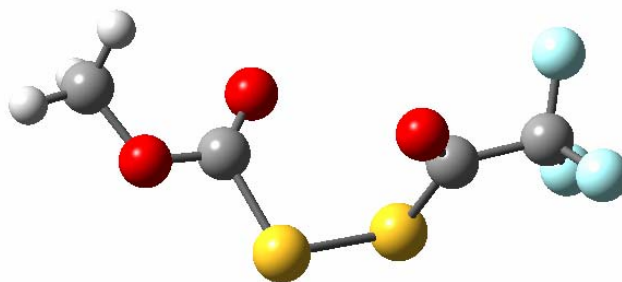


CAPÍTULO 7



7.1 JUSTIFICACIÓN

La síntesis de disulfuros covalentes, sustituidos con grupos relativamente pequeños no es un campo inexplorado dentro de la química. Sin embargo se conoce poco acerca de las propiedades vibro-conformacionales y estructurales de este tipo de compuestos. Para el caso particular del $CH_3OC(O)S-SC(O)CF_3$, existe un desafío adicional ya que al presente este compuesto es desconocido.

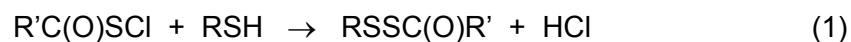
7.2 INTRODUCCIÓN

Los enlaces disulfuro en moléculas pequeñas son empleados como modelos para sistemas biológicos mas complejos. Recientemente muchas rutas dirigidas a la formación de puentes S-S y el uso de estos como grupos protectores/activantes en la química de péptidos han sido desarrolladas y evaluadas.^[1-4]

Es así que la síntesis de disulfuros simétricos y asimétricos han sido ampliamente estudiados, los sulfeniltiocarbamatos ($RSSCO_2CH_3$), son una clase de compuestos estables los cuales no han sido sujeto de muchos estudios.^[4-6]

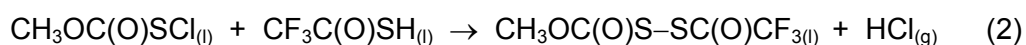
Se conoce que una de las rutas para la síntesis de disulfuros simétricamente sustituidos $FC(O)SSC(O)F$ ^[7] y $CF_3C(O)SSC(O)CF_3$ ^[8] se realiza mediante reacción entre mercurio líquido y los cloruros de carbonilsulfenilos correspondientes $FC(O)SCI$ y $CF_3C(O)SCI$. Sin embargo, esta ruta de síntesis no es viable para la obtención de disulfuros asimétricamente sustituidos.

Como se mencionó en la introducción general de la primera parte de este trabajo de tesis doctoral, los cloruros de alquilcarbonilsulfenilos reaccionan con compuestos de fórmula general RSH (conocidos como tioles), para dar los correspondiente disulfuros asimétricos, RSSC(O)R', siguiendo una reacción global del tipo:^[9]



Así, surge como un buen candidato para nuestra síntesis el CF₃C(O)SH, este compuesto fue preparado por primera vez por Sheppard y Muetterties^[10] haciendo reaccionar a 200 °C (CF₃CO)₂O y H₂S obteniendo el ácido trifluoroacético con un rendimiento del 45%. La presencia del grupo –SH ofrece una ruta para la preparación de nuevos haluros de sulfenilo y también compuestos disulfuro.

Como se mencionó el compuesto de partida, CH₃OC(O)SCI, reacciona con compuestos del tipo RSH, para dar el correspondiente disulfuro asimétrico. Según el esquema anterior, la reacción propuesta para obtener el disulfuro correspondiente es la que se muestra en (2).



Sobre estos lineamientos, en este trabajo de tesis doctoral se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto, el disulfuro de metoxycarbonilo y trifluoroacetilo, CH₃OC(O)SSC(O)CF₃.

7.3 METODOLOGÍA

7.3.1 Síntesis y purificación del CH₃OC(O)S–SC(O)CF₃

El CH₃OC(O)SSC(O)CF₃, es una sustancia desconocida hasta el presente. Se realizaron varios intentos para esta reacción, variando condiciones experimentales; como tiempo de reacción, temperaturas y cantidades relativas de reactivos. El curso de estas reacciones fue seguido con espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR).

A continuación se describe el método de síntesis optimizado, por el cual se obtuvo por primera vez el compuesto CF₃C(O)SSC(O)OCH₃, según la reacción (2) previamente mostrada.

- Utilizando la línea de vacío, se condensó 3,5 mmol de $CH_3OC(O)SCl$ en un tubo que contenía 2,8 mmol de $CF_3C(O)SH$. La reacción es equimolar, pero se usó un ligero exceso del cloruro de metoxicarbonil sulfenilo para asegurar el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos.
- El tubo se cerró en vacío y se dejó reaccionar a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. Se observó un cambio paulatino en el color de la solución que fue pasando de amarillo a incoloro al final de la reacción.
- La mezcla de reacción así obtenida se separó por destilación trampa a trampa en la misma línea de vacío, con baños a: $-30\text{ }^\circ\text{C}$, $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y un tercero a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Se hicieron destilaciones sucesivas hasta obtener el compuesto puro variando la temperatura de los baños que al final fueron de: $2\text{ }^\circ\text{C}$, $-33\text{ }^\circ\text{C}$ y un tercero a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto puro fue finalmente obtenido en la trampa a $2\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de la reacción es cuantitativo y además del producto de reacción buscado y HCl , sólo se observaron pequeñas cantidades de productos de descomposición, tales como OCS , SiF_4 , CO_2 y algo de exceso del reactivo, $CH_3OC(O)SCl$.

El compuesto 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.

