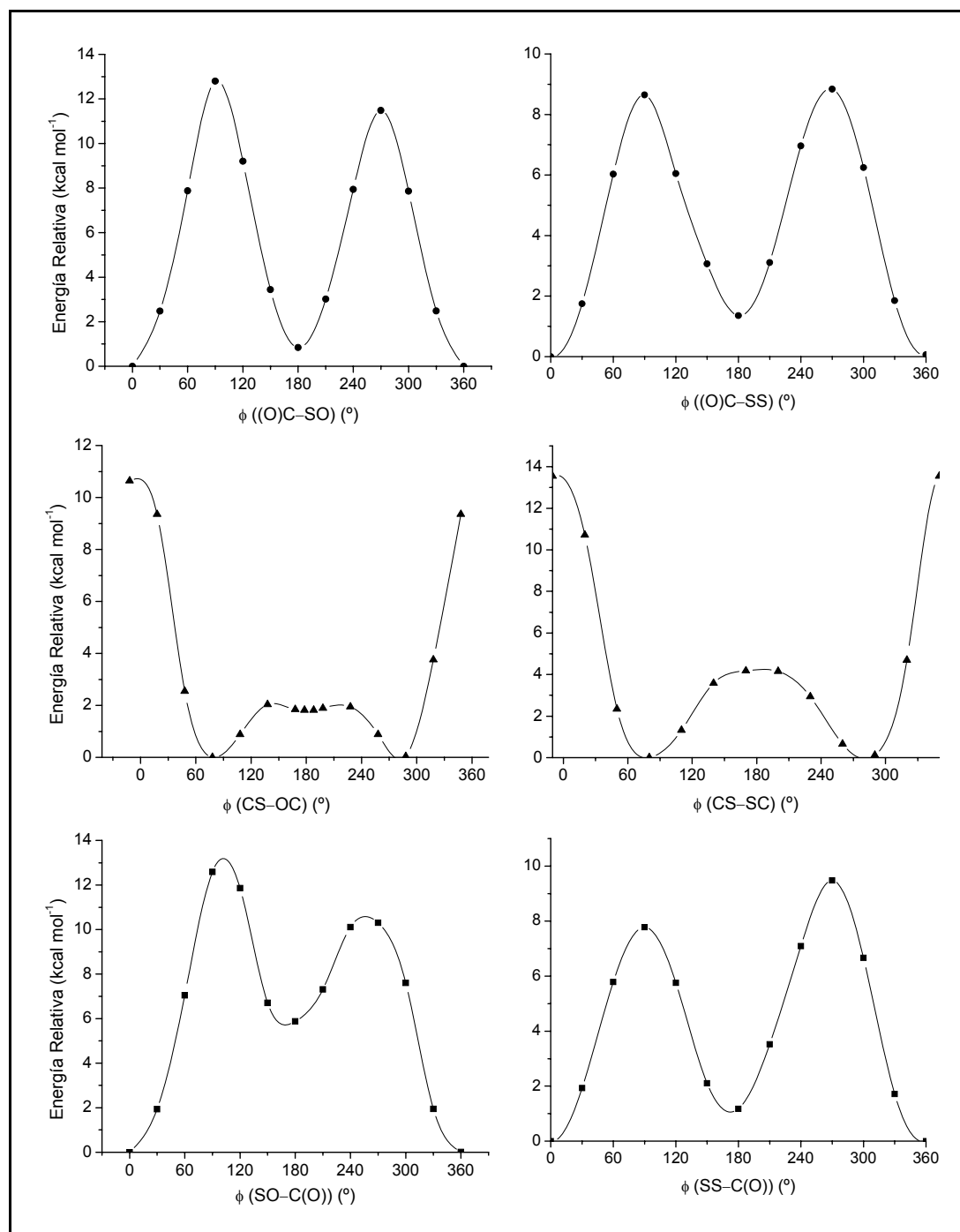


Figura 6.2 Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación B3LYP/6-31G* para CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ (izquierda) y CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ (derecha) en función de la variación de los respectivos ángulos diedros

Del análisis de las curvas arriba mostradas se desprende que dos estructuras corresponden a mínimos en la curva de energía potencial alrededor de los ángulos diedros $\phi((O)C-SO)$ y $\phi((O)C-SS)$, la forma más estable en ambos casos, posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y S-O, C=O y S-S, mientras

que la forma *anti* se encuentra 0,8 y 1,3 kcal mol⁻¹ superior en energía, respectivamente.

Según el método B3LYP/6-31+G* la estructura alrededor del enlace S–O presenta 2 mínimos, siendo la conformación *gauche* la más estable con valor mínimo de ángulo diedro $\phi(\text{CS–OC})$ de aproximadamente $\pm 80^\circ$, en tanto que la forma *anti* se encuentra 1,8 kcal mol⁻¹ superior en energía. A fin de estudiar mejor el comportamiento alrededor del enlace S–O se aplicó el método MP2 que tiene una correlación electrónica de una manera explícita para la rotación alrededor de este enlace. Como puede ver se en la Figura 6.3 se observa un mínimo bien pronunciado (con este último método) para la orientación *gauche*, con un valor mínimo de ángulo diedro $\phi(\text{CS–OC})$ de 78° , y presenta una zona plana alrededor de 180° .

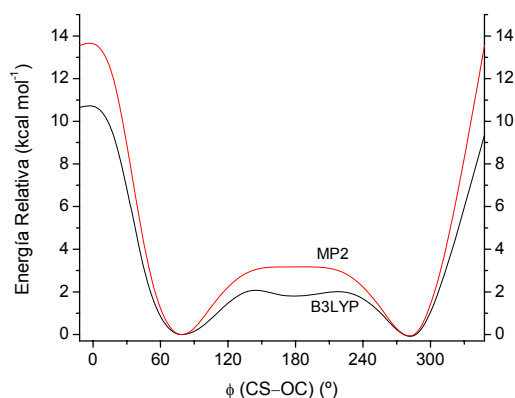


Figura 6.3 Curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor del enlace simple S-O del CH₃OC(O)SOC(O)CF₃

A diferencia del resultado anterior con el método B3LYP/6-31G*, la rotación alrededor del enlace disulfuro S–S presenta un solo mínimo correspondiente a la conformación *gauche* con valor mínimo de ángulo diedro $\phi(\text{CS–SC})$ de $\pm 80^\circ$, resultando la conformación *anti* en un máximo de energía (ver Figura 6.2)

En tanto que la curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{SO–C(O)})$ presentó una orientación *syn* del ángulo antes mencionado, mientras que la forma *anti* es 5.9 kcal mol⁻¹ superior en energía. La rotación alrededor del diedro $\phi(\text{SS–C(O)})$ del compuesto disulfuro, presenta dos mínimos; siendo la forma *syn* cerca de 1,2 kcal mol⁻¹ más estable que el confórmero *anti*.

