

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química



Tesis Doctoral

“Nuevos compuestos sulfenilcarbonílicos covalentes y su potencial uso como ligandos en la química de coordinación. Síntesis, estudios espectroscópicos, conformacionales y estructurales”

Licenciada en Química
Sonia Torrico Vallejos

Director de Tesis
Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova

La Plata, Argentina
2009

Este trabajo de tesis fue realizado en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova.

Dedicado a:

R. Dante, mi esposo

K. Micaela, mi hija

La gratitud no sólo es la más grande de las virtudes, sino que engendra a todas las demás.

--- Marco Tulio Cicerón

AGRADECIMIENTOS

“La adversidad tiene el don de despertar talentos que en la prosperidad hubiesen permanecido durmiendo”.

--- Quinto Horacio

En primer lugar agradezco a DIOS.

“Por sus frutos los conoceréis”.

--- Biblia

Expresar mi agradecimiento a mi Director de Tesis, el Dr. Carlos Omar Della Védova, por su orientación, sugerencias y colaboración brindada durante estos 4 años. Por el constante estímulo, optimismo y entusiasmo transmitidos y por la confianza depositada en mi persona. No solo reconozco su asesoramiento científico en pos de mi crecimiento profesional sino también valoro el apoyo incondicional en lo personal. Le agradezco el ser el artífice de promover la ciencia en Latinoamérica dentro del “Programa Regional de Química de la República Argentina” en colaboración con la República Federal de Alemania.

Agradecimiento especial al Dr. Mauricio F. Erben, por el mar de conocimientos transmitidos, el apoyo, la paciencia y la dedicación durante estos 4 años de trabajo codo a codo. También debo mencionar la confianza y libertad que me otorgó para realizar la segunda parte de este trabajo de tesis. En lo personal, le agradezco el apoyo moral, la amistad construida y todos los consejos brindados. Le agradezco de corazón el haber sido mi “Co-director”, aunque no figure como tal en este trabajo por mera burocracia.

Expresar mi gratitud a la Prof. Dra. Evamarie Hey-Hawkins, directora del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig (Alemania), por todos sus conocimientos transmitidos y por permitirme realizar la estadía de investigación en su grupo de trabajo.

Al DAAD (Servicio de Intercambio Académico Alemán) por haberme concedido una beca doctoral de 4 años para realizar este post-grado dentro del “Programa Regional de Química de la República Argentina”. Y por la beca de investigación de 6 meses

llevadas a cabo en Alemania. Agradezco especialmente al Sr. Wolfgang Gairing y a la Sra. Elfriede Firzlaflaff por el apoyo y la ayuda brindada.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

A los miembros del jurado de este trabajo: Dra. Patricia Williams, Dra. Aida Ben Altabef y Dr. Adolfo Iribarren por su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo de tesis doctoral.

A todos los integrantes del grupo de trabajo del CEQUINOR a quienes tuve el agrado de conocer: Dra. Sonia E. Ulic, Dr. Jorge Jíos, Dra. Rosana Romano, Dr. Guido Mastrantonio, Dr. James Weston.

Al Dr. Oscar E. Piro por su ayuda en las publicaciones compartidas y por las medidas de difracción de rayos X. Al Dr. Roland Boese por la medición de estructuras cristalinas a bajas temperaturas.

A todos mis amigos que actualmente están y a los que estuvieron: Ximena Morales, Mirari arancibia, Mariana Geronés, Nahir Dugarte, Giovanni Gómez, Marlene Cuaquira, Yeny Tobón, Norma Buceta, Isabel Henao, Emiliano Cortes, Luis Ramos, Lucas Pirani, Nadia Villar, Lorena Picone, Paul Vargas, Melina Cozarín, Gustavo Martinez, Fabián Arboleda y Vanina Pérez.

A todo el personal de investigación, administrativo, técnico y de limpieza del CEQUINOR.

A todos los integrantes del grupo de trabajo del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig: por las medidas de Rayos X, IR y RMN a los Dr. Peter Lönnecke, Dr. Santiago Gómez Ruiz, Frau Annelies Scholz y Frau Regina Zäbe. Y por su valiosa ayuda agradecimiento especial a Johannes Kunig, Kornelia Zeckert y a la Dra. Beatriz Gallego Gómez y a todos mis compañeros; Yulia Ganushevich, Alexander Kataev, Witri Lestari, Matthias Scholz, Carolin Limburg, Mike Hildebrand, Ioana Grosu, aslihan kircali y Alexandra Hildebrand.

A mis amigos de siempre de Bolivia: Verónica Moreno, Lenny Fuentes, Célida Luján, David Ferrufino y Javier Luján.

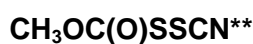
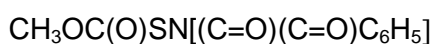
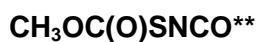
A Dante por tu amor y apoyo incondicional ¡¡¡gracias totales!!! amor, a Katherine M. por haber nacido aquel 24/09/06 y llenar nuestro hogar con tu luz mi bebe.

Por último y no por eso menos importantes, agradecimiento especial a mis padres, por ser la fuerza que impulsa este crecimiento, ser mi ejemplo de vida a seguir y estar siempre conmigo queriéndome y apoyándome incondicionalmente en todas las circunstancias posibles. A ellos también va dedicada esta tesis.

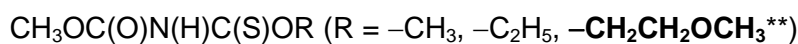
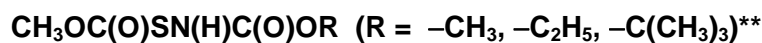
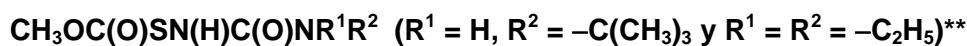
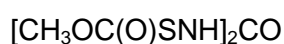
A mi abuela, a mis hermanos (Jenny, Windsor y Cintya), sobrinos, suegra, cuñados, tíos y primos por todo su amor, comprensión, consejos, ayuda y apoyo incondicional, GRACIAS QUERIDA FAMILIA (a los de aquí y a los de allá). Y a todas aquellas personas que quizás no mencioné que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de este trabajo de investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

Moléculas estudiadas en este trabajo

PARTE I



PARTE II



**** Corresponde a moléculas nuevas, estudiadas en este trabajo**

ABREVIACIONES EMPLEADAS EN ESTE TRABAJO

torr	torricellis	ppm	partes por millón
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherente	¹H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
mbar	milibares	¹³C RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
GC-MS	Cromagrafía Gaseosa Acoplada a Espectrometría de Masas	¹⁹F RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherente	m/z	relación masa sobre carga
ml	mililitro	³¹P RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
THF	Tetrahidrofurano	FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier

INDICE GENERAL

PRESENTACIÓN.....	1
REFERENCIAS.....	5

PARTE I

CAPÍTULO 1.....	7
1.1 INTRODUCCIÓN	7
1.2 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS XC(O)SCI.....	7
1.3 ESTUDIO CONFORMACIONAL.....	11
1.3.1 Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SY	11
1.3.2 Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SYY' (Y = S,O)	12
1.3.3 Racionalización de la preferencia conformacional	14
1.4 REFERENCIAS.....	17
CAPÍTULO 2.....	21
2.1 INTRODUCCIÓN	21
2.2 METODOLOGÍA.....	22
2.2.1 Síntesis.....	22
2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	23
2.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	23
2.4.1 Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico.....	27
2.5 ESTUDIO VIBRACIONAL	28
2.6 ESTUDIO ESTRUCTURAL	32
2.7 CONCLUSIONES	36
2.8 REFERENCIAS.....	37
CAPÍTULO 3.....	39
3.1 INTRODUCCIÓN	39
3.2 METODOLOGÍA.....	41
3.2.1 Síntesis y purificación del CH ₃ OC(O)SCN	41
3.2.2 Reacción de isomerización de CH ₃ OC(O)SCN a CH ₃ OC(O)NCS	42
3.2.3 Purificación del CH ₃ OC(O)NCS.....	42
3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	43
3.3.1 Espectroscopía UV-visible.....	43

3.3.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	43
3.4	ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	44
3.5	ESTUDIO VIBRACIONAL	47
3.5.1	Análisis conformacional experimental	51
3.5.2	Reacción de isomerización seguida por espectroscopia infrarroja	53
3.6	CONCLUSIONES	55
3.7	REFERENCIAS.....	56
 CAPÍTULO 4.....		59
4.1	INTRODUCCIÓN	59
4.2	METODOLOGÍA.....	60
4.2.1	Síntesis.....	60
4.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	61
4.3.1	Cromatografía GC-MS.....	61
4.4	ANÁLISIS CONFORMACIONAL.....	61
4.5	ESTUDIO VIBRACIONAL	64
4.6	ANÁLISIS ESTRUCTURAL	70
4.7	CONCLUSIONES	74
4.8	REFERENCIAS.....	74
 CAPÍTULO 5.....		77
5.1	INTRODUCCIÓN	77
5.2	METODOLOGÍA.....	78
5.2.1	Síntesis y purificación del CH ₃ OC(O)SSCN	78
5.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	79
5.3.1	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	79
5.3.2	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS..	80
5.4	ANÁLISIS CONFORMACIONAL.....	80
5.4.1	Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico.....	82
5.5	ANÁLISIS VIBRACIONAL	83
5.6	CONCLUSIONES	88
5.7	REFERENCIAS.....	89
 CAPÍTULO 6.....		91
6.1	INTRODUCCIÓN	91

6.2	METODOLOGÍA.....	92
6.2.1	Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC(O)S-SC(O)CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-OC(O)CF}_3$	92
6.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	94
6.3.1	Espectroscopía UV y de RMN (^1H , ^{13}C y ^{19}F).....	94
6.3.2	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS..	95
6.4	ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	96
6.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones mas 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..	104
6.5	ANÁLISIS VIBRACIONAL EXPERIMENTAL	105
6.6	CONCLUSIONES	114
6.7	REFERENCIAS.....	116
 <i>CAPÍTULO 7</i>		 119
7.1	JUSTIFICACIÓN.....	119
7.2	INTRODUCCIÓN	119
7.3	METODOLOGÍA.....	120
7.3.1	Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC(O)S-SC(O)CF}_3$	120
7.4	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	121
7.4.1	Espectroscopía Ultravioleta-Visible	122
7.4.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{13}C ...	122
7.4.3	Cromatografía GC-MS.....	124
7.5	ESTUDIO CONFORMACIONAL TEÓRICO	125
7.5.1	Determinación teórica relativa del equilibrio conformacional del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ a 25 °C.....	129
7.6	ANÁLISIS VIBRACIONAL DEL $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$	131
7.7	CONCLUSIONES	135
7.8	REFERENCIAS.....	136
 <i>CAPÍTULO 8</i>		 137
8.1	INTRODUCCIÓN	137
8.2	METODOLOGÍA.....	138
8.2.1	Síntesis.....	138
8.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	139

8.3.1	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS.	140
8.4	ESTUDIO CONFORMACIONAL.....	140
8.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$ a 25 °C.....	143
8.5	ESTUDIO VIBRACIONAL.....	144
8.6	DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS.....	150
8.7	DISCUSIÓN.....	154
8.8	CONCLUSIONES.....	155
8.9	REFERENCIAS.....	156
CAPÍTULO 9.....		157
9.1	INTRODUCCIÓN.....	157
9.2	SÍNTESIS QUÍMICA.....	157
9.3	ESTRUCTURA Y CONFORMACIÓN DE DERIVADOS $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$ Y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$	158
9.3.1	Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$	158
9.3.2	Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$	161
9.4	REFERENCIAS.....	166

PARTE II

CAPÍTULO 10.....		169
“INTRODUCCIÓN”.....		169
10.1	INTRODUCCIÓN.....	169
10.2	SÍNTESIS DE LIGANDOS.....	170
10.3	SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON LIGANDOS TIOCARBAMATO Y CARBAMATO.....	175
10.4	REFERENCIAS.....	178
CAPÍTULO 11.....		181
“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”.....		181
11.1	LIGANDOS.....	181
11.1.1	Síntesis y caracterización de derivados ureatos.....	182
11.1.1.1	Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $[\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)}]_2\text{C(O)}$	183

11.1.1.1.1	Análisis conformacional teórico	184
11.1.1.1.2	Análisis vibracional	186
11.1.1.1.3	Análisis estructural por difracción de rayos X	188
11.1.1.1.4	Comparación de la estructura molecular experimental y calculada.	190
11.1.1.2	<i>Síntesis y caracterización de derivados</i>	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)NR^1R^2$	192
11.1.2	Síntesis y caracterización de derivados carbamato	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)OR$	200
11.1.3	Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de S-alquilo	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)SR$	208
11.1.4	Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de O-alquilo	
	$CH_3OC(O)N(H)C(S)OR$	213
11.1.4.1	<i>Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del</i>	
	$CH_3OC(O)N(H)C(S)OR$ ($R = -CH_3, -C_2H_5$)	214
11.1.4.1.1	Análisis conformacional teórico	217
11.1.4.1.2	Análisis vibracional	221
11.1.4.1.3	Análisis estructural por difracción de rayos X	225
11.1.4.2	<i>Síntesis y caracterización del</i> $CH_3OC(O)N(H)C(S)OC_2H_4OCH_3$.	230
11.2	ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DERIVADOS CARBAMATO HACIA LA	
	FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS	234
11.2.1	Reactividad frente a $Pd(COD)Cl_2$ con COD = ciclooctadieno	234
11.2.2	Reactividad con haluros de metal y la adición de una base	239
11.2.3	Obtención de las sales de los ligandos ureásicos, carbamato y	
	tiocarbamato de S-alquilo	240
11.3	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS	244
11.3.1	Síntesis y caracterización de complejos de Pd(II)	244
11.3.1.1	<i>Caracterización por RMN de los complejos de Pd(II)</i>	249
11.3.2	Síntesis y caracterización de complejos de Au(I)	254
11.3.2.1	<i>Caracterización por RMN de los complejos de Au(I)</i>	258
11.3.3	Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I)	264
11.3.4	Síntesis preliminares de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)	271
11.3.4.1	<i>Síntesis de complejos de Pt(II)</i>	271
11.3.4.2	<i>Síntesis de complejos de Ni(II)</i>	273
11.3.4.3	<i>Síntesis de complejos de Mg(II)</i>	276
11.4	REFERENCIAS	279

CAPÍTULO 12	283
“CONCLUSIONES”	283
12.1 FORMACIÓN DE LIGANDOS	283
12.1.1 Síntesis química de ligandos.....	283
12.1.2 Caracterización de ligandos	284
12.2 REACTIVIDAD DE DERIVADOS UREATOS, CARBAMATOS Y TIOCARBAMATOS DE S-ALQUILO	287
12.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE Pd(II), Au(I) Y Ag(I)	288
12.3.1 Síntesis de Complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)	291
12.4 REFERENCIAS	291
 CAPÍTULO 13	 293
“CONCLUSIONES GENERALES”.....	293
 CAPÍTULO 14	 299
“TÉCNICAS EXPERIMENTALES”	299
14.1 PROCEDIMIENTOS GENERALES.....	299
14.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAEGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	301
14.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).....	301
14.4 DETERMINACIÓN DE PUNTO DE FUSIÓN.....	302
14.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	302
14.6 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	303
14.7 CROMATOGRAFÍA GASEOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASAS, GC- MS	303
14.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS.....	303
14.9 QUÍMICA COMPUTACIONAL	305
14.10 REFERENCIAS	307
 CAPÍTULO 15	 309
“APÉNDICES”	309
15.1 APÉNDICE I (ÁNGULOS DIEDROS)	309
15.1.1 Definición y nomenclatura de ángulo diedro	309
15.2 APÉNDICE II (ESTRUCTURAS CRISTALINAS).....	311
15.2.1 Datos Cristalográficos	311
15.2.1.1 $CH_3OC(O)SNCO$	312