El ácido trifluoro tioacético $CF_3C(O)SH$ fue sintetizado mediante la reacción entre el cloruro de ácido $CF_3C(O)Cl$ y sulfuro de hidrógeno, H_2S (99,8% Linde, Alemania) utilizándose un reactor de vidrio inserto en una mochila metálica que permitió alcanzar altas presiones y temperaturas.^[11] El $CF_3C(O)Cl$ fue obtenido a partir de la reacción del ácido trifluoroacético, $CF_3C(O)OH$ (Aldrich 98%) con PCl_5 de acuerdo al método usual.^[12]

7.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El compuesto nuevo es un líquido incoloro, con el olor característico de los compuestos sulfenilcarbonílicos. El compuesto resultó ser sensible a la humedad y a temperatura ambiente, descomponiendo cuando es expuesto a estas condiciones por más de 2 horas.

7.4.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

El espectro UV-visible del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, medido en fase gaseosa se muestra en la Figura 7.1.

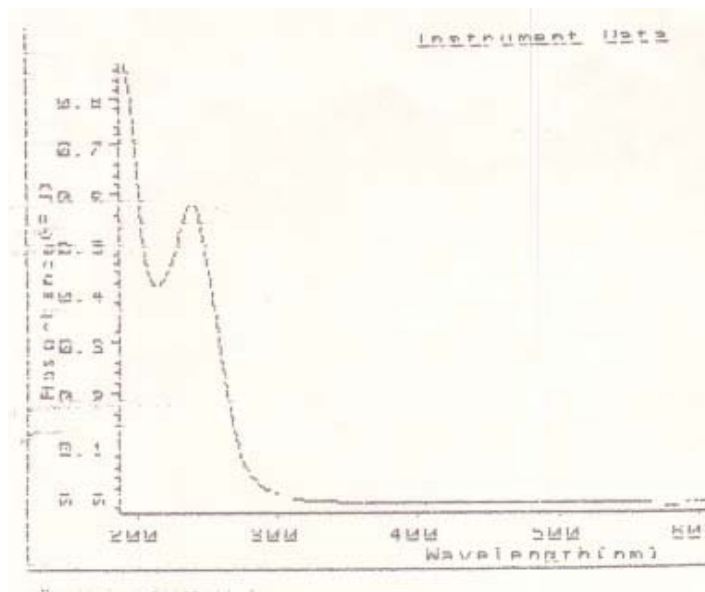


Figura 7.1 Espectro UV-Visible del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, medido en fase gaseosa en una celda de 10 cm de camino óptico equipado con ventanas de cuarzo a 1,5 mbar de presión

En el espectro UV-Visible del compuesto se observa 1 banda a: $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm, con una coeficiente de absorción media, σ ($\sigma_{\text{max}} = 1.62 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), la cual es asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromóforo trifluoroacetilo $\text{CF}_3\text{C(O)S-}$, esta asignación fue realizada tomando en cuenta las bandas observadas para el $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$ (226 nm) y $\text{CF}_3\text{C(O)SCI}$ (236 nm)^[10] y en comparación con el espectro UV medido de algunos compuestos disulfuro: FC(O)SSC(O)CF_3 (232 nm) y CF_3SSCF_3 (235 nm).

7.4.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{13}C

El espectro de RMN de protón ^1H del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, fue medido en tu tubo de 3 mm de diámetro interno, contenido a su vez dentro un tubo de RMN que contenía el solvente deuterado. El espectro mostrado en la Figura 7.2, muestra la presencia de una sola señal singlete, localizada a $\delta = 3,96$ ppm. Este desplazamiento químico es asignado a los hidrógenos del grupo metoxi $\text{CH}_3\text{O-}$ presente en la molécula. La señal a 7,27 ppm corresponde al solvente usado, CDCl_3 . Los valores de ^1H RMN reportados para compuestos similares que contienen el resto

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$, son por ejemplo 3,48 ppm y 4,02 ppm, para los correspondientes compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}^{[13]}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, en concordancia con el valor obtenido para el compuesto en estudio.

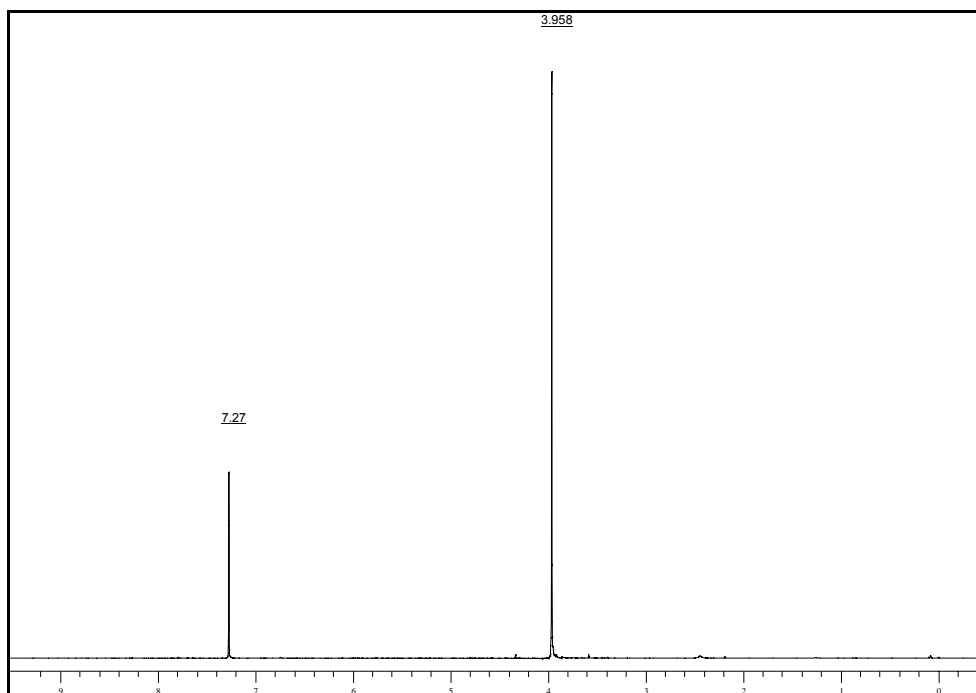


Figura 7.2 Espectro de RMN de ^1H del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ medido en CDCl_3 , en un rango de 0 a 9 ppm

Se midió el espectro de ^{19}F RMN (Figura 7.3) de la muestra pura contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro muestra la presencia de una señal singlete localizada a $\delta = -73,99$ ppm, asignado a los átomos de fluor equivalentes del grupo CF_3 . Los valores de ^{19}F RMN reportados para algunos compuestos relacionados, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$,^[8] $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ ^[14] y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, son $-74,30$, $-62,60$ y $-77,17$ ppm, respectivamente, en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$.