Del análisis de las curvas de energía potencial de la Figura 6.2 (izquierda) para el CH₃OC(O)SOC(O)CF₃; se tiene según el método B3LYP/6-31G* que este compuesto puede presentar cuatro posibles conformaciones con simetría molecular C₁ correspondientes a la combinación de los mínimos de energía de las tres curvas. Estas conformaciones se denominan de acuerdo a la orientación relativa alrededor

del enlace S–O (*gauche* y *anti*) con respecto a las orientaciones de la Figura 6.1 como: *gauche(sp-sp)*, *gauche(ap-sp)*, *anti(sp-sp)* y *anti(ap-sp)*.

El análisis realizado de las curvas de energía potencial para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ muestra que la molécula puede presentar al menos 4 conformaciones de simetría molecular C_1 , que corresponde a la combinación de los mínimos de energía de las tres curvas [Figura 6.2 (derecha)]. Estas conformaciones se denominan de manera análoga al compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ como: *gauche(sp-sp)*, *gauche(ap-sp)*, *gauche(sp-ap)* y *gauche(ap-ap)*.

Con el fin de de obtener información acerca de la estabilidad relativa de los conformeros antes mencionados para los dos compuestos, se realizaron cálculos químico cuánticos de optimización para la geometría y de frecuencias normales de vibración utilizando el mismo funcional de la densidad B3LYP con diferentes conjuntos de funciones bases (6-31G* y 6-311++G**), complementando estos cálculos se utilizó teoría de perturbaciones de segundo orden al nivel MP2/6-31G*. Los valores de energía relativa (corregidos por la energía de punto cero) que se obtuvo para las conformaciones más estables de ambos compuestos se muestran en la Tabla 6.1 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$) y Tabla 6. 2 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$).

Tabla 6.1 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ calculadas con diferentes niveles de aproximación teórica

Método	Base	ΔE^0 (Conformaciones)		
		<i>gauche(sp-sp)</i> ^a	<i>gauche(ap-sp)</i> ^a	<i>anti(sp-sp)</i> ^a
B3LYP	6-31G*	0,00	1,75	1,66
	6-311++G**	0,00	0,55	1,71
MP2	6-31G*	0,00	1,02	3,50

ΔE^0 energía relativa corregida por la energía de punto cero, ^a *gauche* o *anti* se refiere a la configuración alrededor del enlace simple S–O, la primera orientación (sp o ap) se refiere al grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$ y la segunda orientación (sp o ap) se refiere al grupo $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})$ (ver Figura 6.1).

Tabla 6. 2 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ calculadas con diferentes niveles de aproximación teórica

Método	Base	ΔE^0 (Conformaciones)		
		<i>gauche(sp-sp)</i> ^a	<i>gauche(ap-sp)</i> ^a	<i>gauche(sp-ap)</i> ^a
B3LYP	6-31G*	0	1,32	1,21
	6-311++G**	0	1,23	1,48
MP2	6-31G*	0	2,13	2,49
	6-311++G**	0	1,53	2,46
HF	6-31G*	0	1,76	2,27
	6-311++G**	--	--	--

ΔE^0 energía relativa corregida por la energía de punto cero, ^a *gauche* o *anti* se refiere a la configuración alrededor del enlace simple S–S, la primera orientación (sp o ap) se refiere al grupo $CH_3OC(O)$ y la segunda orientación (sp o ap) se refiere al grupo $CH_3C(O)$ (ver Figura 6.1).

Para el $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ el método B3LYP/6-311++G** predice la existencia de tres conformeros con $\Delta E^0 < 2 \text{ kcal mol}^{-1}$; en tanto que la aproximación MP2/6-31G* predice también la existencia de estos tres conformeros pero sólo dos formas con energía inferior a 2 kcal mol^{-1} (ver Tabla 6.1 y Figura 6.3).

De un análisis detallado de los mínimos de energía alrededor del enlace S–O (según el método B3LYP) se observa que la pendiente de la curva para la estructura *anti* es pequeña en comparación con el mínimo prominente para la estructura con orientación *gauche*. La profundidad del mínimo *anti* en estas curvas de energía potencial para la energía electrónica es $0,22 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP) y este mínimo casi desaparece completamente con MP2, como se puede ver en la Figura 6.3. La optimización de geometrías y frecuencias con MP2/6-31G* para la estructura con orientación *anti* alrededor del S–O resulta en una estructura estable, pues no posee frecuencias imaginarias.

Estos resultados teóricos hacen a la existencia de un mínimo *anti* alrededor del enlace S–O muy incierto y a la observación experimental de una estructura *anti* alrededor del enlace antes mencionado del $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$, muy improbable. Similares resultados fueron reportados para la molécula, $FC(O)SOC(O)CF_3$ en la que la profundidad del mínimo *anti* para la energía electrónica es sólo de $0,21 \text{ kcal}$

mol⁻¹ (B3LYP/6-31G*) y desaparece completamente con (MP2/6-31+G*) para la rotación alrededor del enlace simple S–O.^[21]

Por lo expuesto anteriormente, se esperaría observar en nuestros experimentos una mezcla de dos conformeros principalmente, *gauche(sp-sp)* y *gauche(ap-sp)* para el compuesto en estudio, CH₃OC(O)SOC(O)CF₃, según los resultados teóricos. Los resultados obtenidos son similares a los reportados para moléculas relacionadas.^[21] Así, el CF₃C(O)SOC(O)CF₃ presenta la conformación *gauche(sp-sp)* como la más estable seguida por la presencia de pequeñas cantidades (≤ 5%) de una segunda conformación *gauche(ap-sp)*.^[18]

Para el disulfuro en estudio, los tres métodos computacionales predicen una estructura con orientación *gauche(sp-sp)* como el conformero más estable del CH₃OC(O)SSC(O)CH₃. La segunda conformación está ubicada a 1,23 (B3LYP)² y 1,53 (MP2)² superior en energía y corresponde al conformero con orientación *gauche(ap-sp)*. Una tercera conformación llamada *gauche(sp-ap)* resultó ser también un mínimo en la hipersuperficie de potencial, ubicada 1,48 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo global según el método B3LYP, en tanto que los otros dos métodos predicen a esta conformación con energía superior a 2 kcal mol⁻¹. De este modo, esperaríamos observar sólo dos conformaciones estables del CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ a temperatura ambiente. Estudios experimentales llevados a cabo para los disulfuros asimétricos, FC(O)SSC(O)CF₃^[9] y FC(O)SSC(O)CF₂Cl^[20] dan cuenta de la existencia de dos conformaciones a temperatura ambiente de estos compuestos, la *gauche(sp-sp)* y *gauche(ap-sp)*, concordando con los resultados obtenidos para el disulfuro en estudio.

La Figura 6.4 muestra una representación esquemática de las dos conformaciones más estables para cada uno de los compuestos en estudio, que se espera sean observables a temperatura ambiente en nuestros experimentos.

² Para los tres métodos se usó el conjunto base 6-311++G**.