15.2.1.2	$CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$	314
15.2.1.3	$CH_3OC(O)SSCF_3$	317
15.2.1.4	$[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$	320
15.2.1.5	$CH_3OC(O)SN(HC(O)N(H)C(CH_3)_3)$	322
15.2.1.6	$CH_3OC(O)SN(HC(O)OC(CH_3)_3)$	325
15.2.1.7	$CH_3CH_2OC(S)N(H)C(O)OCH_3$	330
15.3	APÉNDICE III (PARÁMETROS DE MEDICIÓN GC-MS DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS Y ESPECTROS DE MASAS)	332
15.3.1	Parámetros de medición en el GC-MS de los diferentes compuestos	332
15.3.1.1	$CH_3OC(O)S[N(CO)(CO)C_6H_4]$	332
15.3.1.2	$CH_3OC(O)SSCN$	333
15.3.1.3	$CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$	334
15.3.1.4	$CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$	335
15.3.1.5	$CH_3OC(O)SSCF_3$	336
15.3.2	Espectros de masas (MS)	337
15.3.2.1	$[Pd(COD)(L_2)Cl]$	337
15.3.2.2	$[Pd(COD)(L_4)Cl]$	338
15.3.2.3	$[Au(L_2)(PPh_3)]$	339
15.4	APÉNDICE IV (DETERMINACIÓN DE LA POBLACIÓN TEÓRICA CONFORMACIONAL TEÓRICA RELATIVA A 25°)	341
15.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las 3 conformaciones del $CH_3OC(O)SNCO$ a 25 °C	341
15.5	APÉNDICE V (ESPECTROS DE RMN).....	344
15.5.1	Espectros 1H RMN.....	344
15.5.1.1	$Pd(COD)Cl_2$	344
15.5.1.2	$AuClPPh_3$	345
15.5.2	Espectros de ^{31}P RMN	346
15.5.2.1	$AuClPPh_3$	346
15.5.2.2	$[NiCl_2(PPh_3)_2]$	347
15.6	APÉNDICE VI (ESPECTROS FTIR)	348
15.6.1	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(C_2H_5)_2$	348
15.6.2	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)OC_2H_5$	349
15.6.3	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)OC(CH_3)_3$	349
15.6.4	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)SC_2H_5$	350
15.6.5	Espectro FTIR del $Pd(COD)Cl_2$	350
15.6.6	Espectro FTIR de la sal $CH_3OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH_3)_3$	351

15.6.7	Espectro FTIR del complejo [Pd(COD)(L2)Cl]	352
15.7	APÉNDICE VII (ASIGNACIÓN DE MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN).....	353
15.7.1	[CH ₃ OC(O)SN(H)] ₂ CO	353
15.7.2	CH ₃ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	355
15.7.3	CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	356
15.8	APÉNDICE VIII (ESPECTROS DE RMN BIDIMENSIONAL, HSQC).....	358
15.8.1	CH ₃ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	358
15.8.2	CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	359
15.9	REFERENCIAS	359
	PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO.....	360

PRESENTACIÓN

El presente trabajo de tesis doctoral contempla tres objetivos generales. El primero de ellos es sintetizar y estudiar las propiedades vibracionales, conformacionales y estructurales de compuestos derivados del cloruro de metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCl}$. Entre las especies que serán objeto de estudio, se encuentran compuestos pseudohalogenados, disulfuros, ésteres sulfénicos e imídicos. El segundo objetivo general es derivatizar mediante reacciones de adición con alcoholes, tioles y aminas algunos de los compuestos anteriores. Muchos de estos compuestos obtenidos son especies noveles para los cuales se estudiarán las propiedades físicas y químicas. En especial, se analizarán su capacidad para actuar como ligantes en la química de coordinación, apuntando hacia la formación de complejos metálicos que puede reconocerse como el tercer objetivo general que engloba este trabajo.

Por lo expuesto en el párrafo anterior el trabajo fue dividido en dos partes, la primera parte está referida a la síntesis y estudios vibroconformacionales y estructurales de compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCl}$, mientras que la segunda parte está dedicada a la síntesis y caracterización de ligandos y su estudio hacia la formación de complejos de metales de transición.

Cabe mencionar que la mayor parte de las especies estudiadas en este trabajo son nuevas al presente. Es así que además de estudiar las condiciones óptimas de reacción para sus síntesis, se realizó un amplio trabajo experimental tendiente a la caracterización fisicoquímica y espectroscópica.

En la primera parte por cuestiones inherentes a las propiedades de las moléculas en estudio, se dividieron las especies estudiadas en dos grupos, tal como se muestra a continuación:

GRUPO 1. Derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{Z}$ ($\text{Z} = -\text{NCO}$; $-\text{CN}$ y $-\text{NCS}$; $-\text{N}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$)

GRUPO 2. Derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{O}$; $\text{X} = -\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $-\text{CF}_3$)

Se presentan los compuestos estudiados en ambos grupos como Capítulos separados para cada uno de los compuestos, conjuntamente con el análisis

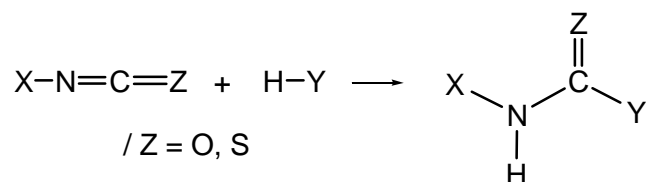
exhaustivo que se llevó a cabo para cada uno de los mismos. Al final de estos Capítulos que componen esta primera parte, se presenta un Capítulo de conclusiones parciales que dan cuenta de las propiedades comunes que presentan los compuestos de cada uno de los grupos antes mencionados.

En cambio la segunda parte de este trabajo, tiene una estructura organizacional diferente a la primera. Para esta parte se prefirió presentar un Capítulo de introducción hacia la temática, un segundo Capítulo conteniendo los principales resultados y su discusión y finalmente un Capítulo de conclusiones. Además se presenta un Capítulo de perspectivas en la temática de complejos metálicos.

Así, resumiendo brevemente los aspectos más salientes de los sistemas estudiados en este trabajo de tesis doctoral se encuentra una serie de compuestos derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$, para los cuales el enlace $\text{S}-\text{Y}$ resulta en compuestos disulfuro en el caso que $\text{Y} = \text{S}$ y ésteres sulfénicos si $\text{Y} = \text{O}$. El interés en el estudio de este tipo de sistemas radica principalmente en un estudio comparativo de las propiedades conformacionales alrededor de los enlaces antes mencionados. El grupo de trabajo ha realizado un estudio sistemático de compuestos disulfuro^[1-5] y al momento han sido estudiados solamente un par de ésteres sulfénicos,^[6-8] los cuales presentan propiedades químicas interesantes. También se han estudiado un conjunto de compuestos pseudohalogenados del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{Z}$ ($\text{Z} = -\text{NCO}$; $-\text{CN}$ y $-\text{NCS}$).

La obtención de derivados pseudohalogenados tiene una relevancia intrínseca ya que las reacciones que envuelven a los grupos isocianato ($-\text{NCO}$) y a su análogo azufrado, isotiocianato ($-\text{NCS}$) son múltiples, debido a que estos heteroalenos son buenos grupos precursores en síntesis orgánica.^[9]

Debido a la propiedad de los heteroalenos mencionada en el párrafo anterior es posible la síntesis de derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos de S- y O-alquilo por reacciones de adición agua, aminas, alcoholes y tioles.^[10-13] De una manera general, los isocianatos e isotiocianatos reaccionan con Compuestos que contengan hidrógenos ácidos ($\text{H}-\text{Y}$) de la forma siguiente:



La presencia de los grupos $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ en las especies sintetizadas en la segunda parte de este trabajo de tesis doctoral resultan muy prometedoras para encarar estudios sobre las propiedades quelantes o ligantes de este tipo de compuestos.

A continuación se desglosa detalladamente el contenido de las dos partes de este trabajo doctoral.

La primera parte consta de una introducción general a la temática relacionada con el estudio conformacional, estructural y vibracional de compuestos sulfenilcarbonílicos, presentado como Capítulo 1. En los Capítulos 2, 3 y 4 se presentan los compuestos derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{Z}$, para los cuales se realizaron estudios experimentales, estructurales y vibroconformacionales complementados con cálculos teóricos. En particular en el Capítulo 2, se presenta el isocianato de metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, compuesto que fue sintetizado por primera vez durante el desarrollo de este trabajo. En el Capítulo 3 se presenta la síntesis de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ por reacción de isomerización del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$. La diversidad en reactividad del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ nos llevó a obtener el derivado imido a partir de la ftalimida, presentado como Capítulo 4.

En los Capítulos 5, 6, 7 y 8 se presentan otros compuestos derivados del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$. Así el Capítulo 5 muestra la síntesis y el estudio de las propiedades vibracionales y conformacionales alrededor de los enlaces simples $\text{S}-\text{S}$ y $\text{S}-\text{O}$ de los compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$. Los capítulos 6, 7 y 8 presentan la síntesis y el estudio de tres nuevos disulfuros, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SCF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SCN}$, respectivamente.

Las conclusiones a las que se arribó en esta primera parte del trabajo se presentan en el Capítulo 9, donde se presentan las conclusiones comparativas de cada grupo de compuestos derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$.

Para lograr los objetivos propuestos en esta primera parte del trabajo, se emplearon diferentes técnicas de análisis, tanto experimentales como teóricos. En

primer lugar se sintetizaron los compuestos estudiados, ya sea siguiendo métodos reportados en la literatura o modificándolos. Debido a que la mayor parte de los compuestos estudiados corresponden a especies nuevas, se describen detalladamente los métodos de síntesis empleados. Para la determinación estructural experimental se empleó una combinación de técnicas experimentales que permitieron el conocimiento de la estructura molecular en fase sólida a partir de las medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos y sólidos a temperatura ambiente. El estudio estructural teórico se llevó a cabo empleando métodos *ab initio* y derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (métodos DFT por sus siglas en inglés Density Functional Theory), a través del estudio de la hipersuperficie de energía potencial de la molécula en cuestión. Una de las técnicas ricas en información acerca de la presencia de diferentes conformaciones es la espectroscopia vibracional. Así, se estudiaron las propiedades vibracionales de las moléculas mediante las espectroscopias infrarroja y Raman de transformada de Fourier. Este estudio se complementó con información derivada de la química cuántica.

La aplicación de las distintas técnicas descritas a los compuestos estudiados permitió la obtención de diferentes resultados. Entre los más relevantes pueden mencionarse la determinación experimental de los parámetros geométricos estructurales en fase sólida, los números de ondas de los modos normales de vibración (tanto para el confórmero mayoritario como para el menos estable cuando correspondiese) y otras características menos sistematizadas como desplazamientos químicos de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectros UV-Visibles, entre otros.

La segunda parte de este trabajo de tesis doctoral abarca una introducción general sobre las propiedades de los grupos isocianato ($-NCO$) e isotiocianato ($-NCS$) apuntando hacia sus reacciones de adición^[9] y las propiedades de los mismos hacia la formación de complejos, presentado en el Capítulo 10.

El Capítulo 11 abarca los resultados y la discusión de la síntesis y caracterización de ligandos y complejos. Y el Capítulo 12 engloba las conclusiones a las cuales se llegó en esta segunda parte del trabajo de tesis doctoral.

El Capítulo 13 muestra las conclusiones generales del presente trabajo.

En el Capítulo 14, se explican resumidamente las técnicas experimentales empleadas y los equipos utilizados. Los detalles y condiciones experimentales particulares se describen en el estudio de cada uno de los compuestos presentados anteriormente.

A fin de facilitar la lectura de este trabajo de tesis, las referencias bibliográficas consultadas se listan al final de cada capítulo. En pocos casos, esta elección metodológica conlleva a la presencia de una misma referencia con distinta numeración en diferentes Capítulos.

Asimismo, se han diseñado una serie de Apéndices (Capítulo 15) que complementan la información y elementos de análisis de algunos Capítulos.

Finalmente, algunos de los resultados más relevantes derivados de este trabajo de tesis doctoral han dado origen a una serie de publicaciones en revistas científicas, las cuales se listan con las referencias completas de estos trabajos.

REFERENCIAS

- [1] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [2] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [3] A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.
- [4] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [5] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2379-2395.
- [6] A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *3*, 383-395.
- [7] S. E. Ulic, A. Kosma, C. Leibold, C. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3739 - 3744.
- [8] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, A. Hermann, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5699-5705.
- [9] A. K. Mukerjee, R. Ashare, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1-24.
- [10] S. V. Kulkarni, Bayer, United States, **2000**.

- [11] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, Bayer Corporation, United States, **2000**.
- [12] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2075-2086.
- [13] M. Nagano, J. Tobitsuka, T. Matsui, K. Oyamada, *Chem. Pharmaceut. Bull.* **1972**, *20*, 2618-2625.

PARTE I

***“Síntesis y estudios vibroconformacionales de compuestos derivados del
CH₃OC(O)SCI”***

*Un espíritu cultivado es aquel para el que se
han abierto las fuentes del conocimiento y al
que se ha enseñado a ejercitar sus
facultades.*

--- John Stuart Mill

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos sulfenilcarbonílicos son aquellos que poseen en su estructura central el grupo $-C(O)S-$. Entre los derivados sulfenilcarbonílicos del tipo inorgánicos, a lo largo de la segunda mitad del siglo pasado, los cloruros de carbonilsulfenilo, compuestos de fórmula general $XC(O)SCl$, fueron objeto de una considerable atención que abarcó la síntesis de varios derivados, el estudio de propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas y la búsqueda de posibles aplicaciones en la industria química y farmacéutica.^[1-3]

A partir del año 1980, en el laboratorio de química inorgánica de La Plata, se estudiaron con profundidad las propiedades espectroscópicas de dos miembros de esta familia de compuestos, $ClC(O)SCl$ y el derivado fluorado, $FC(O)SCl$.^[4]

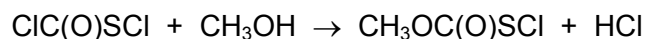
Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, es bien conocido que moléculas de fórmula general $XC(O)SY$, pueden presentar dos conformeros estables alrededor del enlace $C-S$, siendo ambas formas planas, caracterizadas por valores de ángulos diedro $\delta(C(O)-SY) = 0^\circ$ y $\delta(C(O)-SY) = 180^\circ$, llamadas *syn* y *anti*, respectivamente.^[5-8]

En lo que sigue se delinearán las estrategias generales de síntesis y reactividad para compuestos del tipo $XC(O)SCl$ y los factores que influyen en las propiedades estructurales y conformacionales de compuestos sulfenilcarbonílicos covalentes.