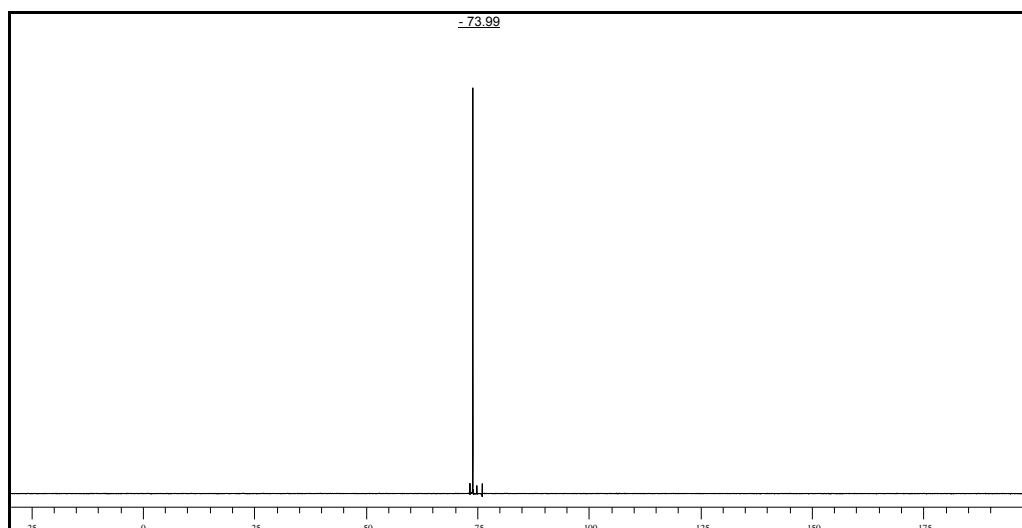


Figura 7.3 Espectro de ^{19}F RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ medido en CDCl_3 , en un rango de -190 a 30 ppm

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto muestra 4 señales a: $\delta = 56,7$; $112,6$; $164,7$ y $178,9$ ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos $\text{CH}_3\text{O}-$, CF_3- , $\text{C}(\text{O})$ vecino al $\text{CH}_3\text{O}-$ y $\text{C}(\text{O})$ vecino al CF_3 , respectivamente.

7.4.3 Cromatografía GC-MS

Se preparo una solución del compuesto en acetato de etilo con una concentración aproximada de 200 ppm para realizar las medidas de GC y MS. Los parámetros usados para esta medida se muestran en Apéndice III (sección 15.3.1.4).

En el cromatograma obtenido se observó la aparición de un pico, cuyo tiempo de retención es de 8,94 min. El espectro de masas de este pico no muestra al ión molecular detectable (M^+) que se esperaría a $m/z = 220$. Sin embargo presenta las demás fragmentaciones esperadas para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$, siendo el fragmento más abundante en el espectro de masas el correspondiente al ión $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ($m/z = 59$).

La Figura 7.4 muestra el espectro de masas del compuesto en estudio, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$.

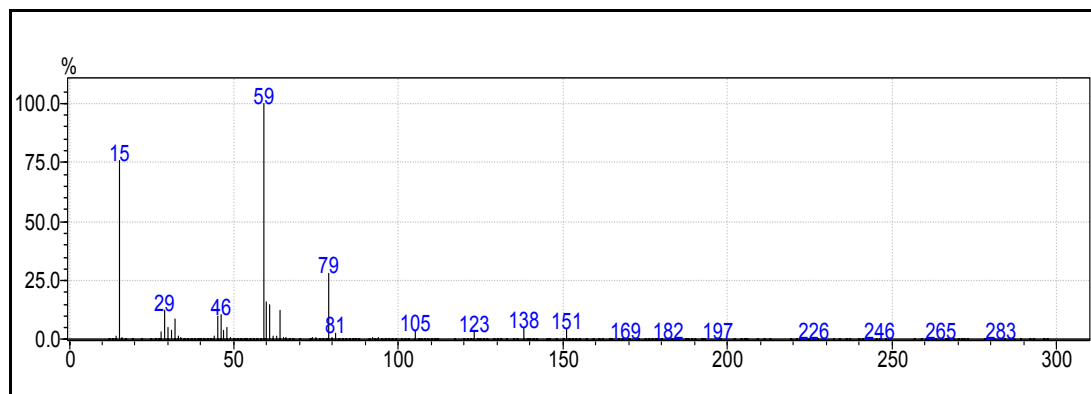


Figura 7.4 Espectro de masas del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃

En la Tabla 7.1 se lista los principales fragmentos del espectro de masas con la correspondiente intensidad relativa y la asignación de dichos fragmentos.

Tabla 7.1 Fragmentos del espectro de masas del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃, intensidad relativa expresada en porcentaje y asignación de los fragmentos

<i>m/z</i>	Intensidad Relativa (%)	Fragmentos
151	5	CH ₃ OC(O)SSC(O) ⁺
123	4	CH ₃ OC(O)SS ⁺
79	25	CH ₃ SS ⁺
61	15	(O)C(S)H ⁺
59	100	CH ₃ OC(O) ⁺
29	15	C(O)H ⁺
15	75	CH ₃ O ⁺

7.5 ESTUDIO CONFORMACIONAL TEÓRICO

Teniendo en cuenta una orientación *gauche* alrededor del enlace S–S, el CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ puede adoptar; en principio, cuatro conformaciones diferentes, dependiendo de la orientación relativa del doble enlace C=O respecto al enlace simple S–S. Estas cuatro conformaciones están representadas esquemáticamente en la Figura 7.5 y se denominan *syn-syn*, *anti-syn*, *syn-anti* y *anti-anti*, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces carbonílicos y disulfuro (CH₃OC(O)/S–S y S–S/C(O)CF₃), respectivamente.