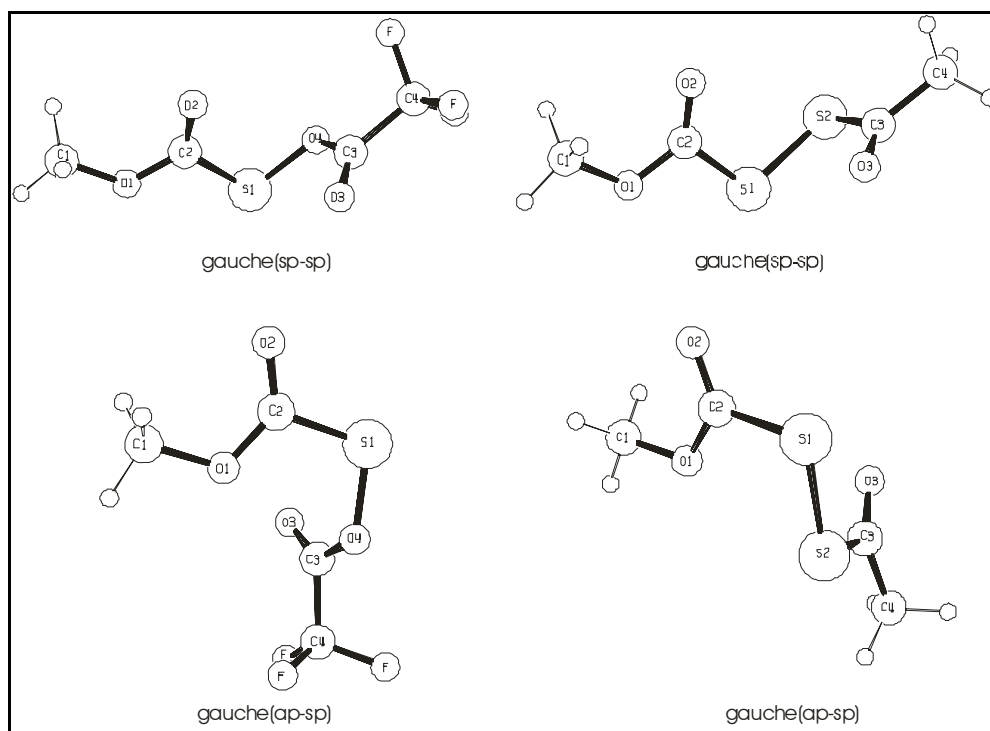


Figura 6.4 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (izquierda) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ (derecha)

Los resultados teóricos obtenidos para ambos compuestos, convergen en una estructura molecular del tipo *gauche*, con valores calculados de ángulos de torsión alrededor de los enlaces S–O y S–S de, $\phi(\text{CS–OC}) = 78,4^\circ$ y $\phi(\text{CS–SC}) = 81,1^\circ$, respectivamente. Estos valores de ángulo diedro menores a 90° se atribuye a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono vecinos a los átomos de azufre y oxígeno que tienen las dos moléculas en estudio, observándose esta tendencia de valores menores a 90° de ángulo diedro en compuestos peróxido y disulfuro con dos sustituyentes con hibridación sp^2 .^[15, 26]

Conviene mencionar en esta parte algunos resultados teóricos de los parámetros geométricos obtenidos en el estudio de estos dos compuestos. Así se tiene para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, la distancia de enlace C=O ((CO) = 1,188 Å, C(O)CF₃) es menor que la del otro carbonilo presente en la molécula ((CO) = 1,195 Å, CH₃OC(O)). En tanto que para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ la distancia de enlace de ambos carbonilos presentes en la molécula es igual ((CO) = 1,196 Å). Para compuestos del tipo XC(O)S–, se espera que la distancia de enlace C=O disminuya a medida que aumenta la electronegatividad del sustituyente X, debido a la preponderancia de la forma resonante representada por la estructura que se muestra a la derecha de la Figura 6.5.

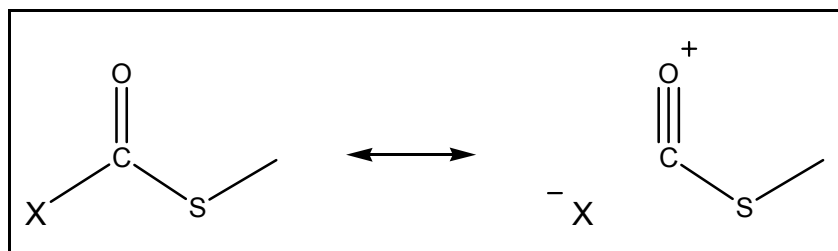


Figura 6.5 Estructuras resonantes para compuestos del tipo XC(O)S- , siendo X un grupo electronegativo

6.4.1 Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$ a 25 °C

Se usó la ecuación de Boltzman (ecuación 15.1, Capítulo 15) para calcular la población teórica de las dos conformaciones más estables a temperatura ambiente de cada uno de los compuestos.

La determinación del equilibrio conformacional entre dos conformaciones se llevó a cabo teniendo en cuenta el análisis termoquímico que se obtuvo por medio del cálculo teórico de frecuencias. Los parámetros termodinámicos obtenidos por medio del cálculo de frecuencias fueron la energía, entalpía y energía libre de Gibbs, (E° , H° y G° , respectivamente).

Para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las dos estructuras más estables, *gauche(sp-sp)* y *gauche(ap-sp)* de ambos compuestos, respectivamente, ya que las demás conformaciones, según los resultados teóricos, no contribuirían significativamente a dicha temperatura. Las dos estructuras para cada uno de los compuestos pueden presentarse en dos formas enantioméricas debido a la estructura de libro abierto alrededor del enlace S–O y S–S, respectivamente las cuales tienen la misma energía; por lo que las dos estructuras poseen una degeneración igual a dos.

En la Tabla 6.3 se presenta los valores de energía libre de Gibbs de punto cero (Hartrees), energía libre relativa ΔG° ($\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{gauche(ap-sp)}} - G^\circ_{\text{gauche(sp-sp)}}$) (kcal mol^{-1}), así como las poblaciones porcentuales relativas para los dos conformeros más estables de cada uno de los compuestos en estudio, calculados con los métodos B3LYP y MP2.

Tabla 6.3 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ y CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ y poblaciones porcentuales calculados

Compuesto	Método ^a	Parámetro	Conformación	
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>
CH ₃ OC(O)SOC(O)CF ₃	B3LYP	G° (Hartree)	- 1153,044818	- 1153,043833
		ΔG° (kcal mol ⁻¹)	0,00	0,62
		% calculado a 25 °C	74,0	26,0
	MP2	G° (Hartree)	- 1150,287002	- 1150,285554
		ΔG° (kcal mol ⁻¹)	0,00	0,91
		% calculado a 25 °C	82,3	17,7
CH ₃ OC(O)SSC(O)CH ₃	B3LYP	G° (Hartree)	- 1178,212023	- 1178,210158
		ΔG° (kcal mol ⁻¹)	0,00	1,17
		% calculado a 25 °C	87,8	12,2
	MP2	G° (Hartree)	- 1175,807469	- 1175,804361
		ΔG° (kcal mol ⁻¹)	0,00	1,95
		% calculado a 25 °C	96,4	3,6

^a los métodos B3LYP y MP2 se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-311++G** y 6-31G*, respectivamente.

Para el CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ los dos métodos teóricos predicen un equilibrio conformacional con una contribución significativa (superior al 15%) del segundo confórmero *gauche(ap-sp)* menos estable. En tanto que para el CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ los métodos teóricos presentan mayor discrepancia en su predicción en cuanto al porcentaje relativo de la población conformacional en el equilibrio. Pero se observa teóricamente una contribución menor al 10 % en promedio de la segunda conformación menos estable *gauche(ap-sp)* para este compuesto.