1.2 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS $XC(O)SCl$

El compuesto de partida utilizado para la síntesis de cloruros de carbonilsulfenilos es generalmente el $Cl-C(O)S-Cl$, esta molécula es bifuncional, con dos centros electrofílicos (los átomos de azufre y carbono). Por reacciones con nucleófilos fuertes del tipo XH puede sufrir sustituciones en el átomo de carbono carbonílico, generando de este modo los correspondientes derivados $XC(O)SCl$.^[9, 10]

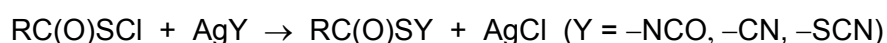
Es así que la síntesis del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ involucra el ataque nucleofílico del metanol, CH_3OH , sobre el átomo de carbono del ClC(O)SCI . El proceso de síntesis puede representarse por la siguiente reacción:^[11]



El $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ al igual que su par tiocarbonílico $\text{CH}_3\text{OC(S)SCI}$ es un compuesto muy utilizado para síntesis química,^[11] mostrando al cloruro de metoxycarbonilsulfenilo como un reactivo muy versátil para sustituciones nucleofílicas con alcoholes (ROH), tioles (RSH) y aminas secundarias (R_2NH).^[11] Este mismo tipo de reacciones fueron reportados para el compuesto análogo, el $\text{CH}_3\text{OC(S)SCI}$.^[11]

La reactividad del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ también apunta a las sustituciones electrofílicas, es así que este compuesto fue usado en sulfenilaciones regioselectivas α -metoxycarbonílicas de una variedad de aldehídos y cetonas, generando de este modo intermediarios versátiles para la obtención de heterociclos que derivan en tiazolonas y tioles del 3-indol.^[2] Además este compuesto ha sido generalmente usado como agente protector de tioles.^[12] Contrariamente a lo anterior, el compuesto ha sido también usado en la desprotección de grupos funcionales análogos de la cisteína^[13] y en la síntesis de disulfuros terciarios no-simétricos envolviendo penicil-amina^[14]

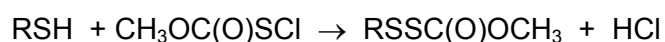
Desde el punto de vista de la síntesis química, se conoce que una ruta sintética promisoría para la preparación de derivados pseudohalogenados de compuestos sulfenilcarbonílicos consiste en una reacción de sustitución (metátesis) del tipo:^[15]



Para el caso particular en que $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}-$ los compuestos pseudohalogenados obtenidos por este tipo de reacciones resultan ser precursores óptimos para posteriores reacciones de adición tendientes a la obtención de compuestos derivados carbamatos y tiocarbamatos.

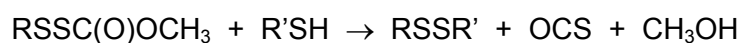
Como se mencionó anteriormente el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ es un compuesto muy versátil para formar disulfuros en presencia de tioles.^[16] Este compuesto a su vez fue usado con marcación isotópica, $^{13}\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$, para verificar la presencia y ubicación de enlaces disulfuro en proteínas reducidas presentes en la clara de

huevo.^[17, 18] En la reacción con tioles, el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ conduce a la formación de un enlace disulfuro del tipo RS-SC(O)OCH_3 (tiocarbonato sulfenílico):



Obteniéndose de este tipo de reacciones disulfuros asimétricamente sustituidos, donde R puede ser un grupo orgánico de diversa complejidad.

Estudios previos reportaron que el grupo $-\text{SSC(O)}-$ es estable para una amplia gama de grupos R.^[19-21] Mas aún, es remarcable que este tipo de compuestos reacciona a temperatura ambiente con tioles; R'SH , de una manera cuantitativa y limpia para generar disulfuros asimétricos de acuerdo con la siguiente reacción:^[22]



Este esquema de reacción es ampliamente utilizado para la síntesis de disulfuros asimétricos de interés biológico.^[23-25] También se reportó la formación de puentes trisulfuros en polipéptidos como la oxitocina mediante tratamientos químicos en solución y en fase sólida utilizando $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ como reactivo principal.^[26] Adicionalmente como fue reportado por Barany,^[27] la sustancia muestra poseer una gran versatilidad para la síntesis de polisulfanos de fórmula general $(\text{CH}_3\text{OC(O)})_2\text{S}_n$ ($n = 1 - 9$).

Un vasto número de péptidos con puentes disulfuro son de actual y potencial interés como drogas terapéuticas.^[28, 29] La formación de enlaces disulfuro en péptidos sintéticos es una de las transformaciones más desafiantes en la química de los péptidos.^[30]

El interés en el estudio de compuestos disulfuro ($-\text{S-S}-$) y ésteres sulfénicos ($-\text{S-O}-$) radica principalmente en un estudio comparativo de las propiedades conformacionales alrededor de los enlaces antes mencionados. El grupo de trabajo ha realizado un estudio sistemático de compuestos disulfuro^[19-21, 31, 32] y al presente un par de ésteres sulfénicos han sido estudiados,^[10, 33, 34] los cuales presentan propiedades químicas interesantes. El estudio de este tipo de moléculas tienen una relevancia intrínseca ya que están relacionadas con una importante molécula biológica como lo es la Coenzima A.^[35, 36]

Como se mencionó en párrafos anteriores, la reactividad de los cloruros de alquil carbonilsulfenilos, abarca también la síntesis de compuestos con uniones S–N.^[11, 37] En la literatura no se han encontrado reportes de estudios estructurales y conformacionales de este tipo de compuestos, los cuales son usados como intermediarios en la síntesis de un tipo de antibióticos llamados β -lactam y monobactams,^[38] los cuales han generado considerable interés en la síntesis de este tipo de compuestos.

Las moléculas sintetizadas en la primera parte de este trabajo son las que se muestran en la Figura 1.1. La síntesis y el estudio de las moléculas, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ han sido realizados por primera vez durante el desarrollo del presente trabajo.

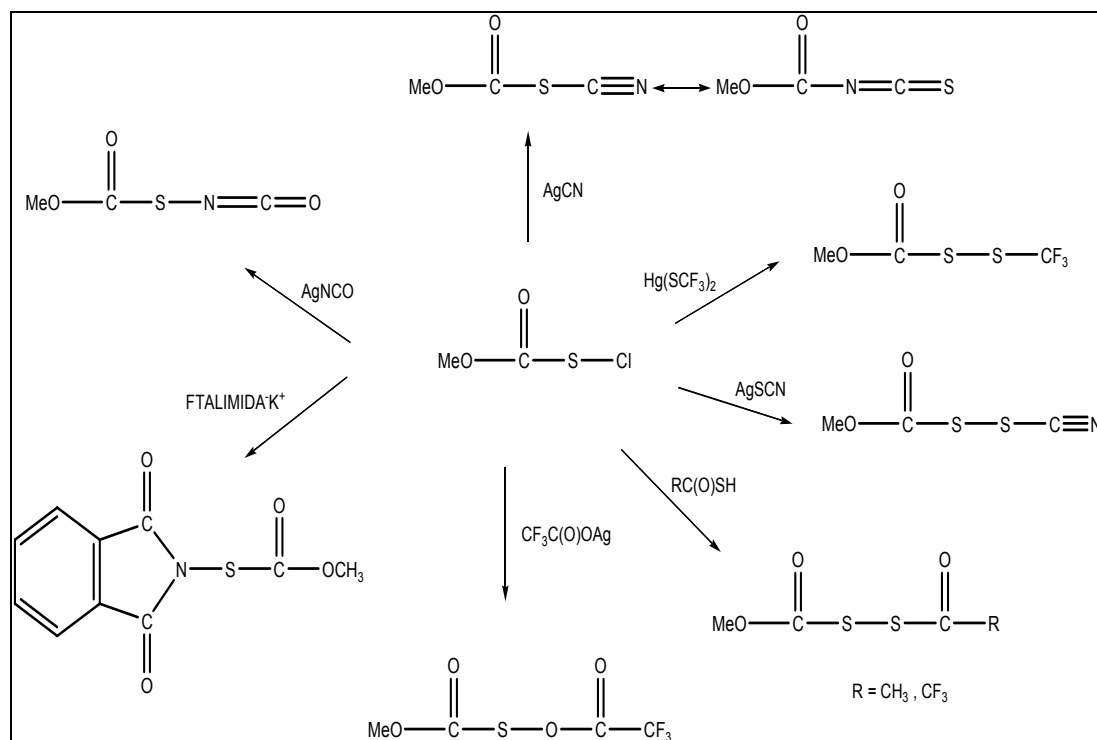


Figura 1.1 Reacciones del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ realizadas en este trabajo

Con el fin de racionalizar las propiedades que presentan los compuestos sintetizados en este trabajo de tesis doctoral, se realizó el estudio exhaustivo de sus propiedades conformacionales, estructurales y vibracionales.

En lo que sigue se presentan los antecedentes referidos al tema estructural de compuestos sulfenilcarbonílicos.

1.3 ESTUDIO CONFORMACIONAL

En nuestro grupo de investigación se han estudiado las propiedades estructurales y conformacionales, conjuntamente con las propiedades vibracionales de moléculas pertenecientes a varias familias químicas de compuestos. Dichos estudios han sido documentados en varias tesis doctorales, entre las cuales podemos señalar, de acuerdo con la familia de moléculas estudiadas, aquellas que sistematizan estudios concernientes al grupo $-C(O)S-$ y $-S-S-$,^[4] $-N=S=O$ ^[39], $-N=S-X$ ^[40] y $-C(X)S-$ ($X = S, O$).^[41] Las herramientas utilizadas en el desarrollo de estos trabajos incluyeron una amplia gama de técnicas experimentales y de estudios teóricos.

1.3.1 Preferencia conformacional de compuestos $XC(O)SY$

Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, esta documentado que moléculas del tipo $XC(O)SY$, $X = F, Cl, CH_3O, CF_3$ e $Y = H, CH_3, Cl, CF_3$,^[5, 42] $CF_3C(O)SY$, $Y = H, CH_3, Cl$,^[8] $XC(O)SCF_3$, $X = Cl, F$.^[43] pueden presentar dos conformaciones estables alrededor del grupo $-C(O)SY$, siendo ambas formas planas, caracterizadas por valores de ángulos diedro $\delta(C(O)-SY) = 0^\circ$ y $\delta(C(O)-SY) = 180^\circ$, llamadas *syn* y *anti*, respectivamente. Siendo la conformación *syn* la que predomina ampliamente, observándose una notable contribución de la forma *anti* (28 %) para el $CH_3OC(O)SCI$ ^[42] y cercana a un 10 % para el $FC(O)SCI$ y $FC(O)SCF_3$. En la Figura 1.2 se muestra una representación esquemática de ambas formas.

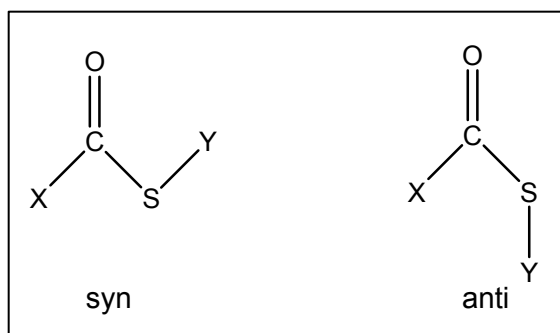


Figura 1.2 Representación esquemática de las formas *syn* y *anti* para especies $XC(O)SY$.

Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para compuestos del tipo $CH_3OC(O)SX$, se conoce que la orientación *syn* alrededor del ángulo diedro $\delta(CO-C(O))$ es la preferida.^[44-47]

Para el caso particular del $CH_3OC(O)SCI$ fueron reportados estudios experimentales y teóricos de sus propiedades estructurales y conformacionales en fase gaseosa y sólida por difracción de electrones y difracción de rayos X a bajas

temperaturas.^[42] Los métodos experimentales y teóricos resultaron en una estructura planar del esqueleto C–O–C(O)–S–Cl. La técnica de difracción de electrones a temperatura ambiente determinó una mezcla de los conformeros *syn* 72(8)% y *anti* 28(8)% (*syn/anti* del enlace S–Cl respecto al enlace C=O) y conformación exclusiva *syn* del enlace O–CH₃ con respecto al enlace C=O.

1.3.2 Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SYY' (Y = S, O)

En este trabajo de tesis doctoral se realizó el estudio de las propiedades conformacionales, estructurales y vibracionales de algunos disulfuros de acilo y un éster sulfénico derivados del CH₃OC(O)SCI, para los cuales no se ha encontrado en la literatura estudios reportados anteriormente.

Un parámetro estructural de interés en estos compuestos es el ángulo de torsión alrededor de los enlaces simples S–O, S–S y O–O.

El análisis estructural de ésteres sulfénicos (RSOR'), permite relacionar a estos compuestos con los análogos peróxidos (ROOR') o con compuestos disulfuro (RSSR') de cadena lineal. Un estudio teórico de Gregory y Jenks^[48] mostró que la energía de disociación del enlace S–O (64 kcal mol⁻¹ para el CH₃SOCH₃) es más cercana a la del enlace S–S en disulfuros (72 kcal mol⁻¹ para el CH₃SSCH₃, valor experimental) que a la del enlace O–O en peróxidos (37 kcal mol⁻¹ para el CH₃OOCH₃, valor experimental). Esto puede ser racionalizado asumiendo que la energía de repulsión inherente de los pares libres del S–O será mayor que la del S–S y menor que la del O–O, conduciendo a una energía de disociación de enlace intermedia. Sin embargo teniendo en cuenta la diferencia en electronegatividad entre el azufre y el oxígeno, se espera que incremente la fuerza del enlace en el orden inverso.

A pesar de encontrarse trabajos reportados referente a la termodinámica y fotoquímica de ésteres sulfénicos^[48-50] hay muy pocos estudios experimentales relacionados con las propiedades estructurales en fase gaseosa de ésteres sulfénicos. Así, la estructura del CH₃SOH ha sido estudiada por espectroscopia de microondas y la del (CH₃O)₂S por difracción de electrones en fase gaseosa, reportando valores de ángulos diedro $\phi(\text{C-S-O-H}) = 93.9(1)^\circ$ ^[51] y $\phi(\text{O-S-O-C}) = 84(3)^\circ$,^[52] respectivamente. Recientemente dentro de nuestro grupo de trabajo, la Dra. S. Ulic y colaboradores reportaron estudios conformacionales, estructurales y

vibracionales en fase gaseosa para algunos ésteres sulfénicos, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{S}-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ ^[34] y $\text{CF}_3\text{S}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$).^[33] Así, se ha reportado para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ una única conformación *gauche* alrededor del diedro, $[\phi(\text{CS}-\text{OC}) = 75^\circ]$.^[34] Sin embargo, estudios experimentales reportados para los ésteres sulfénicos $\text{CF}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, presentan dos conformaciones alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{OC})$, una *gauche* y otra *anti*.