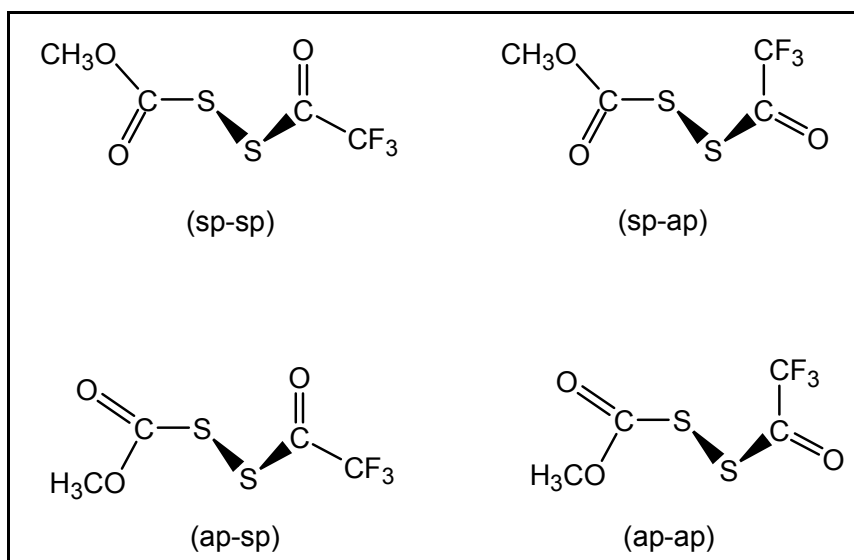


Figura 7.5 Representación esquemática de las posibles conformaciones del $\text{CH}_3\text{OC(O)SS(O)CF}_3$ dependiendo de la orientación relativa de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{S}$

A fin de confirmar la existencia de este comportamiento conformacional tan extendido, se obtuvieron las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples $\text{C}-\text{S}$ del $\text{CH}_3\text{OC(O)SS(O)CF}_3$ realizando optimizaciones de la 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* y las curvas obtenidas para la rotación alrededor de los dos enlaces simples $\text{C}-\text{S}$ y $\text{S}-\text{C}$ se muestran en la Figura 7.6.

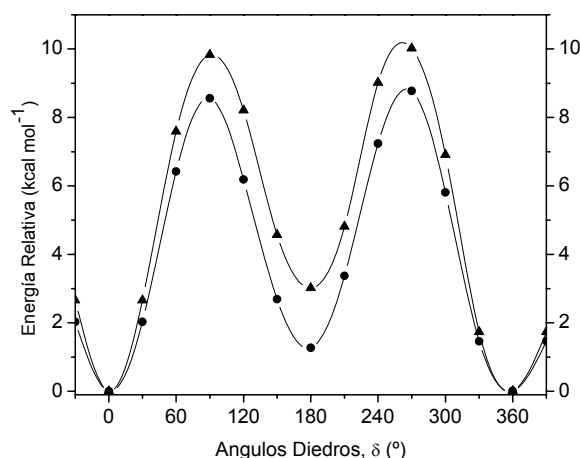


Figura 7.6 Curvas de energía potencial del $\text{CH}_3\text{OC(O)SS(O)CF}_3$ en función de la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C(O)-SS})$ y $\delta(\text{SS-C(O)})$ para los grupos $\text{CH}_3\text{OC(O)SS-}$ (●) y $\text{CF}_3\text{C(O)SS-}$ (▲) calculadas con la aproximación B3LYP/6-31G*

Del análisis de las curvas de la Figura 7.6, se tiene que alrededor de los dos enlaces simples C–S y S–C hay dos conformaciones que corresponden a mínimos en la hipersuperficie de energía potencial correspondientes a la forma *syn* y *anti*. Así, existen cuatro conformaciones estables para CH₃OC(O)SSC(O)CF₃, dependiendo de la orientación mutua de ambos enlaces C=O y el enlace S–S alrededor de los respectivos enlaces C–S. El confórmero más estable corresponde a aquella especie con ambos enlaces carbonilos en posición *syn*periplanar respecto al enlace disulfuro (*syn-syn*). Los confórmeros denominados *anti-syn* y *syn-anti*, se encuentran aproximadamente a 1,3 y 3,0 kcal mol⁻¹ por encima del confórmero más estable *syn-syn* (ver Figura 7.5 para una mayor ilustración de los conformeros).

Los estados de transición rotacionales para la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SS})$ corresponden a conformaciones con valores de ángulos diedro a 90°. Las barreras de rotación muestran similares valores para ambos grupos CH₃OC(O)– y CF₃C(O)–, en promedio cerca de 9,0 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G*).

Por otro lado, en la Figura 7.7 se muestra la curva de energía potencial calculada para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS}\text{--SC})$ en pasos de 30 grados para la conformación *syn-syn* del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃.

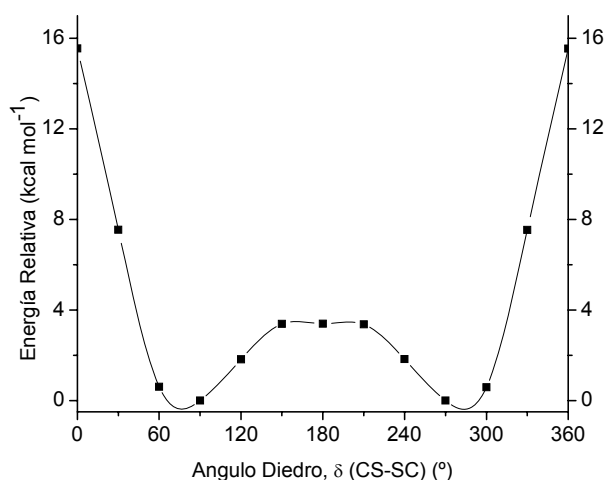


Figura 7.7 Curva de energía potencial del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS}\text{--SC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

Como era de esperar, la rotación alrededor del enlace S–S, presenta un solo mínimo y corresponde a una conformación *gauche* de los enlaces C–S con respecto al enlace S–S, con valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS}\text{--SC})$ de aproximadamente $\pm 80^\circ$

(formas enantioméricas). La curva de energía potencial para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS-S-C})$ cercanos a 180° , correspondiente a una conformación *anti*, muestra un aspecto achatado, con una meseta a valores de energía de aproximadamente $3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. La estructura *anti* alrededor del enlace S-S calculada para $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ resultó en un estado de transición rotacional, caracterizado por poseer un único valor imaginario de frecuencia vibracional.