6.5 ANÁLISIS VIBRACIONAL EXPERIMENTAL

Para los compuestos en estudio, CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ y CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ no se encontraron en la literatura estudios vibracionales reportados. En este trabajo se profundizará el estudio conformacional a partir del análisis detallado de sus respectivos espectros vibracionales. Así, se midieron los espectros infrarrojo y Raman de transformadas de Fourier entre 4000–400 cm⁻¹ y 4000–50 cm⁻¹ del CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ en fase gaseosa y fase líquida,

respectivamente (ver Figura 6.6). Del mismo modo se midió el espectro FT-IR y FT-Raman del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$, ambas medidas fueron realizadas en fase líquida (ver Figura 6.7).

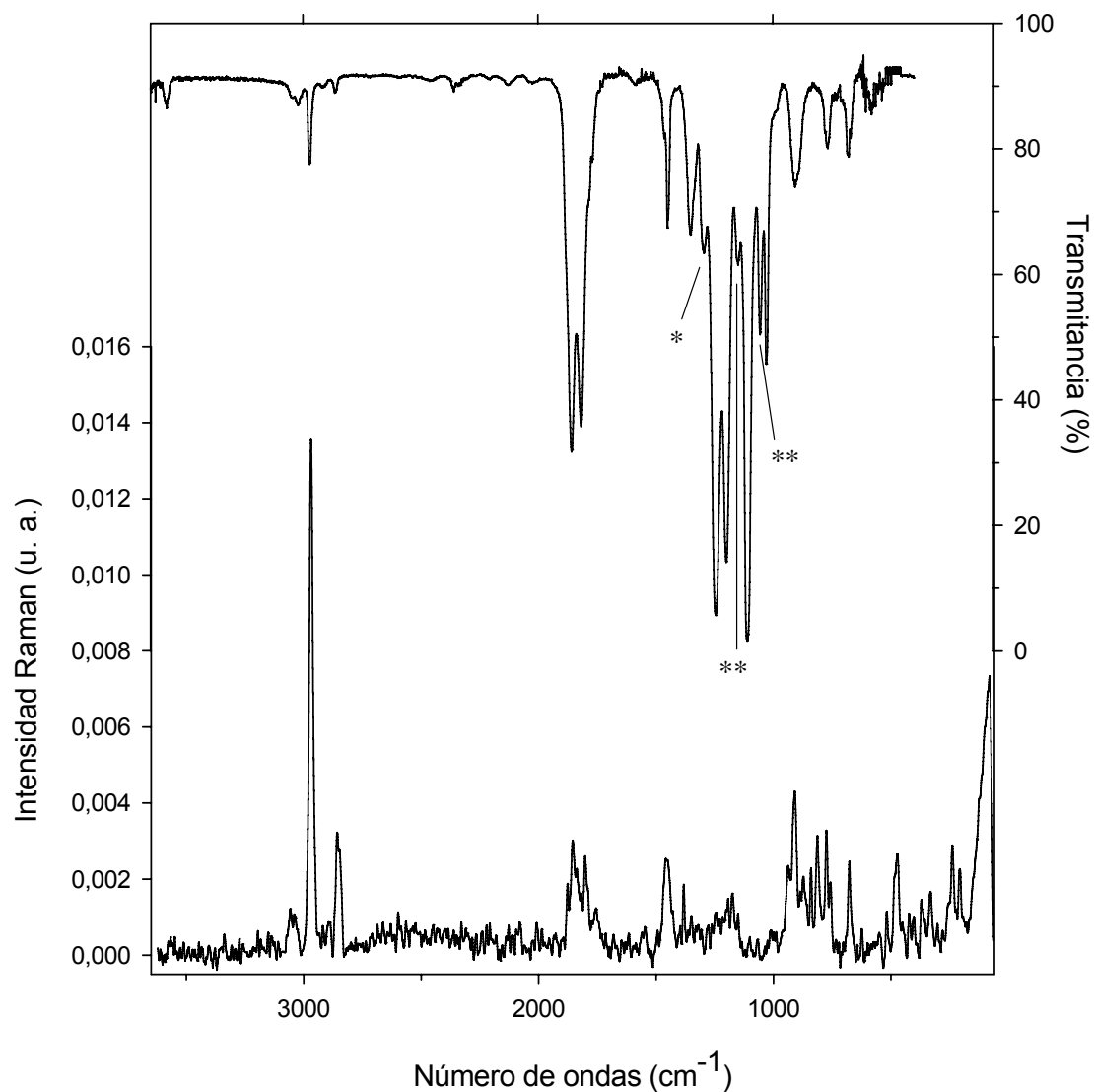


Figura 6.6 Espectros vibracionales de $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de camino óptico con ventanas de silicio, presión 5 mbar y 1 cm^{-1} de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG, 5 mW de potencia y 2 cm^{-1} de resolución. Las bandas correspondientes a productos de descomposición están marcadas con * (no identificadas) y ** debida al $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$