En fase gaseosa, las estructuras geométricas de disulfuros acíclicos son caracterizados por ángulos de torsión $\phi(\text{X}-\text{S}-\text{S}-\text{X})$ cercanos a 90° .^[53-56] Así por ejemplo para la especie disulfuro más simple HSSH se ha reportado un valor de ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro de $90,76(6)^\circ$.^[57] Existen, no obstante, algunas excepciones de disulfuros sustituidos con grupos voluminosos, los cuales tienen ángulos de torsión considerablemente mayores a 90° .^[58] En el caso de los peróxidos, los valores de ángulo diedro, $\phi(\text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{X})$ muestran mayores variaciones. Por ejemplo para el peróxido más conocido, el HOOH el valor del ángulo diedro antes mencionado es $120(5)^\circ$,^[58] siendo aún mayor para otros peróxidos estudiados, así para el $(\text{CF}_3)_2\text{O}_2$ es $123(4)^\circ$,^[59] $(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$, $135(5)^\circ$ ^[60] y para el *t*- Bu_2O_2 es $166(3)^\circ$.^[61] Sorpresivamente datos reportados muestran valores de este ángulo de torsión, $\phi(\text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{X})$ menores a 90° , por ejemplo para el F_2O_2 , $88.1(4)^\circ$; Cl_2O_2 , $81.03(1)^\circ$ al igual que para los peróxidos sp^2 sustituidos, tal es el caso de los peróxidos $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, $83.5(14)^\circ$ ^[62] y para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CF}_3$, $86.5(32)^\circ$.^[63]

Son menos comunes los estudios estructurales de disulfuros asimétricamente sustituidos del tipo XSSY. Recientemente han sido reportados estudios en fase gaseosa para los disulfuros asimétricos, $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$,^[21] $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ ^[64] y $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ ^[19] con valores de ángulos diedro de $[\phi(\text{CS}-\text{SC})] = 95.0(27)^\circ$, $83.5(15)^\circ$ y $77.7(21)^\circ$, respectivamente.

Para el caso de disulfuros del tipo $-\text{SSC}(\text{O})-$, donde un grupo carbonilo está directamente unido al enlace disulfuro, se encuentra que, al igual que en el caso de compuestos sulfenilcarbonílicos, puede existir un equilibrio conformacional, dependiendo de la orientación relativa del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ y el enlace simple $\text{S}-\text{S}$. La orientación *synperiplanar* con ángulo diedro $[\phi(\text{SS}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ]$ es la forma que prevalece para estas especies. Ejemplos de este tipo de comportamiento lo presentan las moléculas previamente reportadas $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{F}$,^[32] $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$,^[64] $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ ^[21] y $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$.^[19] Así, las propiedades conformacionales de los disulfuros sustituidos ($-\text{C}(\text{O})\text{SS}-$) parecen ser los mismos a los observados para los

compuestos sulfenilcarbonílicos del tipo XC(O)SY , para los cuales la preferencia por el conformero *syn* [$\phi(\text{C(O)-SY}) = 0^\circ$] ha sido establecida.^[6, 7, 42, 65]

Una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales es la llamada “transferibilidad conformacional”, quiere decir, propiedad mediante la cual grupos similares adoptan igual conformación cuando están presentes en diferentes moléculas. Un claro ejemplo de esta transferibilidad de las propiedades conformacionales entre compuestos carbonilsulfenilicos y disulfuros es el FC(O)SSC(O)CF_3 .^[19]

1.3.3 Racionalización de la preferencia conformacional

En la actualidad existe un conjunto de modelos que permite predecir estructuras moleculares de compuestos covalentes, tales como geometrías, longitudes y ángulos de enlace, etc. con cierto éxito.^[66] El más representativo de este tipo de modelos debido a su sencillez y poder explicativo es el denominado modelo de Repulsión de Pares Electrónicos de Capas de Valencia (modelo VSEPR por sus siglas en inglés “Valence Shell Electron Pair Repulsion”).^[67] Este modelo asume que la geometría molecular corresponde a una disposición atómica tal que minimiza las repulsiones electrostáticas entre pares libres de electrones y enlaces. Similarmente, a partir de la estructura de Lewis de la molécula y de la aplicación de unas pocas reglas concernientes a la hibridación del átomo central, el modelo conocido como “Enlace de Valencia” permite predecir geometrías moleculares con bastante éxito.

Sin embargo, no existe un modelo que permita predecir la conformación u orientación relativa que adoptarán dos fragmentos alrededor de un enlace simple. Esto es, aunque seamos capaces de pronosticar ángulos, distancias de enlaces y disposiciones geométricas puntuales alrededor del átomo central de una molécula dada, la estructura tridimensional de la misma, y por tanto las propiedades tales como la simetría molecular, el momento dipolar y la reactividad química, no pueden predecirse mediante la aplicación de modelos sencillos.

Por tanto, para el conocimiento de las propiedades conformacionales se requiere la realización de estudios experimentales mediante la utilización de técnicas acordes a la problemática particular. En años recientes, la mecánica cuántica ha aportado nuevas herramientas que pueden aplicarse con éxito en esta área. Así la mecánica cuántica ofrece una descripción cualitativa y cuantitativa del fenómeno

hiperconjugativo a partir del método de cálculo de población electrónica molecular conocido como orbitales naturales de enlace (NBO).

Para el caso particular de compuestos cloruro de sulfenilcarbonilos, del tipo XC(O)SCl , estudios experimentales para la serie XC(O)SCl con $\text{X} = \text{F}$,^[5, 68, 69] Cl ,^[6, 70, 71] CF_3 ^[8, 72] y CH_3O ^[42] demostraron que efectivamente las formas *syn* y *anti* corresponden a conformaciones estables para la rotación alrededor del enlace C–S, siendo la más estable de ellas la forma *syn*, con $\delta(\text{C(O)–S}) = 0^\circ$. La adopción de ambas estructuras planas está favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π formalmente localizado sobre el

átomo de azufre ($\text{lp}\pi_{\text{S}}$). Este efecto, conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, se debe principalmente al solapamiento de los orbitales $\pi_{\text{C=O}}$ y $\text{lp}\pi_{\text{S}}$, de igual simetría.^[42, 73] Por otro lado, existe un segundo par de electrones libres formalmente localizados en

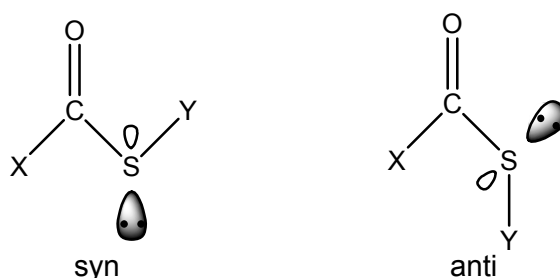
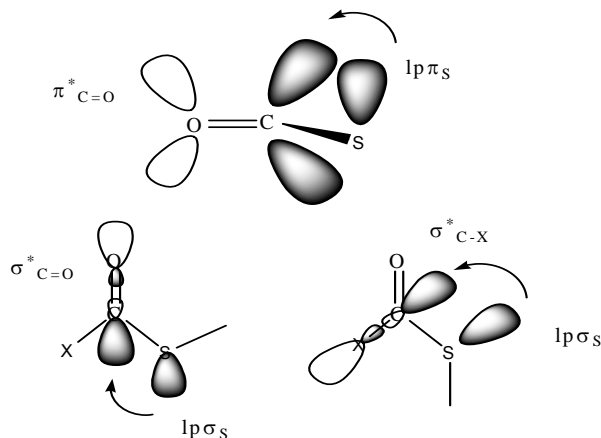


Figura 1.3 Orientación relativa del orbital ($\text{lp}\sigma_{\text{S}}$) del azufre para los conformeros *syn* y *anti* de compuestos carbonilsulfenílicos, XC(O)SY .

el átomo de azufre. El orbital no enlazante correspondiente tiene simetría sigma, σ ($\text{lp}\sigma_{\text{S}}$) y adopta diferentes orientaciones relativas, según la conformación adoptada alrededor del enlace C–S sea *syn* o *anti*. En la Figura 1.3 se muestra una representación esquemática de la orientación espacial del orbital no enlazante del átomo de azufre ($\text{lp}\sigma_{\text{S}}$) ubicado en el plano del grupo $-\text{C(O)S}-$ de una molécula sulfenilcarbonílica.

En estos sistemas, la influencia del grupo X enlazado al carbono carbonílico en la serie de sustancias del tipo XC(O)SCl se analiza a partir de cálculos teóricos de análisis poblacional, mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO). En la literatura podemos encontrar el análisis de algunas moléculas de la serie: FC(O)SCl ,^[5, 74] ClC(O)SCl , BrC(O)SCl , $\text{CF}_3\text{C(O)SCl}$ ^[75] y $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$.^[42] Las interacciones del tipo donante \rightarrow aceptor investigadas fueron aquellas en las que los donantes electrónicos son los orbitales conteniendo electrones del tipo pares libres localizados en el átomo de azufre, $\text{lp}\sigma_{\text{S}}$ y $\text{lp}\pi_{\text{S}}$ del grupo carbonilsulfenilo.

En particular, las interacciones responsables del efecto hiperconjugativo¹ involucran al orbital no enlazante del átomo de azufre que se encuentra en el plano de simetría molecular y a los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-X} que actúan como aceptores de electrones para las conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente. Además, se tiene en cuenta el efecto de la resonancia electrónica a través de la evaluación de interacciones $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Una representación esquemática de estas interacciones presentes en un fragmento $XC(O)S-$ se muestran representadas



esquemáticamente en la Figura 1.4.

Como se desprende de la discusión anterior, el grupo X unido al carbono carbonílico influye directamente en las propiedades conformacionales de la especie, principalmente a través de la interacción anomérica.²

Figura 1.4 Representación esquemática de interacciones donante \rightarrow aceptor para un sistema $XC(O)S-$. Arriba: vista a partir del plano molecular de la interacción resonante $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Abajo: interacciones anoméricas para $lp\sigma_S$. Izquierda: el orbital aceptor es $\sigma^*_{C=O}$ (conformación *syn*). Derecha: el orbital aceptor corresponde al orbital vacante σ^*_{C-X} (conformación *anti*).

¹ Consiste en la rehibridación originada por la interacción entre orbitales llenos y vacíos, mediante la transferencia parcial de electrones desde un orbital doblemente ocupado (o mejor aún, “casi doblemente ocupado”) hacia un orbital vacante (o mejor aún “casi vacante”). [76] F. Weinhold, *Nature* **2001**, *411*, 539-541. [77] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J.Chem.Phys.* **1985**, *83*, 735-746.

² Efecto anomérico generalizado: Se define como la preferencia de la orientación *synclinal* (*gauche*) sobre la orientación *antiperiplanar* (*anti*) en segmentos del tipo $R-X-A-Y$, donde A es un elemento de electronegatividad intermedia (por ejemplo C, P, S); Y denota un átomo más electronegativo que A (por ejemplo O, N, o halógeno); X es un átomo que no posee pares libres y R designa a un átomo de hidrógeno, o un carbono de resto carbonado.[78] M. C. Krol, C. J. M. Huige, C. Altona, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 765. El efecto anomérico generalizado puede tener una gran influencia en las propiedades conformacionales,[79]A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Vol. 15, Springer-Verlag, Berlin, **1983**. Este efecto contribuye a la preferencia de la conformación *syn* de compuestos que contienen grupos $-C(O)S-$.[80] J. R. Larson, N. D. Epitotis, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5713-5716.

1.4 REFERENCIAS

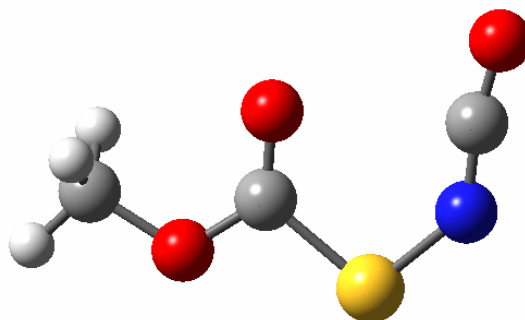
- [1] A. L. Schroll, S. J. Eastep, G. Barany, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1475-1479.
- [2] Y. Sanemitsu, S. Kawamura, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1053-1056.
- [3] G. Barany, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7363-7365.
- [4] C. O. Della Védova, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1983**.
- [5] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4238-4241.
- [6] Q. Shen, R. Krisak, K. Hagen, *J. Mol. Struct.* **1995**, *346*, 13-19.
- [7] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, H. Oberhammer, S. Parson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12623-12631.
- [8] K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6152-6157.
- [9] E. O. John, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *36*, 429-438.
- [10] A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *3*, 383-395.
- [11] G. Zumach, E. Kühle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 54-63.
- [12] T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, New York, **1981**.
- [13] H. Yang, X. C. Sheng, E. M. Harrington, K. Ackermann, A. M. Garcia, M. D. Lewis, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 242-251.
- [14] L. Field, R. Ravichandran, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2624-2629.
- [15] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2718-2727.
- [16] B. Kamber, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1370-1381.
- [17] I. J. Galpin, D. A. Hoyland, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 901-905.
- [18] I. J. Galpin, D. A. Hoyland, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 895-900.
- [19] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [20] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2379-2395.
- [21] A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.
- [22] S. J. Brois, J. F. Pilot, H. W. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7629-7631.
- [23] N. E. Heimer, L. Field, R. A. Neal, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1374-1377.
- [24] G. Barany, A. L. Schroll, A. W. Mott, D. A. Halsrud, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4750-4761.
- [25] K. Nokihara, H. Berndt, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4893-1895.

- [26] L. Chen, I. Zouliková, I. Slaninová, G. Barany, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 864-876.
- [27] G. Barany, A. W. Mott, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1043-1051.
- [28] L. Andersen, L. Blomberg, M. Flegel, L. Lepsa, B. Nilsson, M. Verlander, *Biopolymers* **2000**, *55*, 227-250.
- [29] M. Verlander, *Chim. Oggi-Chem. Today* **2002**, *20*, 62-66.
- [30] K. Darlak, D. Wiegandt Long, A. Czerwinski, M. Darlak, F. Valenzuela, A. F. Spatola, G. Barany, *J. Peptide Res.* **2004**, *63*, 303-312.
- [31] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [32] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [33] S. E. Ulic, A. Kosma, C. Leibold, C. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3739 - 3744.
- [34] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, A. Hermann, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5699-5705.
- [35] J. D. Gregory, F. Lipmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4017-4019.
- [36] A. W. Baker, G. H. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1923-1928.
- [37] S. R. Woulfe, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3133-3139.
- [38] W. A. Slusarchyk, T. Dejneka, E. M. Gordon, E. R. Weaver, W. H. Koster, *Heretocycles* **1984**, *21*, 191.
- [39] R. M. Romano, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1998**.
- [40] R. M. S. Álvarez, Universidad Nacional de Tucumán (Tucumán), **1997**.
- [41] Y. A. Tobón Correa, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **2008**.
- [42] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [43] K. I. Gobbato, H.-G. Mack, H. Oberhammer, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2173-2177.
- [44] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385-2390.
- [45] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [46] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [47] C. Mueller, W. Schaefer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [48] D. D. Gregory, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3859-3865.
- [49] Y. Guo, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 857-864.