Adicionalmente, se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración para cada una de las estructuras que resultaron en mínimos en la hipersuperficie de energía potencial, dichos cálculos fueron realizados a niveles superiores de aproximaciones teóricas que incluyeron los métodos B3LYP y MP2 con un conjunto de funciones bases más ampliado. Los valores de energía relativa (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, calculadas con diferentes niveles de aproximación teórica

Método	Base	Conformaciones			
		<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>	<i>gauche(sp-ap)</i>	<i>gauche(ap-ap)</i>
B3LYP	6-31G*	0,00	1,21	3,03	3,98
	6-311++G**	0,00	0,98	3,09	3,94
MP2	6-31G*	0,00	1,85	4,39	6,21
	6-311++G**	0,00	1,19	4,05	5,24

Los dos métodos teóricos predicen una estructura con orientación synperiplanar de ambos C=O con respecto al enlace simple S-S y una orientación *gauche* alrededor del enlace disulfuro como el confórmero más estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, seguido por la estructura con orientación synperiplanar del doble enlace C=O ($\text{CF}_3\text{C(O)}$) respecto del enlace S-S, antiperiplanar del S-S respecto del otro C=O ($\text{CF}_3\text{OC(O)}$) y orientación *gauche* alrededor del enlace S-S. Las otras dos conformaciones, *gauche(sp-ap)* y *gauche(ap-ap)* con energías superiores a 2 kcal mol^{-1} no serían observadas en las condiciones experimentales de nuestro trabajo. Las estructuras optimizadas de las dos conformaciones más estables se muestran en la Figura 7.8.

Entre los valores geométricos más importantes obtenidos por cálculos teóricos para el compuesto disulfuro en estudio, están la distancia de enlace S–S y el valor del ángulo diedro alrededor de este enlace. Los valores calculados para la distancia de enlace S–S fueron 2,078 Å (B3LYP/6-311++G**) y 2,059 Å (MP2/6-311++G*). Por ejemplo los valores experimentales de distancia S–S determinados para FC(O)SSC(O)CF₃^[15] y FC(O)SSC(O)CF₂Cl^[14] son, respectivamente, 2,0165(19) y 2,029(1) Å, con sus correspondientes valores teóricos de 2,052 y 2,050 Å (B3LYP).

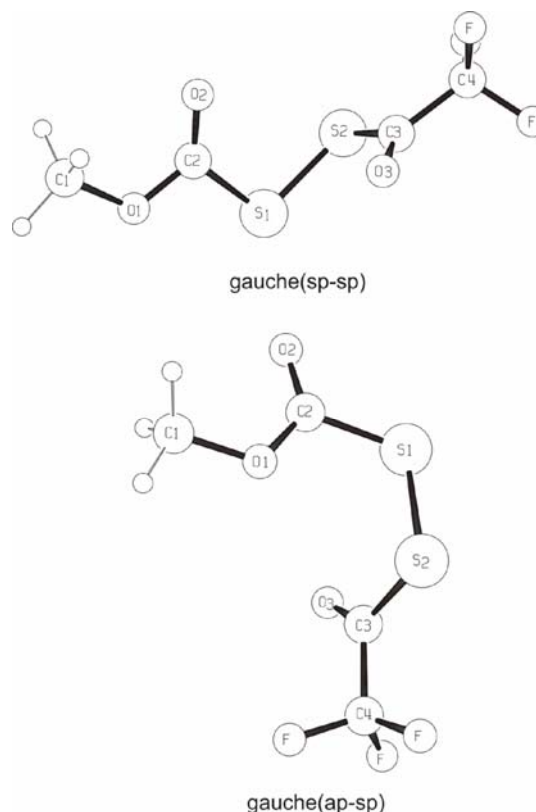


Figura 7.8 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃

El valor calculado de ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ es (80,70° (B3LYP) y 71,21° (MP2)), este valor está en congruencia con los reportados para las especies antes estudiadas con valores experimentales de $\phi(\text{CS-SC})$ iguales a 77,7(2)° y 84.2(2)°, respectivamente, en tanto que sus correspondientes valores calculados son 84,1° y 82,5° (B3LYP/6-311++G*), respectivamente.

7.5.1 Determinación teórica relativa del equilibrio conformacional del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ a 25 °C

Se llevo a cabo la determinación conformacional teórica teniendo en cuenta el análisis termoquímico que se obtuvo por medio del cálculo teórico de frecuencias. Los parámetros termodinámicos considerados fueron la energía, la entalpía y la energía libre de Gibbs, (E°, H° y G°, respectivamente).

Para el compuesto en estudio, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$, se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las dos estructuras más estables, *gauche(sp-sp)* y *gauche(ap-sp)*, ya que las demás conformaciones con energías superiores de 2 kcal mol^{-1} resultan en una contribución menor al 1%.

Las dos estructuras del compuesto pueden presentarse en dos formas enantioméricas debido a la estructura de libro abierto alrededor del enlace S–S, por lo que ambas poseen una degeneración igual a dos.