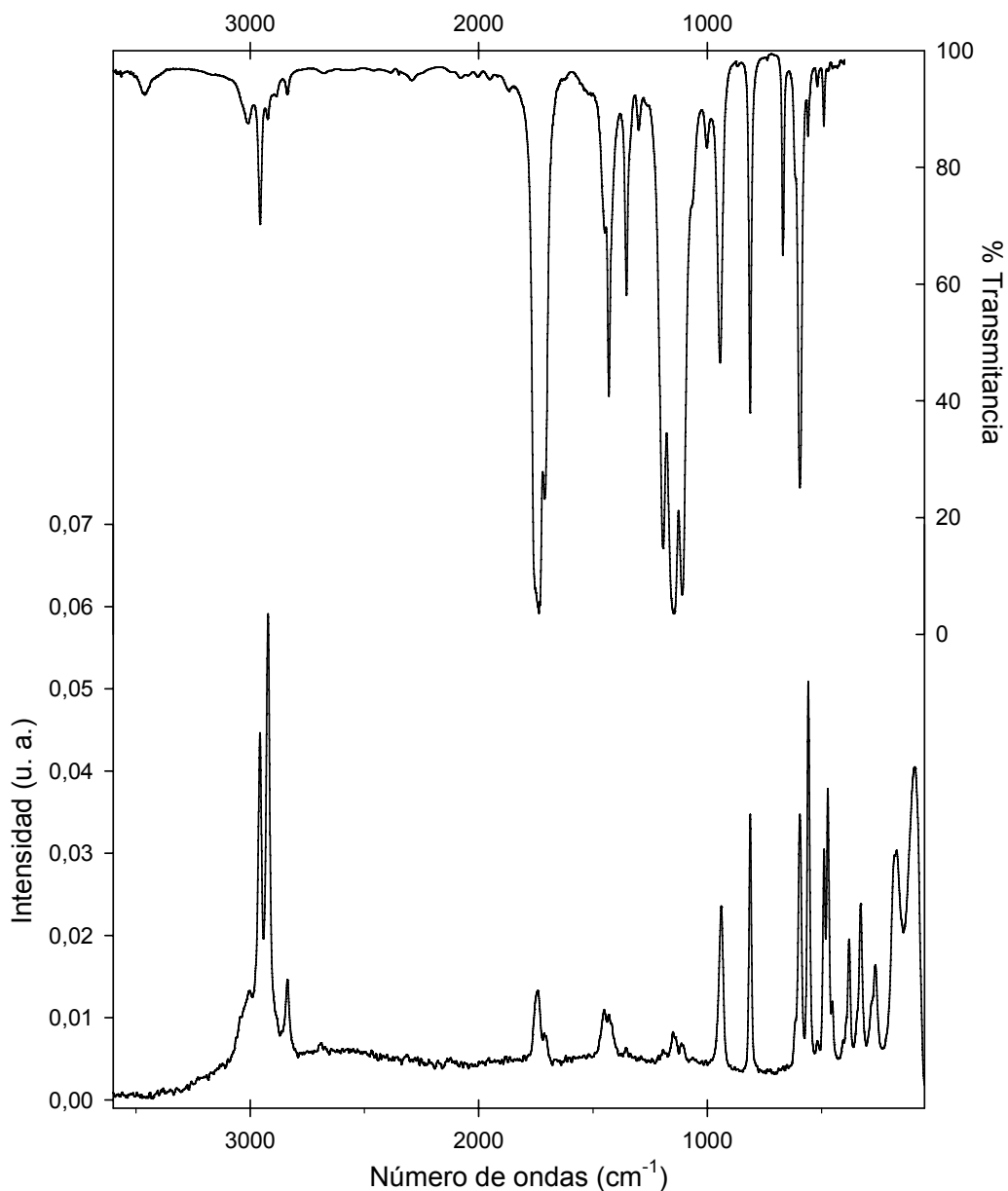


Figura 6.7 Espectros vibracionales de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido en forma de película sobre ventanas de KBr con una resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG, con 500 mW de potencia y 2 cm^{-1} de resolución

Los $3N - 6 = 39$ modos normales de vibración del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, perteneciente al grupo puntual de simetría C_1 , son activos tanto en el espectro infrarrojo como en el espectro Raman. En la Tabla 6.4 se muestran los valores experimentales y calculados (B3LYP/6-311++G**) junto con una asignación tentativa propuesta para las bandas. Dicha asignación fue realizada por observación y comparación de los números de ondas, intensidades relativas y vectores de desplazamiento de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias. Además se compararon y estudiaron espectros IR reportados para moléculas similares, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$,^[25] $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ ^[24] y especialmente algunos ésteres sulfénicos relacionados, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$,^[18] $\text{CF}_3\text{SOC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$)^[27] y $\text{FC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$.^[21]

El tamaño relativamente grande de la molécula y la presencia de bandas que permanecen solapadas, hacen que la asignación de algunos modos de vibración sea tentativa, esperándose además fuertes acoplamientos entre las coordenadas internas vibracionales.

Los modos vibracionales más importantes en el espectro IR en fase gaseosa para el compuesto mostrados en la Figura 6.6 corresponden a la vibración antisimétrica y simétrica del grupo CH_3 de la molécula a 3048 y 2863 cm^{-1} , respectivamente. Los modos de estiramiento de los grupos carbonilo a 1857 y 1814 cm^{-1} se observan en el espectro infrarrojo en fase gaseosa como dos bandas de alta intensidad solapadas. Estas bandas pueden asignarse, respectivamente, a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})-$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$. La mayor electronegatividad del grupo CF_3 unido al grupo carbonilo sitúa al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de sustancias $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ en valores típicos superiores a los 1835 cm^{-1} . Por ejemplo, los valores experimentales de $\nu(\text{C}=\text{O})$ determinados para, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$,^[18] $\text{CF}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ ^[27] y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CF}_3$.^[16] son, respectivamente, $1838, 1839$, y $1869/1843 \text{ cm}^{-1}$. Para compuestos que contienen el grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-$, el correspondiente modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ se ubica a menores valores de número de ondas: 1784 cm^{-1} para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$,^[24] 1821 cm^{-1} para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ ^[25] y $1785/1781 \text{ cm}^{-1}$ para el caso de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$.^[28]

La zona carbonílica del espectro IR (Figura 6.6) muestra dos señales ubicadas a 1857 y 1814 cm^{-1} que pueden asignarse a la conformación más estable, gauche(sp-sp) de la molécula. Según los cálculos químico cuánticos la diferencia del

Tabla 6.4 Número de ondas experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) y asignación de los modos de vibración del CH₃OC(O)SOC(O)CF₃

Modo	Experimental		Teórico ^c		Asignación/Descripción aproximada / Simetría
	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>	
	3590				v ₄ + v ₅
v ₁	3048 vvw	3056vw	3176 (1)	3178 (1)	v _{as} (CH ₃) /A'
	3023				v ₄ + v ₁₀
v ₂	2972 vw	2969 vs	3144 (2)	3146 (2)	v _{as} (CH ₂) /A'
	2914				v ₅ + v ₁₂
v ₃	2863 vw	2854 w	3062 (3)	3064 (4)	v _s (CH ₃) /A'
v ₄	1857 s	1853 w	1873 (38)	1865 (46)	v(C=O) [CF ₃ C(O)] /A'
v ₅	1814 s	1810 w	1818 (37)	1785 (67)	v(C=O) [CH ₃ OC(O)] /A'
v ₆	1465 sh	1455 w	1495 (2)	1494 (2)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₇	1449 w		1485 (2)	1484 (2)	δ _{as} (CH ₃) /A'
v ₈		1382	1468 (2)	1468 (3)	δ _s (CH ₃) /A'
v ₉	1351 w		1293 (8)	1294 (8)	v(C-CF ₃) /A'
	1294				*
v ₁₀	1240 vs		1213 (26)	1220 (72)	v _{as} (C-O-C) /A'
v ₁₁	1237 vs		1204 (44)	1202 (97)	v(CF ₃) /A'
v ₁₂	1198 vs	1175 vvw	1180 (60)	1193 (37)	v _s (C-O-C) /A'
	1148				**
v ₁₃			1167 (< 1)	1167 (< 1)	ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₁₄			1153 (32)	1152 (44)	oop (CF ₃) /A'
v ₁₅	1112-1103 vs		1085 (100)	1088 (100)	v(O-C) [C(O)CF ₃] /A'
	1054				**
v ₁₆	906 vw	937 w	953 (1)	964 (3)	v(CH ₃ -O) /A'
v ₁₇		842 m	848 (2)	850 (16)	δ (OC(O)) [OC(O)CF ₃] /A'
v ₁₈		812 m	826 (5)	828 (10)	δ (OC(O)) [CH ₃ OC(O)] /A'
v ₁₉	767 vw	773 w	769 (3)	773 (3)	δ _{oop} (OC(O)C) [OC(O)CF ₃] /A'
v ₂₀	750 vvw	760 vw	754 (8)	743 (18)	v(S-O) /A'
v ₂₁	683 vw	733 vvw	710 (20)	698 (1)	v(S-O) + ρ _s (CF ₃) /A'
v ₂₂	617 vvw	649 m	666 (1)	667 (< 0.1)	δ _{oop} (OC(O)S) /A'
v ₂₃	580 vvw	550 w	563 (< 1)	561 (1)	δ((O)CS) /A'
v ₂₄		516 vvw	521 (< 1)	520 (1)	δ(SC(O)) (2) /A'
v ₂₅		476 vvw	499 (1)	465 (1)	τ((O)CSO) /A'
v ₂₆	418 vvw	420 vvw	411 (< 1)	415 (2)	τ(FCC(O)) /A'
v ₂₇		371 w	391 (1)	404 (3)	τ(C-O-C-S) /A'
v ₂₈		355 sh	329 (1)	328 (1)	τ(COC=O) + τ(O=CCF) /A'
v ₂₉			318 (2)	305 (< 0.1)	δ _{oop} (SOC(O)) /A'
v ₃₀		276 vw	273 (3)	274 (< 0.1)	τ _{as} (toda la molécula)
v ₃₁		210 vw	219 (< 1)	228 (< 0.1)	τ _s (toda la molécula)
v ₃₂			180 (< 1)	171 (1)	
v ₃₃		162 vw	163 (< 1)	163 (< 0.1)	
v ₃₄		149 vw	137 (< 1)	154	δ _{oop} (CH ₃)
v ₃₅			111 (< 1)	107	ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₃₆			83 (< 1)	73	τ(CH ₃ OC(O)) /A''
v ₃₇			53 (< 1)	54 (1)	
v ₃₈			41 (< 1)	40 (< 0.1)	τ(COCS) + τ(C(O)CF ₃) /A''
v ₃₉			20 (< 1)	25	τ(CCF ₃) + δ(CH ₃ O)