- [50] Y. Guo, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5480-5486.
- [51] R. E. Penn, E. Block, L. K. Revelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3622-3623.
- [52] E. Baumeister, H. Oberhammer, H. Schmidt, R. Steudel, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 633.
- [53] G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *41*, 534-547.
- [54] C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Losking, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 233-245.
- [55] C. J. Marsden, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [56] A. Yokozeke, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 618-625.
- [57] C. J. Marsden, B. J. Smith, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 347-353.
- [58] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1311-1326.
- [59] C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* **1977**, *39*, 253-262.
- [60] B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6146-6149.
- [61] D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.* **1977**, *40*, 65-75.
- [62] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.
- [63] R. Kopitzky, H. Willner, A. Hermann, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2693-2698.
- [64] A. C. Fantoni, C. O. Della Védova, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 240-245.
- [65] C. O. Della Védova, R. M. Romano, H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5395-5398.
- [66] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*, Third Edition ed., Harper & Row, New York, **1983**.
- [67] R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5978-5983.
- [68] C. O. Della Védova, A. Jubert, O. E. Piro, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 90.
- [69] H. M. Badawi, *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 2573-2580.
- [70] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
- [71] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, S. Parson, C. Smith, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 514-519.
- [72] S. E. Ulic, K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1997**, *407*, 171-175.

-
- [73] M. F. Erben, R. Boese, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, H. Willner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 616-622.
- [74] C. O. Della Védova, E. H. Cutín, A. H. Jubert, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *Can. J. Spectrosc.* **1984**, *29*, 130-133.
- [75] M. F. Erben, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **2005**.
- [76] F. Weinhold, *Nature* **2001**, *411*, 539-541.
- [77] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J.Chem.Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [78] M. C. Krol, C. J. M. Huige, C. Altona, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 765.
- [79] A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Vol. 15, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [80] J. R. Larson, N. D. Epiotis, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5713-5716.

CAPÍTULO 2



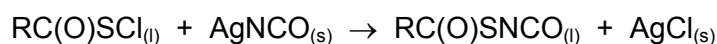
2.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos isocianato, $-N=C=O$ son compuestos de gran interés químico debido a que son precursores en la formación de polímeros de poliuretano, los cuales ofrecen muchas posibilidades para una variedad de aplicaciones tecnológicas.^[1] Las primeras moléculas del tipo RSNCO; con el grupo NCO unido directamente a un átomo de azufre divalente, son conocidas desde 1963, cuando Emeléus y Haas sintetizaron el CF_3SNCO ^[2] y $XC(O)SNCO$ ($X = F, Cl$).^[3]

La estabilidad conformacional de isocianatos simples es difícil de predecir ya que cambia con los diferentes estados de agregación de la sustancia debido al balance diferente de las fuerzas de interacción que operan en cada fase. Por ejemplo, el caso del $CH_3C(O)NCO$,^[4, 5] para el cual el conformero principal es diferente en fase gaseosa y líquida. Además cabe mencionar que la estabilidad conformacional en fase gaseosa de compuestos $XC(O)NCO$ ($X = F$,^[6, 7] Cl ,^[8-11] Br ,^[12] CH_3 ,^[4, 13] y CF_3 ^[14]) dependen del sustituyente en X. A la vez han sido reportadas algunas controversias entre datos experimentales y teóricos de las propiedades conformacionales de algunos compuestos isocianato simples, desafiando de este modo la confiabilidad de los cálculos químico-cuánticos.^[11, 15, 16] Sin embargo es todavía escasa la información acerca de la estructura molecular y propiedades conformacionales de moléculas RSNCO. La estructura molecular en fase gaseosa del $FC(O)SNCO$ ha sido estudiada usando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa.^[17] Para este compuesto fue reportado una estructura ligeramente no plana, con un ángulo de torsión, $\phi(CS-N=C)$ de $17(6)^\circ$ alrededor del enlace simple S-N. Recientemente, Maofa Ge y colaboradores^[18, 19] han reportado estudios por espectroscopia fotoelectrónica de diisocianatos, $S(NCO)_2$ y $OS(NCO)_2$, estos

estudios revelaron una estructura lineal del anión [SNCO]⁻, siendo a su vez el isómero más estable en el estado electrónico fundamental.^[20-22]

Desde el punto de vista de la síntesis química, se conoce que una ruta sintética promisorio para la preparación de derivados pseudohalogenados de compuestos sulfenilcarbonílicos consiste en una reacción de sustitución del tipo:^[23]



Sobre estos lineamientos de estudios previos, en este trabajo de tesis doctoral se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto, el isocianato de metoxicarbonilsulfenilo, CH₃OC(O)SNCO, para el cual los resultados experimentales fueron complementados con resultados de la química teórica.

2.2 METODOLOGÍA

2.2.1 Síntesis

El isocianato de plata y los cloruros de carbonilsulfenilos, XC(O)SCI (X = Cl, F) son precursores ideales para la preparación de especies monoméricas del tipo, XC(O)SNCO (X = Cl, F).^[23]

Como ya se mencionó el CH₃OC(O)SNCO, es una sustancia desconocida hasta el presente. Se realizaron varios intentos para esta reacción, variando condiciones de reacción; como tiempo, temperaturas y cantidades relativas de reactivos.

Utilizando la línea de vacío, se condensó 8 mmol de CH₃OC(O)SCI en un tubo conteniendo 10 mmol de AgNCO seco a -50 °C. Se utilizan cantidades equimolares de ambos reactivos, manteniendo un ligero exceso del reactivo sólido.¹ El tubo se cierra en vacío y se deja llegar lentamente a temperatura ambiente, dejándose reaccionar en esta última condición por 15 min, con agitación mecánica.

La mezcla de reacción así obtenida se separa por destilación trampa a trampa en la misma línea de vacío, con baños a: -30 °C, -60 °C y un tercero a -196

¹ Precaución: el contacto total de ambos reactivos debe ser realizado a -50 °C, si el contacto fuera a temperatura ambiente sucedería una reacción exotérmica violenta.

°C. Se hicieron destilaciones sucesivas hasta obtener el compuesto puro y este condensaba en la trampa a -30 °C.

El curso de la reacción y la pureza final fue seguida por espectroscopia IR y ¹H-RMN. No se encontraron evidencias de formación de especies diméricas o poliméricas como fue reportado para algunos derivados isocianato.^[2, 23, 24]

2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El compuesto en estudio, es un líquido incoloro con el olor característico de los compuestos sulfenilcarbonílicos. En estado líquido o gaseoso, el CH₃OC(O)SNCO es estable por muchas horas a temperatura ambiente. Cuando el compuesto está en estado sólido funde a - 57(2) °C. La presión de vapor es 2,3 mbar a 20 °C.

Asimismo, el análisis espectroscópico de este compuesto fue realizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y por espectroscopia UV-visible. El espectro ¹H-RMN muestra un singlete localizado a 3,48 ppm que corresponde al grupo CH₃O- de la molécula. Además el espectro de ¹³C-RMN muestra un cuarteto a 55,7 ppm [¹J(C,H) = 149,9 Hz] asignado al grupo CH₃ y dos singletes a 131,1 y 170,6 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos NCO y C=O, respectivamente. Estos valores están en congruencia con datos de RMN reportados para moléculas similares.^[25-27]

El espectro UV-Visible del CH₃OC(O)SNCO medido en fase gaseosa muestra dos bandas de absorción a $\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$ ($\sigma_{\max} = 1,34 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) asignado a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los cromóforos C=O y N=C=O.^[12] La segunda absorción menos intensa observada a $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$ ($\sigma_{\max} = 2,26 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) es asignada a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ relativa al cromóforo O-C(O)S- de la molécula en estudio.

2.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL

Muchas conformaciones son posibles para el CH₃OC(O)SNCO, dependiendo de la orientación alrededor de los enlaces simples, O-C, C-S y S-N. La estructura molecular y propiedades conformacionales para especies relacionadas, CH₃OC(O)SCI y FC(O)SNCO han sido estudiadas en fase gaseosa y sólida.^[17, 25] De acuerdo a estos antecedentes, se propone como punto de partida para los cálculos

químico-cuánticos una estructura con una orientación *syn*periplanar de la especie alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–N. Para un estudio detallado de la preferencia conformacional de la molécula, se obtuvieron curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples antes mencionados, utilizando la aproximación de los funcionales de la densidad al nivel B3LYP/6-31G*. Se calculó la energía electrónica de CH₃OC(O)SNCO resultante de optimizar los restantes parámetros geométricos para un ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ dado. La variación de este ángulo se produjo en pasos de 30 grados mientras el resto de ángulos diedros $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ se optimizaron para valores correspondientes a su forma *syn*. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ se muestra en la Figura 2.1. Asimismo en la misma figura se muestra las curvas de energía potencial correspondientes a la variación de los ángulos diedro $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ en pasos de 30 grados, optimizando todos los restantes parámetros geométricos, para valores del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$, $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ cercanos a cero (conformación *syn*).

Como era de esperar, el resto metoxicarbonilo, CH₃OC(O)–, presentó una orientación *syn* del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$, mientras que la forma *anti* es 6 kcal mol⁻¹ superior en energía. De la misma forma, dos estructuras corresponden a mínimos en la curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN})$,

la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y S–N, mientras que la forma *anti* se encuentra 1,9 kcal mol⁻¹ superior en energía. Igualmente, la curva de energía potencial resultante de la rotación del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C})$ posee mínimos para dos formas planas; siendo la forma *syn* cerca de 1,8 kcal mol⁻¹ más estable que el conformero *anti*.

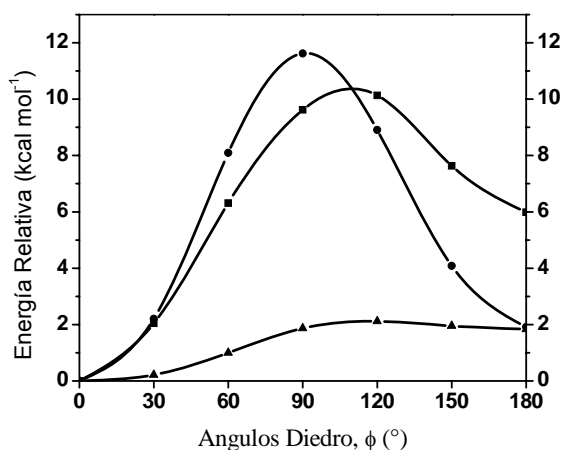


Figura 2.1 Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31G*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–), C–S (–●–) y S–N (–▲–) del CH₃OC(O)SNCO.

A partir de estas curvas se tiene que la molécula CH₃OC(O)SNCO puede presentar, al menos, 4 conformaciones con simetría molecular C_s, que corresponden a la combinación de los mínimos de energía de las 3 curvas (Figura 2.2). Estas conformaciones se denominan; de acuerdo a la orientación relativa de los enlaces O–C, C–S y S–N como: *syn-syn-syn* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = \phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = \phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 0^\circ$], *syn-syn-anti* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = \phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = 0^\circ$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 180^\circ$], *syn-anti-syn* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$, $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = 180^\circ$ y $\phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 0^\circ$] y *syn-anti-anti* [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$, $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SN}) = \phi(\text{CS}-\text{N}=\text{C}) = 180^\circ$].

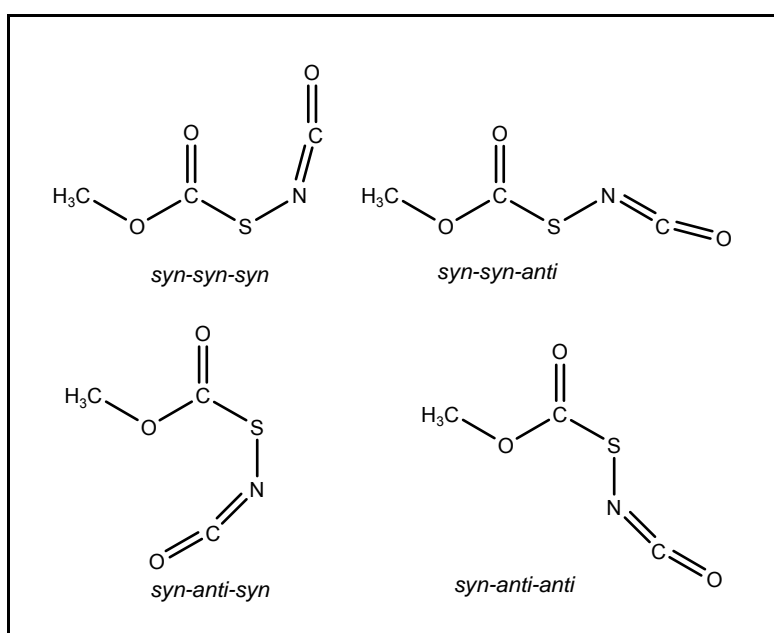


Figura 2.2 Representación esquemática de las posibles conformaciones del CH₃OC(O)SNCO, según los mínimos locales encontrados en las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–N

Además, se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración para cada una de las estructuras anteriores a niveles superiores de aproximaciones teóricas, las cuales incluyeron los métodos HF y B3LYP, con los conjuntos de funciones bases 6-31G*, 6-311++G**. Los valores de energía relativa (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, calculadas con diferentes métodos y niveles de aproximación teórica

Método		s-s-s ^b	s-s-a ^b	s-a-s ^b	s-a-a ^b
HF	6-31G*	0.00	2.15 ^a	1.86	3.01
	6-311++G**	0.00	1.64 ^a	1.61	2.57 ^a
B3LYP	6-31G*	0.00	1.75	1.80	2.68
	6-311++G**	0.00	1.10	1.33	2.02

^a presentan una frecuencia imaginaria, ^b s = *syn* y a = *anti*

Ambos métodos predicen una estructura con orientación *syn* alrededor de los 3 ángulos diedro, como el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$. La segunda conformación más estable es 1,10 kcal mol^{-1} (B3LYP/6-311++G**) superior en energía y corresponde al conformero con orientación *anti* del ángulo diedro, $\phi(\text{CS-N=C})$. Una tercera conformación llamada, *syn-anti-syn* (s-a-s), con una orientación *anti* de los enlaces C=O y S-N resultó ser también un mínimo en la hipersuperficie de potencial, ubicada 1,33 kcal mol^{-1} por encima del mínimo global.