Se usó la ecuación de Boltzman (ecuación 15.1) para calcular la población teórica de las dos conformaciones más estables a temperatura ambiente. En la Tabla 7.3 se presenta los valores de energía libre de Gibbs de punto cero (Hartrees), energía libre relativa ΔG° ($\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{gauche}(\text{ap-sp})} - G^\circ_{\text{gauche}(\text{sp-sp})}$) (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 7.3 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ y poblaciones porcentuales teóricas

Compuesto	Método ^a	Parámetro	Conformación	
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$	B3LYP	G° (Hartree)	- 1476,039929	- 1476,038469
		ΔG° (kcal mol^{-1})	0,00	0,92
		% calculado a 25 °C	82,4	17,6
	MP2	G° (Hartree)	- 1472,902801	- 1472,899969
		ΔG° (kcal mol^{-1})	0,00	1,78
		% calculado a 25 °C	95,3	4,7

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

Según el método B3LYP, se espera un aporte del 17,6 % de la segunda conformación más estable, la *gauche(sp-ap)*, en tanto que MP2 predice una contribución de esta segunda conformación de sólo el 5 % a temperatura ambiente.

7.6 ANÁLISIS VIBRACIONAL DEL $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$

Los espectros FTIR en fase gaseosa y Raman en fase líquida del compuesto se muestran en la Figura 7.9. Una asignación tentativa de las bandas fue realizada por comparación de los números de onda, intensidades relativas y vectores de desplazamiento de los modos normales fundamentales de vibración que se

obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias, así como por comparación con espectros de moléculas relacionadas, $CH_3OC(O)SNCO$,^[13] $CH_3OC(O)SCI$,^[16] $CF_3C(O)SSC(O)CF_3$,^[8] y $FC(O)SSC(O)CF_3$.^[15] Los números de onda experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) para las conformaciones (sp-sp) y (ap-sp) junto con la asignación tentativa se presentan en la Tabla 7.4.

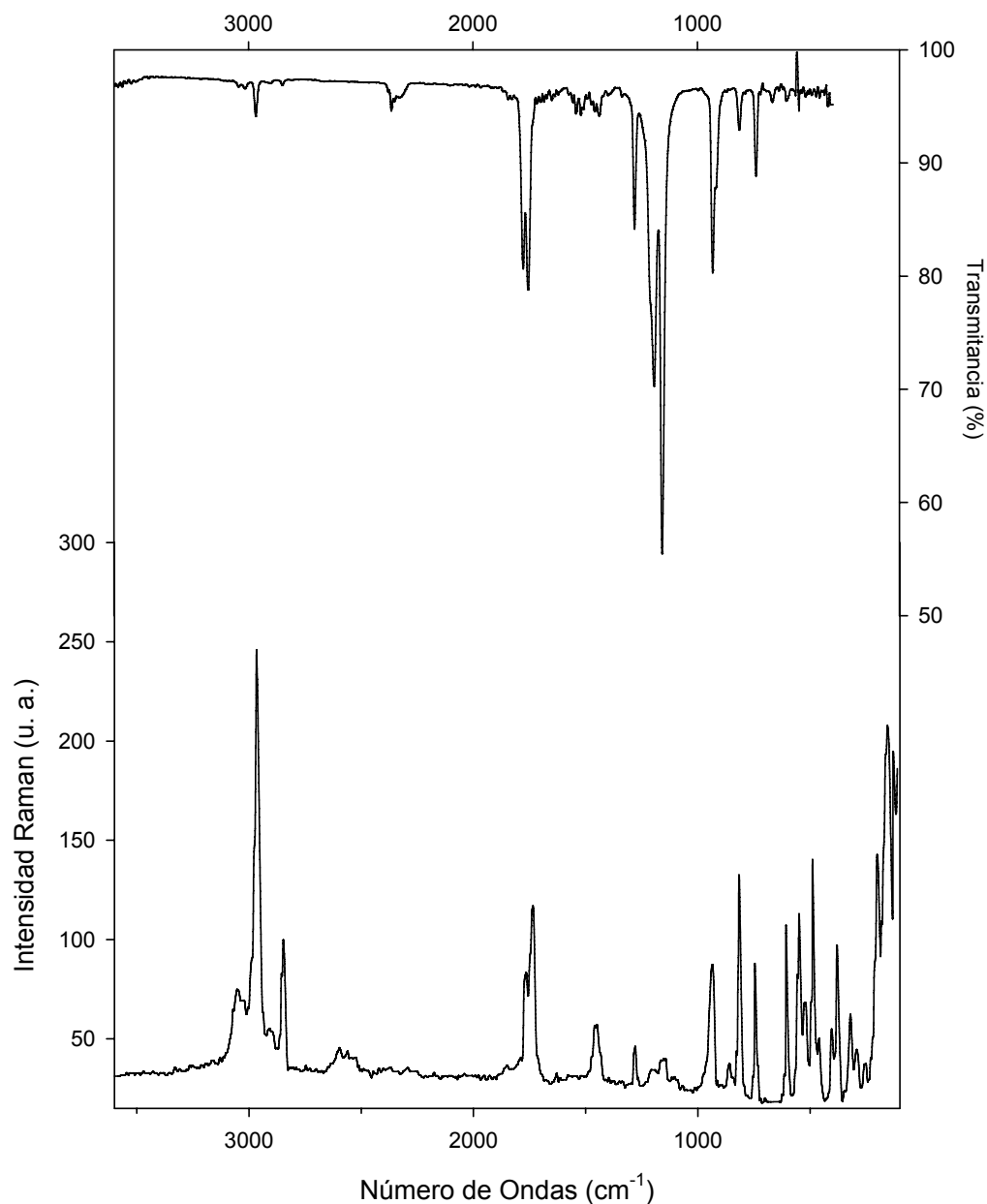


Figura 7.9 Espectros vibracionales del $CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$. Trazo superior: espectro FTIR en fase gaseosa, contenida en una celda de 20 cm de camino óptico con ventanas de silicio (0,5 mm grosor), presión 1,5 mbar y 1 cm^{-1} de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 514,5 nm de un láser de Nd:YAG, de 80 mW de potencia y 4 cm^{-1} de resolución

Tabla 7.4 Números de onda experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) y asignación de los modos de vibración del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃

Experimental			Teórico ^c		Asignación/ Descripción aproximada/ Simetría
Modo	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>	
v ₁		3042 (10)	3173 (1)	3175 (1)	v _{as} (CH ₃) /A'
v ₂	2966 vw	2962 (100)	3141 (2)	3143 (2)	v _{as} (CH ₂) /A'
v ₃		2842 (20)	3060 (4)	3062 (5)	v _s (CH ₃) /A'
		2539 (3)			impureza
v ₄	1775 m	1756 (15)	1824 (38)	1813 (48)	v _s (C=O) /A'
v ₅	1755 m	1740 (30)	1808 (36)	1790 (74)	v _{as} (C=O) /A'
v ₆			1495 (2)	1494 (2)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₇		1451 (10)	1485 (2)	1484 (2)	δ _{as} (CH ₃) /A'
v ₈		1434 (4)	1468 (2)	1467 (3)	δ _s (CH ₃) /A'
v ₉	1280	1274 (8)	1246 (19)	1245 (30)	v(C-CF ₃) /A'
v ₁₀			1211 (23)	1213 (35)	ρ _s (CH ₃ O) /A'
v ₁₁	1193 s	1193 (2)	1175 (37)	1176 (51)	v(C-F) /A'
v ₁₂			1168 (11)	1167 (< 1)	ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₁₃	1157 vs	1144 (5)	1166 (100)	1178 (100)	v _{as} (C-O-C) /A'
v ₁₄			1159 (37)	1155 (30)	v _{as} (CF ₂) /A'
v ₁₅			954 (1)	964 (2)	v(O-C(CH ₃))/A'
v ₁₆	932 m	937 (25)	913 (43)	913 (51)	v _{as} (C-C-S) [CF ₃ C(O)S] /A'
v ₁₇	814 vw	812 (40)	821 (8)	825 (10)	δ (COC) + v (C-S) [CH ₃ OC(O)S] /A'
v ₁₈	739 m	737 (45)	729 (11)	729 (13)	ρ _s (CF ₃) /A'
v ₁₉			694 (<1)	694 (1)	δ _{oop} (SC(O)C) [SC(O)CF ₃] /A'
v ₂₀			668 (1)	666 (2)	δ _{oop} (OC(O)S) [SC(O)OCH ₃] /A'
v ₂₁		599 (30)	594 (1)	593 (1)	τ(FCC(O)) /A'
v ₂₂		548 (30)	524 (1)	517 (1)	v(S-S) /A'
v ₂₃		522 (15)	510 (1)	505 (1)	v(S-C) [SC(O)CF ₃] /A'
v ₂₄		484 (50)	502 (1)	501 (1)	δ _{as} (CF ₃) /A'
v ₂₅		449 (10)	474 (1)	439 (1)	v(S-C) [SC(O)OCH ₃] /A'
v ₂₆		398 (15)	394 (< 1)	394 (< 1)	τ(FCC(O)) /A'
v ₂₇		372 (30)	361 (2)	377 (1)	τ(O(sp ³)-C-S-S) /A'
v ₂₈		313 (15)	300 (1)	298 (1)	τ(H-C-O-C) /A'
v ₂₉		287 (8)	274 (3)	279 (3)	τ(O-C-S-S)/A'
v ₃₀		247 (5)	250 (1)	250 (< 1)	τ(FCC(O)) /A'
v ₃₁		195 (50)	188 (< 1)	191 (< 1)	τ(CSSC) /A'
v ₃₂			162 (< 1)	164 (< 1)	τ _{oop} (C-O-C-S) /A'
v ₃₃		157 (60)	153 (< 1)	148 (< 1)	balanceo de toda la molécula/A'
v ₃₄			140 (< 1)	142 (< 1)	ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₃₅			118 (< 1)	114 (< 1)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₃₆			67 (< 1)	59 (< 1)	ρ _{oop} (CH ₃)
v ₃₇			44 (< 1)	46 (< 1)	Balanceo oop de toda la molécula/A'
v ₃₈			38 (< 1)	38 (< 1)	τ(COCS) + τ(C(O)CF ₃) /A''
v ₃₉			21 (< 1)	20 (< 1)	τ(CCF ₃) + δ(CH ₃ O)

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b en paréntesis intensidad relativa 100 en el máximo de la banda; ^c en paréntesis la intensidad relativa de las bandas.

De acuerdo con los cálculos ab-initio, que indican que la conformación (sp-sp) es más estable que la (ap-sp), el espectro vibracional puede ser interpretado suponiendo la sola presencia de la forma más estable.

Sin embargo, se sabe que el modo normal $\nu(\text{C}=\text{O})$ de compuestos carbonilo es muy sensible a las propiedades conformacionales de las moléculas que los contienen.^[16, 17]

Como se observa en la Figura 7.10, son evidentes dos bandas intensas en el espectro IR en fase gaseosa del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ a 1775 y 1755 cm⁻¹, mientras que otras dos bandas de baja intensidad aparecen a 1768 y como un hombro a 1746 cm⁻¹. Las primeras dos bandas son asignadas a los modos de estiramiento simétrico y antisimétrico de los

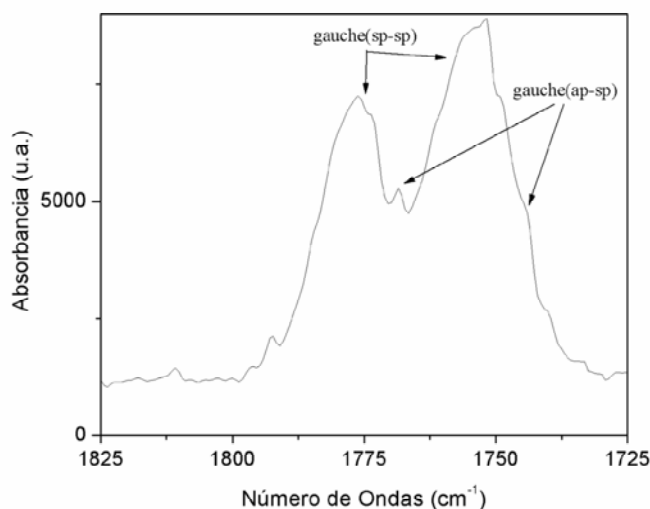


Figura 7.10 Región de estiramiento vibracional de los grupos C=O en el espectro IR, medido en fase gaseosa del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃

carbonilos C=O de los grupos CH₃OC=O y CF₃C=O para el conformero más abundante (sp-sp). La diferencia de números de onda calculado (B3LYP/6-311++G**) entre los dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ para la conformación más estable (sp-sp) es +16 cm⁻¹, valor que está en buena concordancia con el experimental observado +20 cm⁻¹.