^a espectro IR en fase gaseosa, intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b líquido a temperatura ambiente; ^c en paréntesis intensidad relativa de las bandas para las dos conformaciones más estables [100% = 714 KM/mol para la conformación *gauche(sp-sp)*] y [100% = 549 KM/mol para la conformación *gauche(ap-sp)*], * impureza no identificada, ** impureza debida al CF₃C(O)OC(O)CF₃.

número de onda calculado (B3LYP/6-311++G**) entre los dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la molécula para la conformación más estable es 55 cm^{-1} , valor que está en muy buena concordancia con el experimental observado de 42 cm^{-1} .

Adicionalmente se espera desde el punto de vista conformacional la contribución de la segunda conformación *gauche(ap-sp)* de la molécula. Así se anticipa según cálculos teóricos que una de las bandas del $\text{C}=\text{O}$ de esta segunda conformación esté entre los valores de los $\text{C}=\text{O}$ de la primera conformación, en tanto que la otra banda carbonílica se espera a menores números de ondas. Sin embargo esta conformación no pudo ser observada experimentalmente, debido a que existe un solapamiento de la zona carbonílica y además la presencia de impurezas en esa zona no permitieron ver con claridad las vibraciones de los grupos carbonilos de esta segunda conformación (ver Tabla 6.4 para los valores de números de onda).

Otros modos vibracionales característicos de este compuesto son: la banda de baja intensidad ubicada a 1351 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{C})$. Esta asignación concuerda con la realizada para este modo vibracional del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (1319 cm^{-1}).^[18] Tres modos vibracionales muy intensos observados en el espectro IR del compuesto son las vibraciones antisimétrica y simétrica del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a 1240 y 1198 cm^{-1} y la vibración del grupo CF_3 a 1237 cm^{-1} . La asignación del modo $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ concuerda con el valor reportado para la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ de 1171 cm^{-1} .^[24]

Otra absorción muy intensa del espectro IR se asigna al modo $\nu(\text{O}-\text{C})$ correspondiente al resto $[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ de la molécula, entre 1112 y 1103 cm^{-1} , que concuerda con las asignaciones realizadas para este modo vibracional de las moléculas, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (1070 cm^{-1})^[18] y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (1087 cm^{-1}).^[16] no se descarta el acoplamiento de modos de vibración, especialmente el estiramiento simétrico de enlaces $\text{C}-\text{F}$ del grupo CF_3 (suponiendo una simetría local C_s).

El modo de estiramiento del enlace $\text{S}-\text{O}$ es característico para la identificación de un compuesto ester sulfénico. Este modo de vibración para el compuesto en estudio debido al estiramiento del enlace tioéster $\nu(\text{S}-\text{O})$ se vincula a una de las bandas débiles del espectro IR en fase gaseosa a 750 cm^{-1} , este mismo modo en el espectro Raman en fase líquida aparece como una señal también débil a 760 cm^{-1} , estas asignaciones nos permiten la identificación inequívoca del

compuesto en estudio. Estos valores están en el rango de medidas reportadas para derivados tioésteres, así los valores reportados fueron 783 cm^{-1} y 758 cm^{-1} para el $CF_3C(O)SOC(O)CF_3$ ^[18] y $CCl_3SOC(O)CF_3$.^[29]

Los modos de vibración correspondientes a movimientos fuera del plano (oop, de simetría local) alrededor de los átomos de carbono con hibridación (sp^2), se observaron como señales de muy baja intensidad a 767 cm^{-1} para el grupo $[-OC(O)CF_3]$ y a 617 cm^{-1} para el grupo $[CH_3OC(O)S-]$.

El espectro Raman del $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ en fase líquida está caracterizado por una señal muy intensa a 2969 cm^{-1} que se asigna al modo de vibración del grupo CH_3 que presenta la molécula.

En la Figura 6.7 se muestran los espectros vibracionales del disulfuro en estudio, $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$. Los $3N - 6 = 39$ modos normales de vibración de la molécula pertenecen al grupo puntual de simetría C_1 , todos son modos Raman e infrarrojo activos. En la Tabla 6.5 se muestran los valores experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) para las dos conformaciones más estables del compuesto, *gauche(sp-sp)* y *gauche(ap-sp)*, junto con una asignación tentativa propuesta para las bandas. La asignación fue realizada por comparación de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias y por comparación con espectros vibracionales reportados para moléculas similares, $CH_3OC(O)SCI$,^[25] $CH_3OC(O)SNCO$,^[24] $CH_3C(O)SC(O)CH_3$,^[28] $CH_3OC(O)SCH_3$ ^[30] y con algunos compuestos disulfuro relacionados $XC(O)SSR$ ($X = F, Cl$ y $R = CF_3, CH_3$).^[8]

En vista de los resultados teóricos obtenidos, los cuales predicen la presencia de al menos 2 conformaciones estables a temperatura ambiente (con energías menores a 2 kcal mol^{-1}) para el compuesto en estudio se ha llevado a cabo un análisis detallado de su espectro vibracional. Se conoce que los cambios estructurales deberían afectar las constantes de fuerza específicas para cada conformación, haciendo de este modo posible su identificación en el espectro vibracional medido en fase gaseosa. La zona sensible a dichos cambios es la zona de estiramiento $C=O$ de los compuestos. En el caso específico de la molécula bajo estudio, dicha zona no da una información clara acerca del comportamiento conformacional predicho por los cálculos teóricos,³ ya que como se mencionó antes, el espectro IR fue obtenido en fase líquida. Una explicación razonable del porque no

³ Los cálculos químico cuánticos asumen a la molécula en estudio en fase gaseosa.

se tiene un correlato directo entre un espectro tomado en fase líquida y los cálculos teóricos, es debido a que: en este estado de agregación de la materia existen muchos tipos de interacciones intermoleculares que afectan a la distribución de la población conformacional de cada conformero presente en la molécula.