En tanto que el método HF predice que la forma *anti* alrededor del enlace simple S-N corresponde a un estado de transición con una frecuencia de vibración imaginaria. Resultados similares fueron reportados para la molécula FSNCO a estos mismos niveles de aproximación.^[28] A la vez, se espera otro conformero estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, (ver Tabla 2.1) con

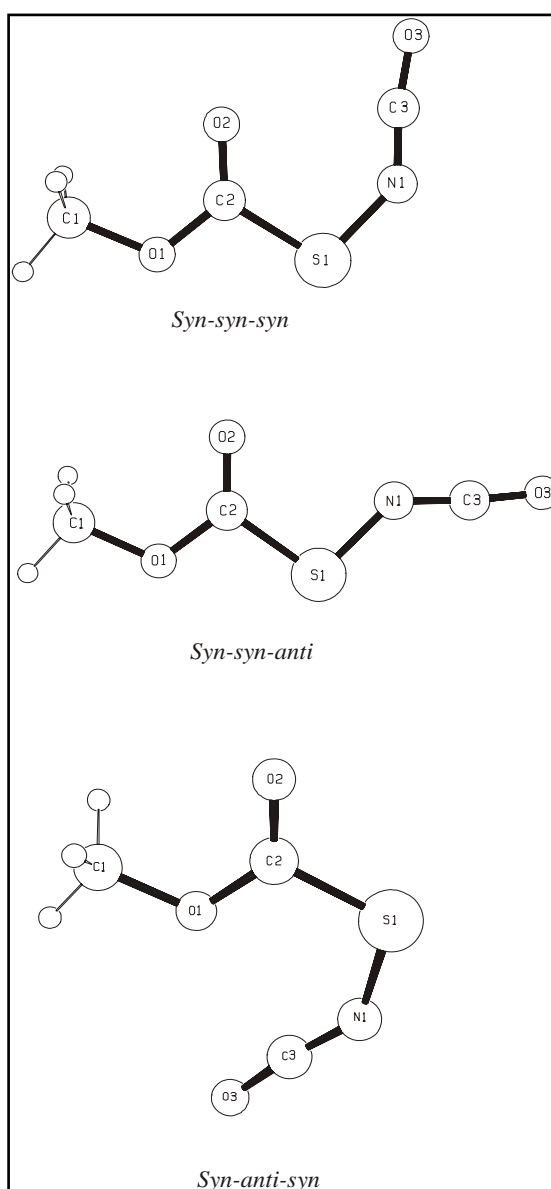


Figura 2.3 Modelos moleculares con numeración atómica para los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$

energía superior a 2 kcal mol⁻¹ con respecto al mínimo y se espera que esta conformación no sea claramente detectada en las condiciones empleadas en nuestros experimentos. Las estructuras optimizadas de las 3 conformaciones más estables se muestran en la Figura 2.3.

2.4.1 Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico

Con el fin de tener una idea cuantificada del aporte de las 3 conformaciones más estables a la estructura final del CH₃OC(O)SNCO, se realizó la determinación del equilibrio conformacional siguiendo la ecuación 15.1, mostrada y ejemplificada para esta molécula en la sección de Apéndices (Capítulo 15).

La determinación del equilibrio conformacional entre dos o más especies se lleva a cabo teniendo en cuenta el análisis termoquímico obtenido por medio del cálculo de frecuencias. Para el CH₃OC(O)SNCO se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *s-s-s*, *s-s-a* y *s-a-s*, ya que según los resultados teóricos las otras conformaciones no contribuirían significativamente al equilibrio conformacional a 25 °C. Para este cálculo se tomaron en cuenta los resultados obtenidos por el método B3LYP. En la Tabla 2.2 se muestra los valores calculados de energía libre de Gibbs (G°, Hartrees) y la energía libre relativa ΔG° (kcal mol⁻¹) utilizados para el cálculo teórico del equilibrio conformacional.

Tabla 2.2 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del CH₃OC(O)SNCO calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

Conformación	G° (Hartree)	ΔG° (kcal mol ⁻¹)
<i>syn-syn-syn</i>	-794,838860	0,00
<i>syn-anti-syn</i>	-794,837520	0,84
<i>syn-syn-anti</i>	-794,837425	0,90

Los valores de G° de la segunda y tercera conformación son inversos a los valores de E° mostrados en la Tabla 2.1. Así teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25 °C el 68,5 % de las moléculas de CH₃OC(O)SNCO presentarán una conformación *s-s-s*, 16,6 % una conformación *s-a-s* y 14,9 % una conformación *s-s-a*.

2.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

A fin de profundizar el estudio conformacional del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, se llevó a cabo un estudio detallado de su espectro vibracional. Se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sustancia en fase gaseosa. Asimismo se obtuvo el espectro Raman en estado líquido, (ver Figura 2.4).

Una asignación tentativa de las bandas observadas fue llevada a cabo por comparación con espectros de moléculas similares, $\text{XC}(\text{O})\text{SNCO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$),^[28] $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCO}$ ^[12] y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$.^[25] Además, se ha calculado la distribución de energía potencial (P.E.D.) bajo la aproximación armónica de cada modo normal vibracional, estos resultados se muestran en la Tabla 2. 3.

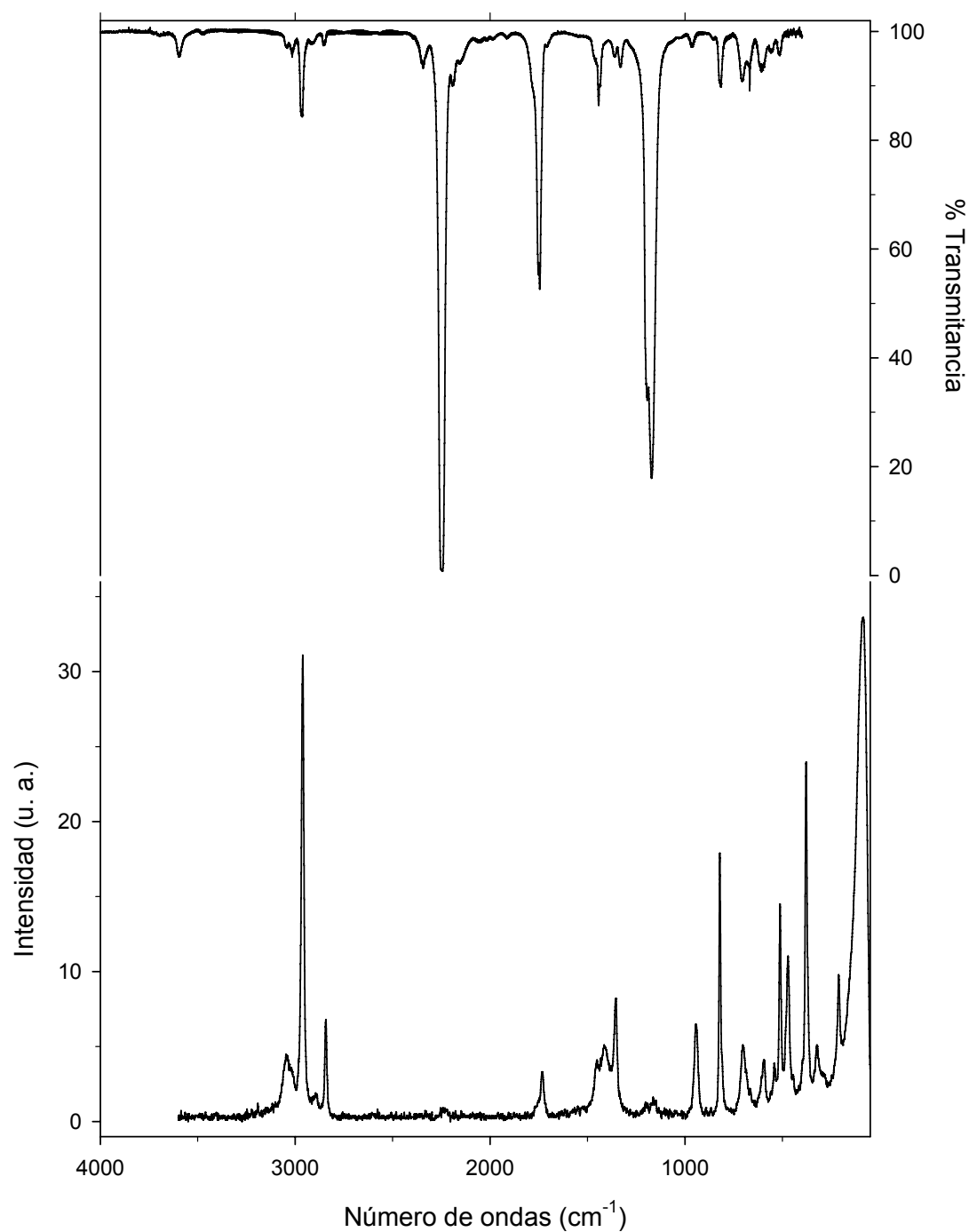


Figura 2.4 Espectros vibracionales del CH₃OC(O)SNCO. Trazo superior: espectro FTIR del gas, medido a una presión de 1.7 mbar, contenido en una celda de 10 cm de longitud (ventanas de Silicio de 0.5 mm de grosor) y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente 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, con 500 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

Tabla 2. 3 Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$

Experimental			Teórico ^c		Asignación/Descripción aproximada (P. E. D.) ^d / Simetría
Modo	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			<i>syn-syn-syn</i>	<i>syn-syn-anti</i>	
	3598				$\nu_3 + \nu_7$
	3044				$\nu_3 + \nu_{12}$
ν_1	3016 vw	3046	3173 (1)	3171 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (98) /A'
ν_2	2857 vw	2842	3060 (2)	3058 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (98) /A'
	2345				$2 \times \nu_9$
ν_3	2248 vs	2243	2333 (100)	2349 (100)	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ (99) /A'
	2191				$\nu_8 + \nu_{11}$
	2158				$\nu_9 + \nu_{11}$
ν_4	1784	1734		1826 (21)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (99) /A'
	1750		1788 (16)		
ν_5	1443 vw	1450	1495 (1)	1496 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (86) + $\rho(\text{CH}_3)$ (11) /A'
ν_6	1368 vw		1468 (1)	1468 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (95) /A'
ν_7	1336 vw	1350	1417 (< 0.1)	1425 (< 0.1)	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ (88) + $\nu(\text{S}-\text{N})$ (13) /A'
ν_8	1195 sh	1193	1212 (19)	1210 (9)	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (22) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (62) /A'
ν_9	1171 vs	1148	1181 (48)	1169 (48)	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (54) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (17) + $\delta(\text{OC}=\text{OS})$ (24) /A'
ν_{10}		940	959 (< 0.1)	961 (< 0.1)	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$ (84) + $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ (22) /A'
ν_{11}	822 w	821	826 (2)	825 (2)	$\nu(\text{C}-\text{S})$ (19) + $\delta(\text{OCO})$ (24) + $\delta(\text{COC})$ (19) /A'
ν_{12}	706 vw	701	677 (4)	673 (1)	$\nu(\text{S}-\text{N})$ (65) + $\delta(\text{OC}=\text{OS})$ (35) /A'
ν_{13}	615 vw	598	598 (2)	616 (2)	$\nu(\text{S}-\text{N})$ (26) + $\delta(\text{NCO})$ (55) /A'
ν_{14}	513 vw	511	506 (1)	499 (< 0.1)	$\nu(\text{C}-\text{S})$ (46) + $\delta(\text{O}=\text{CS})$ (21) + δ_{s} (CSN) (24) /A'
ν_{15}		383	367 (1)	358 (1)	$\nu(\text{C}-\text{S})$ (26) + $\delta(\text{OCS})$ (21) + $\delta(\text{COC})$ (22) /A'
ν_{16}		321	311 (3)	272 (< 0.1)	$\delta_{\text{as}}(\text{COC})$ (28) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (40) + $\delta(\text{SNC})$ (13) + $\delta(\text{OC}=\text{OS})$ (19) /A'
ν_{17}		212	213 (< 0.1)	199 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{COC})$ (26) + $\delta_{\text{s}}(\text{SNC})$ (38) + $\delta(\text{O}=\text{CS})$ (36) /A'
ν_{18}			88 (< 0.1)	80 (< 0.1)	$\delta_{\text{s}}(\text{SNC})$ (69) + $\delta(\text{O}=\text{CS})$ (18) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (15) /A'
ν_{19}	2967 w	2962	3140 (1)	3137 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (100) /A''
ν_{20}	1436 vw	1410	1484 (1)	1484 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (93) + $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (7) /A''
ν_{21}			1167 (< 0.1)	1168 (< 0.1)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (91) + $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (8) /A''
ν_{22}	681 vvw		661 (1)	662 (1)	oop (C=O) (100) /A''
ν_{23}	556 vw	546	558 (2)	557 (2)	oop (NCO) (100) /A''
ν_{24}			145 (< 0.1)	139 (< 0.1)	$\rho_{\text{as}}(\text{OCH}_3)$ (17) + $\tau(\text{COC}=\text{O})$ (40) + $\tau(\text{O}=\text{CSN})$ (43) /A''
ν_{25}			109 (< 0.1)	107 (< 0.1)	$\tau(\text{COC}=\text{O})$ (20) + $\tau(\text{O}=\text{CSN})$ (65) /A''
ν_{26}			101 (< 0.1)	100 (< 0.1)	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (60) + $\tau(\text{O}=\text{CSN})$ (40) /A''
ν_{27}			29 (< 0.1)	24 (< 0.1)	$\tau(\text{SNCO})$ (100) /A''

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b líquido a temperatura ambiente; ^c en paréntesis la intensidad relativa de las bandas; ^d distribución de energía potencial expresada en porcentaje.

En la Tabla 2. 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de ondas para los modos normales de vibración calculados (B3LYP/6-311++G**) para las dos conformaciones más estables del CH₃OC(O)SNCO, *syn-syn-syn* y *syn-syn-anti* y la asignación de bandas propuesta. La simetría de la molécula es Cs para cualquiera de sus posibles formas planares. Así los $3N - 6 = 27$ modos normales de vibración corresponden a la representación irreducible $18A' + 9A''$ (18 modos conservan el plano de simetría y 9 modos no). Todas las vibraciones son infrarrojo y Raman activos.

La banda más intensa observada en el espectro IR en fase gaseosa fue asignada al modo de estiramiento antisimétrico del grupo N=C=O a 2248 cm^{-1} , la cual aparece como una señal muy débil en el espectro Raman. Por otro lado, su correspondiente modo simétrico conduce a una absorción bastante débil en IR a 1336 cm^{-1} , con su contraparte muy intensa en Raman a 1350 cm^{-1} , en concordancia con las características en el espectro vibracional de especies isocianato relacionadas.^[29, 30] El estiramiento C–S puede ser asignado con seguridad a una banda relativamente intensa en Raman a 511 cm^{-1} (513 cm^{-1} en el IR).

La apariencia general del espectro vibracional del CH₃OC(O)SNCO está dominado por la conformación mas estable *syn-syn-syn* de la molécula. En vista del rico comportamiento conformacional obtenido por cálculos químico-cuánticos se ha llevado a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para evaluar la presencia de más de una conformación a temperatura ambiente en fase gaseosa. Los cambios estructurales deberían afectar las constantes de fuerza específicas para cada conformación, haciendo de este modo posible su identificación en el espectro vibracional. Así es bien conocido que el modo normal de vibración $\nu(\text{C=O})$ de compuestos carbonílicos es muy sensible a las propiedades conformacionales.^[25, 31-33] Para isocianatos del tipo XC(O)NCO (X = F, Cl, CH₃O, CH₃CH₂O y CH₃S) fueron observadas 2 bandas en la región de estiramiento carbonílico con contornos rotacionales claramente definidos.^[12] La región de estiramiento carbonílico en el espectro IR del CH₃OC(O)SNCO en fase gaseosa es mostrada en detalle en la Figura 2.5, donde 2 absorciones son evidentes a 1750 y 1784 cm^{-1} . Más aún se observó un contorno rotacional bien definido de una de las bandas, permitiéndonos asignar esta banda a la forma mas estable de la molécula *syn-syn-syn* sin lugar a dudas. En efecto debido a la orientación casi paralela del oscilador del grupo carbonilo con respecto al eje principal de inercia B, se espera una banda del tipo B para el modo normal de vibración $\nu(\text{C=O})$ de la conformación *syn-syn-syn* de la

molécula en estudio, la cual puede ser claramente observada en la Figura 2.5, en la que además se muestra el eje principal de inercia A (los ejes A y B se encuentran en el plano molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano).