Una comparación con los modos vibracionales calculados nos permite la asignación de las otras dos bandas menos intensas a la segunda conformación (ap-sp) de la molécula, así la banda a mayores números de onda es asignada al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo CF₃C=O y la que está a menores números de onda al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo CH₃OC=O. La diferencia de números de onda calculado (B3LYP/6-311++G**) entre los dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ para la segunda conformación (ap-sp) es de 23 cm⁻¹ (valor teórico calculado) y 22 cm⁻¹ (valor experimental observado).

De acuerdo a los valores de números de onda calculados, los otros modos fundamentales de las conformaciones (sp-sp) y (ap-sp) difieren por menos de 4 cm^{-1} . Y en los casos que difieren con hasta 12 cm^{-1} (por ejemplo el modo $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$) el ancho de banda es tal que se solaparían y en los otros casos tienen intensidades tan bajas que no pudieron ser observadas en nuestra experiencia.

De un análisis detallado del espectro vibracional del compuesto se observaron señales de baja intensidad para los modos normales de vibración antisimétrica y deformación del CCS y COC a 932 y 814 cm^{-1} asignados a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{C-C-S})$ y $\delta(\text{COC})$ de los grupos $\text{CF}_3\text{C(O)S}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)S}$, respectivamente. Por su parte el modo característico debido al estiramiento del enlace disulfuro $\nu(\text{S-S})$, se observa como una señal intensa a 548 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido. Este valor es similar a los reportados para el caso de FC(O)SSC(O)F (555 cm^{-1}), FC(O)SSC(O)CF_3 (549 cm^{-1}) y $\text{FC(O)SSC(O)CF}_2\text{Cl}^{[14]}$ (535 cm^{-1}).

El espectro Raman del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ (líquido) está dominado por una señal muy intensa ubicada a 2962 cm^{-1} que se asigna al modo de estiramiento asimétrico C-H del grupo CH_3 , por otro lado otro modo normal que es bastante intenso es el de la deformación del grupo CF_3 a 484 cm^{-1} , asignado como $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$. En el espectro en fase líquida, también se hacen evidentes los estiramientos de los enlaces C-S, a 522 cm^{-1} asignado al modo $\nu(\text{S-C})$ del grupo $[\text{SC(O)CF}_3]$ y a 449 cm^{-1} al modo $\nu(\text{S-C})$ correspondiente al grupo $[\text{SC(O)OCH}_3]$. Esta asignación concuerda con la reportada para este modo en $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}^{[13]}$ a 511 cm^{-1} .

7.7 CONCLUSIONES

Se sintetizó por primera vez el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, mediante la reacción entre $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ y $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$. Las propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de la sustancia son similares a las encontradas en derivados disulfuros previamente reportados, especialmente aquellos disulfuros de acilo asimétricamente sustituidos.

Mediante cálculos químico-cuánticos se determinó la estructura molecular de la sustancia. La molécula adopta una conformación del tipo gauche alrededor del enlace disulfuro, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ de $80,70^\circ$ (B3LYP/6+311++G**) y $71,21^\circ$ (MP2/6-311++G**). La orientación adoptada por ambos enlaces carbonilos respecto al enlace disulfuro es synperiplanar, con ángulos

diedros $\phi(\text{O})\text{C}-\text{SS}$) y $\phi(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ cercanos a cero grados. Estos resultados concuerdan con valores reportados para disulfuros de acilo antes estudiados.^[14, 15]

Los métodos de cálculo predicen además la existencia de una segunda forma estable caracterizada por una orientación anti alrededor del enlace CH₃OC(O)-SS, estando por encima de la forma más estable por una diferencia de energía libre de Gibbs estándar de $\Delta G^\circ = 0,92$ (B3LYP) y $1,78$ (MP2) kcal mol⁻¹.

El análisis detallado del espectro vibracional medido en fase vapor del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ muestra evidencias de la posible presencia de esta segunda conformación. Así en el espectro FTIR se observaron 4 bandas en la zona de estiramiento del grupo carbonilo, dos de las cuales muy intensas a 1775 y 1755 cm⁻¹ asignadas a los modos de estiramiento acoplados simétrico y antisimétrico de los carbonilos C=O de los grupos CH₃OC=O y CF₃C=O para el conformero más abundante (sp-sp) y las otras dos bandas de baja intensidad a 1768 y 1746 cm⁻¹ correspondientes a la segunda conformación más estable de la molécula (ap-sp), asignadas a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo [SC(O)CF₃] y $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo [SC(O)OCH₃], respectivamente.

7.8 REFERENCIAS

- [1] L. Chen, I. Zouliková, I. Slaninová, G. Barany, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 864-876.
- [2] A. L. Schroll, G. Barany, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 244-247.
- [3] R. G. Hiskey, N. Muthukumaraswamy, R. R. Vunnam, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 950-953.
- [4] K. Nokihara, H. Berndt, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4893 - 4895.
- [5] D. N. Harpp, A. Granata, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4144 - 4148.
- [6] D. N. Harpp, A. Granata, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 271-273.
- [7] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 687-688.
- [8] W. V. Rochat, G. L. Gard, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 4173-4176.
- [9] S. J. Brois, J. F. Pilot, H. W. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7629-7631.
- [10] W. A. Sheppard, E. L. Muetterties, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 180-182.
- [11] R. Minkwitz, J. Sawatzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 151-159.

-
- [12] J. H. Saunders, R. J. Slocombe, E. E. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 752-752.
- [13] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [14] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4418-4425.
- [15] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [16] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [17] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 787-798.