La zona carbonílica del disulfuro en estudio, medido en fase líquida mostrada en la Figura 6.8 no nos permite afirmar con certeza la presencia de esta segunda conformación *gauche(ap-sp)* que predice el cálculo teórico.

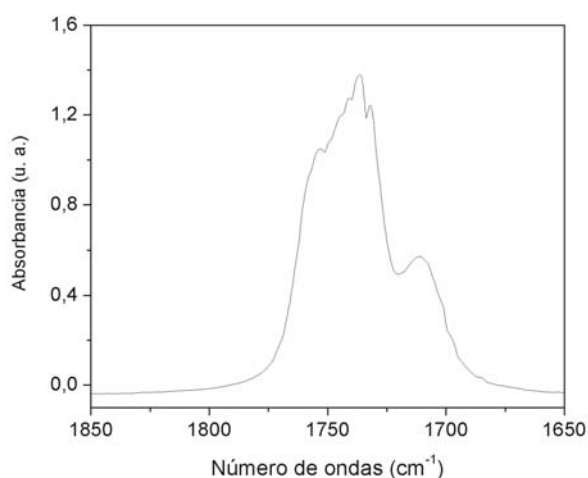


Figura 6.8 Región de estiramiento vibracional de los grupos C=O en el espectro IR, medido en fase líquida del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$

La asignación detallada de los modos normales más importantes de la molécula se presenta a continuación: las bandas de absorción características de la vibración de tensión asimétrica de los grupos CH_3 del disulfuro en estudio se observan como señales de muy baja intensidad en IR 2956 y 2923 cm^{-1} , con su contraparte en el espectro Raman como señales muy intensas a 2957 y 2922 cm^{-1} , respectivamente.

Las bandas más intensas observadas en el espectro IR en fase líquida fueron asignadas al estiramiento C=O de la molécula a 1734 y 1711 cm^{-1} observadas como modos $\nu(\text{C=O})\text{ CH}_3 + \nu(\text{C=O})\text{ CH}_3\text{O}$ acoplados. Esta asignación concuerda muy bien con valores experimentales $\nu(\text{C=O})$ determinados para $\text{CH}_3\text{C(O)SC(O)CH}_3$ (1785 y 1781 cm^{-1}),^[28] $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ (1784 cm^{-1})^[24] y $\text{CH}_3\text{OC(O)SCH}_3$ (1735 cm^{-1}).^[30]

Tabla 6.5 Número de ondas experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) y asignación de los modos de vibración del CH₃OC(O)SSC(O)CH₃

Modo	Experimental		Teórico ^c		Asignación/Descripción aproximada / Simetría
	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>	
	3460				2 x ν ₇
ν ₁	3010 vvw	3003 sh	3168 (1)	3169 (2)	ν _{as} (CH ₃ O) /A'
ν ₂	2956 w	2957 s	3135 (2)	3137 (2)	ν _{as} (CH ₂) (1) /A'
ν ₃	2923 vvw	2922 vs	3133 (1)	3133 (1)	ν _{as} (CH ₂) (2) /A'
ν ₄	2884 vvw		3111 (< 1)	3110 (1)	ν _{as} (CH ₃) /A'
ν ₅	2838 vw	2837 w	3057 (5)	3058 (7)	ν _s (CH ₃ O) /A'
ν ₆			3041 (< 1)	3041 (< 0.1)	ν _s (CH ₃) /A'
ν ₇	1734 vs	1742 w	1818 (38)	1810 (58)	ν(C=O) CH ₃ + ν(C=O) CH ₃ O /A'
ν ₈	1711 vs	1714 sh	1800 (41)	1778 (87)	ν(C=O) CH ₃ O + ν(C=O) CH ₃ /A'
ν ₉	1449 sh	1451 w	1495 (2)	1495 (2)	δ _s (CH ₃) (1) /A'
ν ₁₀	1431 w	1432 w	1484 (2)	1483 (2)	ρ _{as} (CH ₃) (1) /A'
ν ₁₁			1475 (2)	1475 (3)	δ _s (CH ₃) (2) /A'
ν ₁₂			1467 (2)	1467 (2)	ρ _s (CH ₃) (1) /A'
ν ₁₃	1353 vw		1465 (2)	1464 (3)	δ _{as} (CH ₃) (2) /A'
ν ₁₄	1300 vvw		1385 (3)	1386 (4)	ρ _s (CH ₃) (2) /A'
ν ₁₅	1193 s		1209 (17)	1212 (35)	ρ _s (CH ₃ O) (1) /A'
ν ₁₆			1168 (< 1)	1178 (100)	δ(CH ₂) (1) /A'
ν ₁₇	1146 vs	1138 vvw	1163 (100)	1167 (< 1)	ν _{as} (COC) /A'
ν ₁₈	1109 s	1113 vvw	1111 (34)	1111 (40)	ρ _{as} (CH ₃) (2) /A'
ν ₁₉	1002 vvw		1017 (1)	1017 (< 1)	δ _s (CH ₃) (2) /A'
ν ₂₀	944 w	939 m	961 (3)	972 (2)	ν(C-O) /A'
ν ₂₁			958 (8)	957 (16)	ν((O)C-CH ₃) /A'
ν ₂₂	812 w	812 s	821 (6)	826 (10)	δ(COC) (1) /A'
ν ₂₃	669 w		673 (2)	672 (3)	δ _{oop} (OC(O)S) (1) /A'
ν ₂₄	595 m	595 s	590 (13)	591 (18)	δ((O)CC) (2) /A'
ν ₂₅	559 vvw	558 vs	535 (< 0.1)	537 (1)	ν(S-S) /A'
ν ₂₆	519 vvw	518 vvw	527 (< 0.1)	516 (< 0.1)	δ _{oop} (SC(O)C) (2) /A'
ν ₂₇	490 vvw	489 m	483 (1)	468 (1)	ν(C-S) (1) /A'
ν ₂₈	471 vvw	473 s	462 (< 1)	443 (1)	ν(S-C) (2) + δ(SC(O)) (2) /A'
ν ₂₉		380 m	370 (1)	388 (1)	τ(COCS) + τ(SSCC) /A'
ν ₃₀		329 m	317 (3)	315 (2)	ρ(C-O-C) (1) + δ(O-C-C-H) (2) /A'
ν ₃₁		265 w	254 (2)	264 (3)	τ(HCOC) (1) /A'
ν ₃₂		178-171 m	177 (1)	179 (1)	δ _{oop} (COCS) (1) /A'
ν ₃₃			164 (< 0.1)	156 (< 0.1)	τ(OCSS) (1) /A'
ν ₃₄			140 (< 0.1)	149 (< 0.1)	ρ _s (CH ₃) (1) /A'
ν ₃₅			113 (< 0.1)	119 (< 0.1)	ρ _{as} (CH ₃) (1) /A'
ν ₃₆		92 s	78 (1)	75 (1)	ρ(CH ₃) (2) /A'
ν ₃₇			67 (< 0.1)	64 (< 0.1)	ρ _{as} (CH ₃ O + CH ₃) /A'
ν ₃₈			53 (1)	51 (1)	δ _{oop} (CH ₃) (2) /A'
ν ₃₉			41 (< 0.1)	38 (< 0.1)	torsión de toda la molécula /A'

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vvw = muy muy débil; ^b líquido a temperatura ambiente; ^c en paréntesis la intensidad relativa de las bandas para las dos conformaciones más estables [100% = 632 KM/mol para la conformación *gauche(sp-sp)*] y [100% = 432 KM/mol para la conformación *gauche(ap-sp)*]; (1) resto CH₃OC(O)S- y (2) resto -SC(O)CH₃ de la molécula.