No obstante se observa la presencia de otra banda de menor intensidad a 1784 cm^{-1} . Una comparación con los números de ondas calculados permite la asignación de esta banda al modo de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la segunda conformación más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, *syn-syn-anti*. La diferencia del número de ondas calculado (B3LYP/6-311++G**) para este modo vibracional entre las dos conformaciones es -38 cm^{-1} , valor que está en concordancia con el valor experimental observado en el espectro IR en fase gaseosa de -34 cm^{-1} .

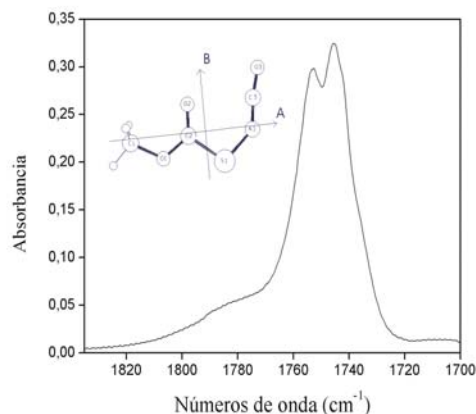


Figura 2.5 Región de estiramiento vibracional del C=O en el espectro IR, medido en fase gaseosa el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ (2 mbar). Se muestra los momentos principales de inercia (A y B) para la forma *syn-syn-syn* de la molécula

2.6 ESTUDIO ESTRUCTURAL

La determinación de la estructura cristalina del compuesto fue realizado por difracción de rayos X a bajas temperaturas. En la literatura no se encontraron reportes de estructuras cristalinas de moléculas conteniendo el resto $-\text{SNCO}$.

Usando la técnica de cristalización in-situ,^[34] un mono cristal apropiado de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ obtenido a 203 K fue medido por la técnica de difracción de rayos X. El isocianato de metoxycarbonilsulfenilo cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, con 6 moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ por la celda unidad, cuyos parámetros son: $a = 8.292(6)$, $b = 9.839(7)\text{ \AA}$, $c = 11.865(8)\text{ \AA}$, $\alpha = 67.290(2)^\circ$, $\beta = 71.5570(10)^\circ$, $\gamma = 83.4850(10)^\circ$. En el Capítulo 15 (Apéndice II) se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado, en el mismo Apéndice se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. La celda

unidad está formada por 3 moléculas de CH₃OC(O)SNCO cristalográficamente no equivalentes, esta unidad trimérica cíclica puede ser vista en la Figura 2.6 en la que sólo la conformación más estable, *syn-syn-syn* es observada en el monocristal a 203 K. En esta unidad trimérica cada molécula interactúa con la otra vía el átomo de oxígeno (sp³) del resto metoxilo, unido al azufre por una distancia de no enlace O...S de 3.287 Å (valor promedio).

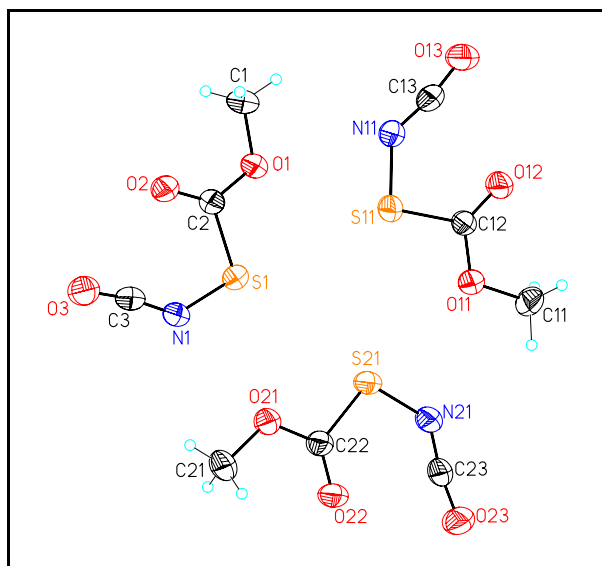


Figura 2.6 Ilustración de las 3 moléculas cristalográficamente no equivalentes de CH₃OC(O)SNCO medido a 203 K

Las capas moleculares que forman el empaquetamiento cristalino de la molécula están formadas por arreglos de unidades triméricas en las que cada molécula interactúa con otras tres a través de interacciones cortas entre el grupo metilo y los átomos de oxígeno de los grupos N=C=O y C=O. De este modo, el empaquetamiento cristalino de la molécula consiste en capas alternadas compuestas por moléculas planares orientadas casi paralelamente al plano cristalográfico *bc* como se muestra en la Figura 2.7.

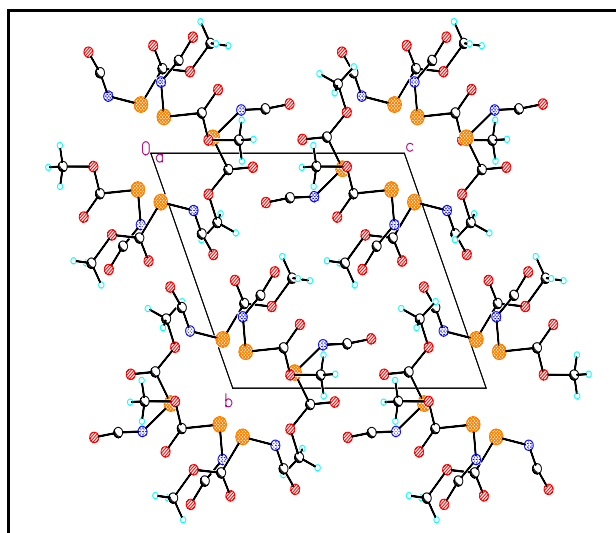


Figura 2.7 Moléculas planares de $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ orientadas casi paralelamente al plano cristalográfico bc

Las interacciones electrostáticas intermoleculares entre los grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ también juegan un rol muy importante en la formación de capas siendo la distancia promedio de no enlace entre los átomos de oxígeno y carbono del grupo NCO igual a 3.119 Å. Las capas que forman el empaquetamiento cristalino de la molécula están separados por dos distancias diferentes, una de las interacciones intermoleculares, $\text{C}=\text{O}\cdots\text{CH}_3$ tiene una distancia de 2.696 Å mientras que la otra interacción $\text{O}=\text{C}\cdots\text{O}=\text{C}=\text{N}$ resulta en una distancia de no enlace de 3.217 Å, cercana a la suma de la distancia de van der Waals para el átomo de oxígeno y carbono (3.22 Å). En la Figura 2.8 se muestra como se alternan estas capas en el cristal de $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$.

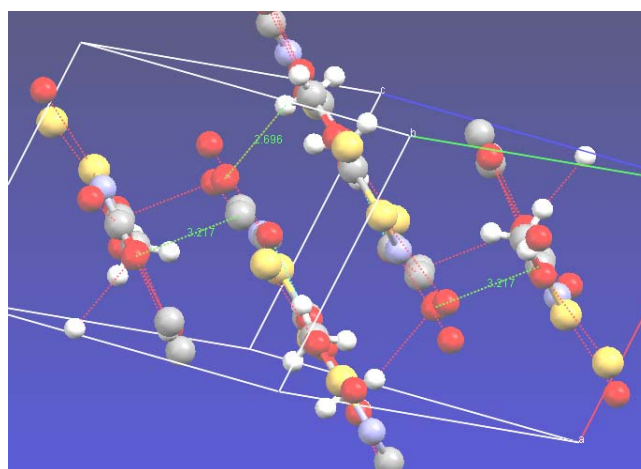


Figura 2.8 Una vista de las capas alternadas que conforman el empaquetamiento cristalino del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$

Los parámetros geométricos derivados del refinamiento de la estructura del CH₃OC(O)SNCO se encuentran en la Tabla 2.4, estos parámetros son comparados con los derivados de difracción de rayos X en fase gaseosa para la molécula FC(O)SNCO.^[17] A pesar de las diferencias en temperatura y técnicas utilizadas en estos estudios, los parámetros geométricos del resto –C(O)SNCO son muy parecidos para ambos compuestos, siendo las principales desviaciones las observadas para los valores de ángulos de enlace del O=C–S y N=C=O. Los parámetros geométricos calculados a los niveles B3LYP/6-311++G** y MP2/6-31G* reproducen satisfactoriamente, en general, las dimensiones moleculares del sólido cristalino.

En este análisis de parámetros geométricos se puso mayor énfasis en el resto isocianato de metoxycarbonilsulfenilo [–C(O)SNCO] el cual exhibe los siguientes parámetros estructurales: las distancias de enlace de los enlaces simples C–S, S–N y N=C son 1.771(2), 1.665(2) y 1.195(3) Å, respectivamente. Los ángulos de enlace del O=C–S, C–S–N y S–N=C son 124.15 (15)°, 100.5 (9)° y 132.50 (15)°, respectivamente.

Tabla 2.4 Parámetros geométricos seleccionados, experimentales y calculados para el conformero más estable del CH₃OC(O)SNCO, *syn-syn-syn* comparado con valores experimentales reportados para el FC(O)SNCO

Parámetros ^a	rayos X ^b	B3LYP	MP2	FC(O)SNCO ^[20]
		6-311++G**	6-31G*	
S–N	1,665 (2)	1,683	1,686	1,669 (3)
S–C2	1,771 (2)	1,803	1,783	1,748 (5)
N=C	1,195 (3)	1,214	1,232	1,208 (8)
O2=C2	1,196 (2)	1,200	1,215	1,187 (5)
C3=O3	1,165 (2)	1,166	1,184	1,167 (5)
C2–S–N	100,5 (9)	101,0	100,4	101,6 (20)
S–N=C	132,50 (15)	136,9	132,9	127,8 (14)
O2=C2–S	124,15 (15)	124,7	125,3	129,5(8)
N=C=O	171,1 (2)	171,2	169,5	165,9 (32)
ϕ(CS–N=C)	- 2,4 (2)	0,0	0,0	17(6)
ϕ(C=O–SN)	1,6 (2)	0,0	0,0	0,0 (no refinado)
ϕ(SN–C=O)	180,00 (10)	180,0	180,0	---

2.7 CONCLUSIONES

La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico-cuánticos permitió estudiar detalladamente las propiedades vibroconformacionales y estructurales del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. De acuerdo al análisis de difracción de rayos X, la estructura planar *syn-syn-syn* está presente en el monocristal del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ a 203 K.

El análisis del espectro vibracional [IR (gas) y Raman (líquido)] del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ coincide con la presencia del conformero *syn-syn-syn* como la forma preferida de la molécula a temperatura ambiente. La contribución de una segunda conformación es evidenciada por el espectro IR gaseoso, donde dos bandas se encuentran claramente definidas en la región de estiramiento carbonílico. La banda débil a 1784 cm^{-1} fue asignada a la segunda conformación más estable, la *syn-syn-anti*.

La existencia de un plano molecular para esta especie puede ser explicada por conjugación del sistema π entre el $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vía los pares libres del átomo de azufre. Sin embargo como fue mencionado para el compuesto análogo, el $\text{FC}(\text{O})\text{SNCO}$,^[17] debería esperarse que esta estructura sea desestabilizada por interacciones estéricas entre los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, que presentan una distancia de contacto interatómico $\text{O}_2\cdots\text{O}_3$ de 2.59 \AA , que es menor comparada con la correspondiente suma de las distancias de van der Waals de 3.22 \AA .^[35] Así esta interacción estérica entre el grupo $\text{C}=\text{O}$ y el grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ en la conformación *syn-syn-syn* del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ debería conducir a un incremento en el ángulo de enlace $\text{C}-\text{S}-\text{N}$ [$100.5(9)^\circ$ (rayos X), 101.0° (B3LYP/6-311++G**)]. Este incremento comienza a ser evidente cuando el valor de este ángulo de enlace es comparado con el valor calculado (B3LYP/6-311++G**) para el conformero *syn-syn-anti* de la molécula para el cual esa repulsión estérica no se da, de hecho el valor es menor ($\text{C}-\text{S}-\text{N} = 97.4^\circ$).

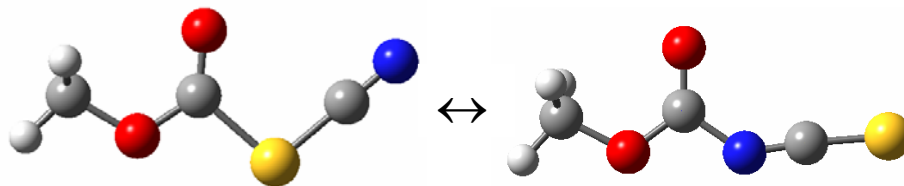
Los resultados teóricos de parámetros geométricos reproducen acertadamente los resultados experimentales provenientes del análisis de difracción de rayos X.

2.8 REFERENCIAS

- [1] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Isocyanates*, First Edition ed., Wiley, London, **1997**.
- [2] H. J. Emeléus, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272–1275.
- [3] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [4] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, J. F. Sullivan, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, 24, 259-273.
- [5] X.-Q. Zeng, L. Yao, M.-F. Ge, D.-X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 92-99.
- [6] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, H. Phan, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 221-232.
- [7] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1993**, 291, 197-209.
- [8] J. F. Sullivan, J. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 51-60.
- [9] J. F. Sullivan, J. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, 11, 459-468.
- [10] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, *J. Raman Spectrosc.* **1990**, 21, 283-290.
- [11] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1989**, 200, 277-288.
- [12] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 307-316.
- [13] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, 359-366.
- [14] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 55-75.
- [15] V. Jonas, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 177, 175-183.
- [16] H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, 258, 197-198.
- [17] K. I. Gobbato, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 266, 527-532.
- [18] W. Wang, M. Ge, L. Yao, X. Zeng, Z. Sun, D. Wang, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1382 – 1387.
- [19] W. Wang, L. Yao, X. Zeng, M. Ge, Z. Sun, D. Wang, Y. Ding, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 234303-234306.
- [20] I. R. Wilson, G. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4515-4517.
- [21] D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11523-11528.
- [22] S. Dua, M. J. Maclean, M. Fitzgerald, A. M. McAnoy, J. H. Bowie, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4930-4936.

- [23] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2718-2727.
- [24] F. Paul, S. Moulin, O. Piechaczyk, P. LeFloch, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7294-7304.
- [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] W. Gombler, *Spectrochim. Acta* **1981**, *37A*, 57-61.
- [27] C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta* **1992**, *48A*, 1179-1185.
- [28] S. E. Ulic, A. Hermann, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 233-242.
- [29] R. M. S. Álvarez, E. H. Cutín, H.-G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1994**, *323*, 29-38.
- [30] W. J. Balfour, S. G. Fougère, D. Klapstein, W. M. Nau, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1627-1631.
- [31] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 787-798.
- [32] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. Boese, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 699-706.
- [33] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [34] R. Boese, M. Nussbaumer, in *Organic Crystal Chem.*, Vol. 7 (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, pp. 20-37.
- [35] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.