Entre las principales vibraciones de flexión de la molécula en el espectro IR, podemos observar los modos de deformación antisimétrica de ambos grupos CH_3 a 1193 y 1109 cm^{-1} , respectivamente para los restos $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$ y $\text{CH}_3\text{C(O)-}$ que tiene la molécula, dichas absorciones se observan muy intensas en IR, con su contraparte muy débil en el espectro Raman. Entre estas dos absorciones se observa una tercera banda muy intensa a 1146 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$. Así, por ejemplo los valores experimentales $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ determinados para $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}^{[25]}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}^{[24]}$ son, respectivamente, 1169 y 1171 cm^{-1} . Entre otros modos vibracionales de flexión se observa la deformación del grupo COC, asignado como $\delta(\text{COC})$ a 812 cm^{-1} observada en los espectros IR y Raman como señales intensas.

Los modos vibracionales de flexión fuera del plano correspondientes a los carbonos (sp^2) de la molécula se observan como señales de muy baja intensidad tanto en el espectro infrarrojo como en el Raman a 669 y 519 cm^{-1} (IR) asignados como $\delta_{\text{oop}}(\text{OC(O)S})$ y $\delta_{\text{oop}}(\text{SC(O)C})$, respectivamente.

Un modo vibracional característico debido al estiramiento del enlace disulfuro, $\nu(\text{S-S})$, se observa como una señal intensa a 558 cm^{-1} en el espectro Raman, en tanto que su contraparte en el espectro IR, se observa como una señal muy débil a 559 cm^{-1} . Este valor de $\nu(\text{S-S})$ en el espectro Raman, es similar a los reportados para otros compuestos disulfuro, FC(O)SSC(O)F (555 cm^{-1}), FC(O)SSC(O)CF_3 (549 cm^{-1}) y $\text{FC(O)SSC(O)CF}_2\text{Cl}^{[20]}$ (535 cm^{-1}). La descripción completa de los 39 modos normales vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$ se muestran en la Tabla 6.5.

6.6 CONCLUSIONES

Se sintetizó por primera vez en laboratorio el $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$, además se obtuvo el derivado disulfuro, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$.

Las propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de las sustancias son similares a compuestos previamente reportados. El compuesto primero resultó ser muy inestable a temperatura ambiente, al aire y a la radiación láser. Con este último descompone en $\text{CH}_3\text{OC(O)CF}_3 + \text{CO}_2 + \text{S}$ y derivatiza además en compuesto polisulfuros del tipo $\text{CH}_3\text{OC(O)SnC(O)OCH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4$). También se forma como subproducto el $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$. En tanto que el derivado disulfuro es estable incluso a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales conjuntamente con los resultados teóricos predicen que la molécula en estudio, $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ está presente en al menos dos conformaciones estables a temperatura ambiente y que la conformación más estable corresponde a una orientación *syn*periplanar alrededor del enlace C–S (*syn* el enlace C=O respecto al S–O), *gauche* alrededor del enlace S–O y *syn*periplanar alrededor del enlace O–C (*syn* el S–O respecto al C=O).

Estudios llevados a cabo para compuestos sulfenilcarbonílicos de fórmula general $XC(O)SY$ han establecido una preferencia conformacional *syn*periplanar alrededor de los enlaces simples C–S y O–C.^[20, 24, 25, 31-33] Además ha sido establecido experimentalmente que una segunda conformación *antiperiplanar* alrededor del enlace C–S también puede estar presente en fase gaseosa a temperatura ambiente.^[24, 25] En tanto que, numerosos estudios experimentales han demostrado la exclusividad de la conformación *syn* alrededor del enlace O–C.^[24, 25, 34, 35] El compuesto estudiado $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ tiene un comportamiento conformacional similar al de los compuestos sulfenilcarbonílicos alrededor de los enlaces antes mencionados.

Para el disulfuro $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$, los métodos teóricos predicen una conformación *syn*periplanar alrededor de los dos enlaces C–S y una única conformación *gauche* alrededor del S–S como la estructura más estable a temperatura ambiente. Además el método B3LYP predice la existencia de dos conformaciones más con energías inferiores a 2 kcal mol^{-1} correspondientes a las formas *anti* de los enlaces C–S.

Los tres métodos teóricos usados para el estudio del derivado disulfuro, predicen un ángulo diedro alrededor del enlace S–S menor a 90° , similares resultados fueron obtenidos para el $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ para el ángulo diedro alrededor del S–O.

6.7 REFERENCIAS

- [1] D. D. Gregory, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3859-3865.
- [2] C. J. Marsden, B. J. Smith, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 347-353.
- [3] C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Losking, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 233-245.
- [4] C. J. Marsden, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [5] A. Yokozeki, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 618-625.
- [6] C. J. Marsden, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, *2*, 2213-2221.
- [7] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [8] A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.
- [9] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [10] A. C. Fantoni, C. O. Della Védova, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 240-245.
- [11] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1311-1326.
- [12] C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* **1977**, *39*, 253-262.
- [13] B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6146-6149.
- [14] A. Kass, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.* **1977**, *40*, 65.
- [15] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.
- [16] R. Kopitzky, H. Willner, A. Hermann, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2693-2698.
- [17] A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *3*, 383-395.
- [18] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, A. Hermann, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5699-5705.
- [19] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 655-662.
- [20] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4418-4425.

- [21] S. E. Ulic, A. Kosma, C. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10201-10205.
- [22] H. Boehme, G. Zinner, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *585*, 150.
- [23] H. Boehme, H.-P. Steudel, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *730*, 121-132.
- [24] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [25] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [26] F. Trautner, K. Gholivand, P. García, H. Willner, M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3079-3085.
- [27] S. E. Ulic, A. Kosma, C. Leibold, C. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3739 - 3744.
- [28] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, H. Oberhammer, S. Parson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12623-12631.
- [29] M. C. Reina, R. Boese, M. Ge, S. E. Ulic, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *In press*.
- [30] M. F. Erben, R. Boese, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, H. Willner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 616-622.
- [31] Q. Shen, R. Krisak, K. Hagen, *J. Mol. Struct.* **1995**, *346*, 13-19.
- [32] C. O. Della Védova, R. M. Romano, H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5395-5398.
- [33] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3740-3748.
- [34] N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5435-5439.
- [35] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.