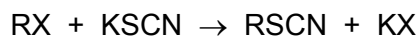
CAPÍTULO 3



3.1 INTRODUCCIÓN

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

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



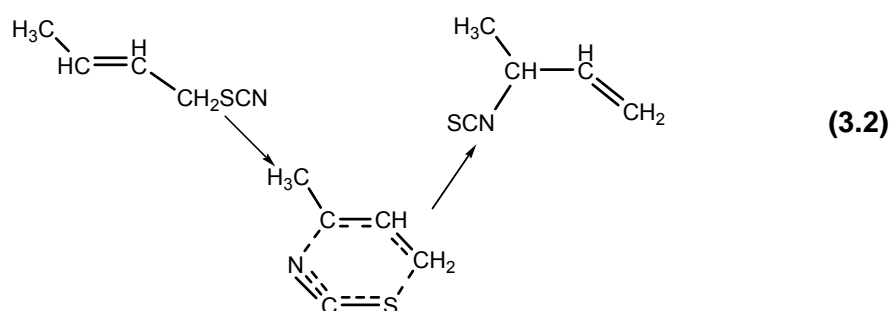
Una de las reacciones más extendidas de los tiocyanatos es la reacción que envuelve la fisión del enlace R-S, reacción conocida como isomerización térmica de tiocyanatos a isotiocyanatos.^[12]

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

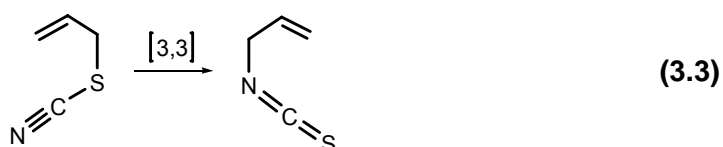


Recientemente han sido reportados reacciones de isomerización térmica de muchos otros tiocyanatos, con restos R saturados o insaturados. La catálisis de la isomerización por sales metálicas, tales como el CdI_2 y el $ZnCl_2$ y por ácidos fuertes ha sido también observada.^[15, 16] El mecanismo de la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

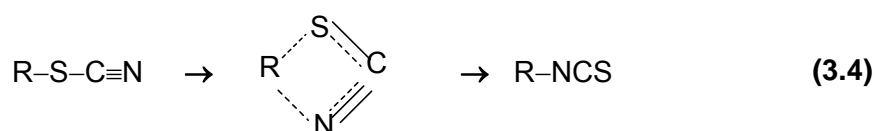
discutido por Billeter,^[17] quien sugirió un proceso intramolecular cíclico, para tiocianatos alicíclicos. La evidencia que soportó esta afirmación fue provista por la observación de Mumm y Richter's, de que el tiocianato de butileno isomeriza al α -metil alil isotiocianato^[18] y no así al butil correspondiente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



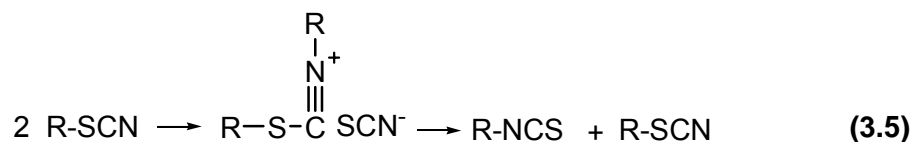
Esta isomerización bastante conocida de un tiocianato de alilo a su correspondiente isotiocianato, actualmente es interpretada como un re-arreglo sigmatrópico [3,3], la formación del grupo funcional con mayor estabilidad es la fuerza impulsora para esta reacción irreversible (ecuación 3.3).^[19]



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

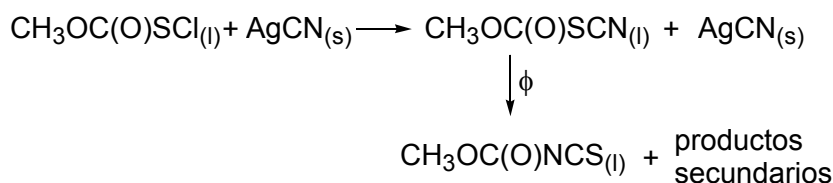


Otra ruta aceptable envuelve un desplazamiento bimolecular; el cual puede ser $\text{S}_{\text{N}}2$ o $\text{S}_{\text{N}}2'$; por el nitrógeno de una molécula en el carbono α de otro, seguido por un segundo desplazamiento del ion tiocianato producido primero (ecuación 3.5).



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

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



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

3.2 METODOLOGÍA

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

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

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

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

Esta reacción fue realizada de la siguiente forma:

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

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

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

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

3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

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

3.3.1 Espectroscopía UV-visible

El espectro ultravioleta del $CH_3OC(O)NCS$ medido en fase gaseosa muestra una absorción máxima a $\lambda_{max} = 256$ nm ($\sigma_{max} = 1.46 \times 10^{-21}$ cm²) asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo C=S. Por otro lado, el $CH_3OC(O)SCN$ no presentó absorción en el espectro UV, como tempranamente había sido reportado para compuestos tiocianatos.^[23]

3.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

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

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

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

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

3.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL

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

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

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

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

Del análisis de estas curvas se desprende que la conformación más estable alrededor del enlace simple O–C, para ambos compuestos es la forma *syn*, mientras que la forma *anti* es ca. 4 y 6,5 kcal mol⁻¹ superior en energía para el CH₃OC(O)SCN y CH₃OC(O)NCS, respectivamente.

Para el isómero CH₃OC(O)NCS, la rotación alrededor del enlace simple C–N resulta en dos estructuras que corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y N=C, mientras que la forma *anti* se encuentra 1,1 kcal mol⁻¹ superior en energía. En tanto que para el CH₃OC(O)SCN, dos estructuras corresponden a mínimos en la curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro $\phi(O=C-S-C)$, la forma más estable posee una orientación *syn* de los enlaces C=O y S–C, mientras que la forma *anti* se encuentra solamente 0,4 kcal mol⁻¹ superior en energía.

A partir de estas curvas se tiene que los isómeros CH₃OC(O)NCS y CH₃OC(O)SCN pueden presentar, al menos, 2 conformaciones con simetría molecular C_s, que corresponderían a la combinación de los mínimos de energía de las 2 curvas, para cada compuesto respectivamente (Figura 3.1 y Figura 3.2). Estas conformaciones se denominan, de acuerdo a la

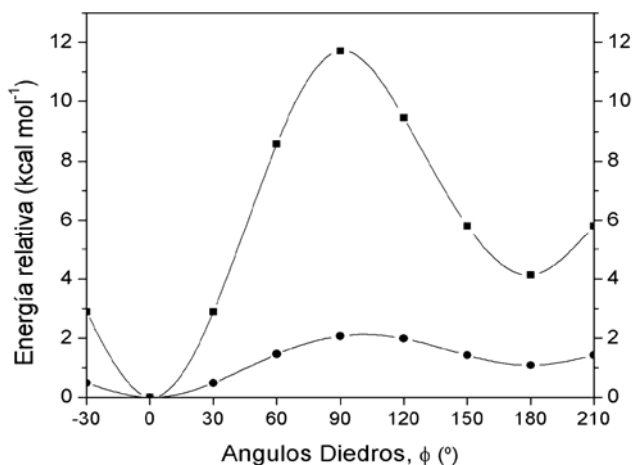


Figura 3.1 Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–) y C–N (–●–) del CH₃OC(O)NCS

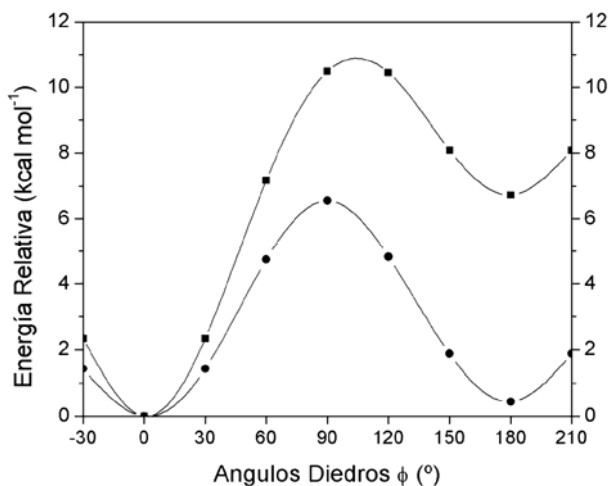


Figura 3.2 Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor de los enlaces simples O–C (–■–) y C–S (–●–) del CH₃OC(O)SCN

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

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

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

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

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

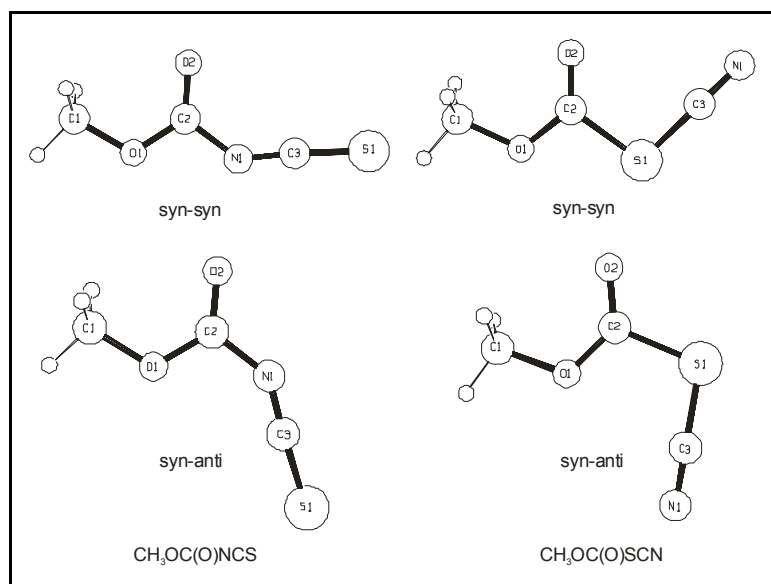


Figura 3.3 Modelos moleculares calculados (B3LYP/6-311++G**) para los confórmeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ (izquierda) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ (derecha)

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

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

En la Tabla 3.2 se muestra los datos de energía libre de Gibbs de punto cero (Hartrees) y la energía libre de Gibbs relativa ΔG° (kcal mol⁻¹), utilizado para el cálculo teórico del equilibrio conformacional.

Tabla 3.2 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del CH₃OC(O)SCN y CH₃OC(O)NCS calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**

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

De este modo, teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25 °C el 62,6% y 69,8% de las moléculas de CH₃OC(O)SCN y CH₃OC(O)NCS, respectivamente adoptarán la conformación *syn-syn* más estable.

3.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

Para profundizar el análisis conformacional de los compuestos bajo estudio CH₃OC(O)SCN y CH₃OC(O)NCS, se llevó a cabo un estudio detallado de sus respectivos espectros vibracionales. Dicho análisis se realizó por comparación de estudios reportados de análisis vibracional de una serie de compuestos tiocianatos e isotiocianatos y comparación de resultados experimentales con datos provenientes de los cálculos químico-cuánticos.^[37]

Así, se midió el espectro infrarrojo del CH₃OC(O)SCN en fase líquida en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y el espectro Raman del mismo también en fase líquida, ambos se muestran en la Figura 3. 4.

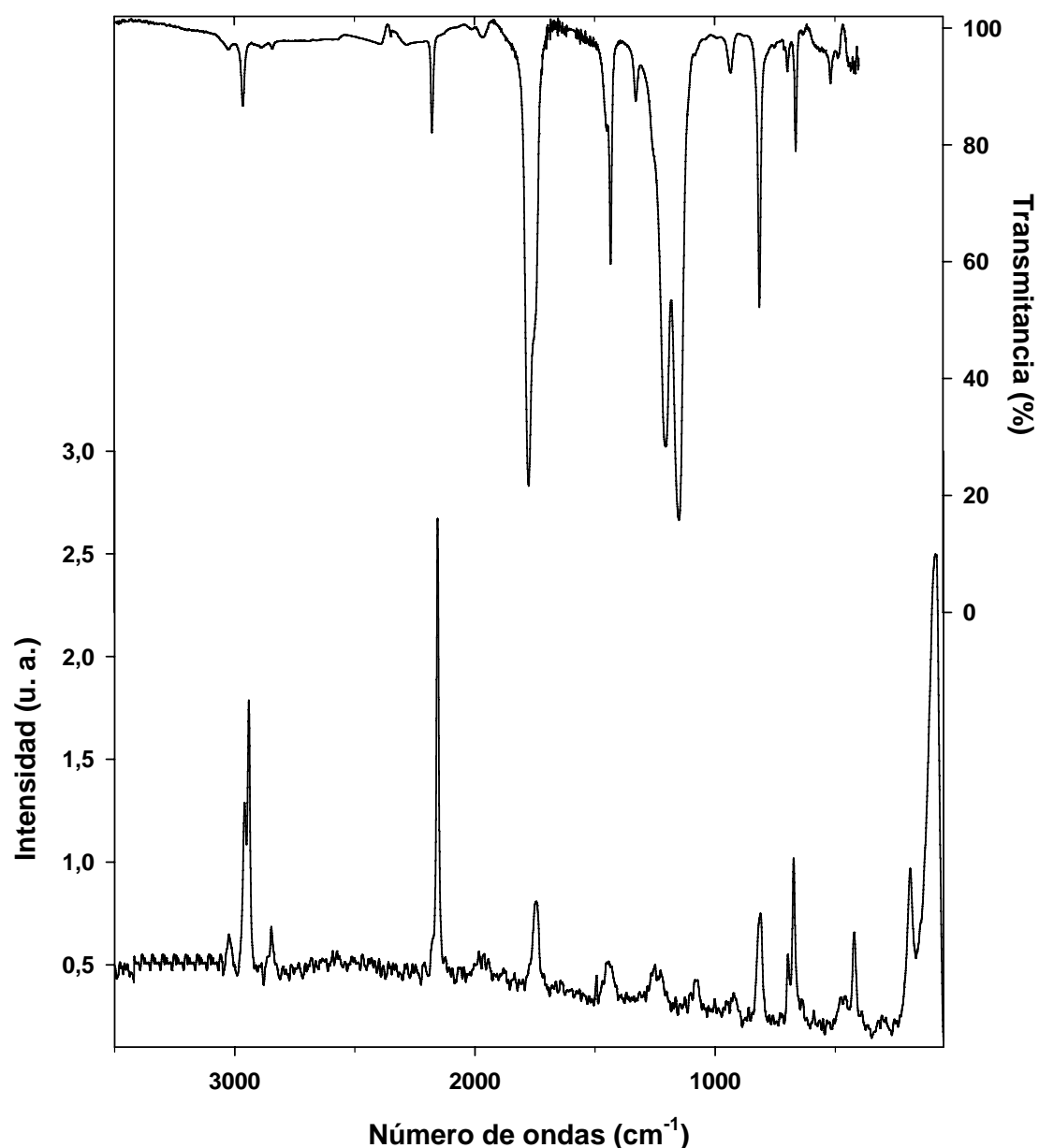


Figura 3. 4 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido entre celdas de KBr y 2 cm^{-1} de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro externo, tomado con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

Los espectros de la Figura 3. 4 para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ muestran absorciones características de los grupos CH_3 , SCN y C=O a 2964, 2176 y 1794/1770 cm^{-1} , respectivamente, siendo además la absorción del grupo SCN observada en el espectro Raman como la señal más intensa a 2177 cm^{-1} .

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

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

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

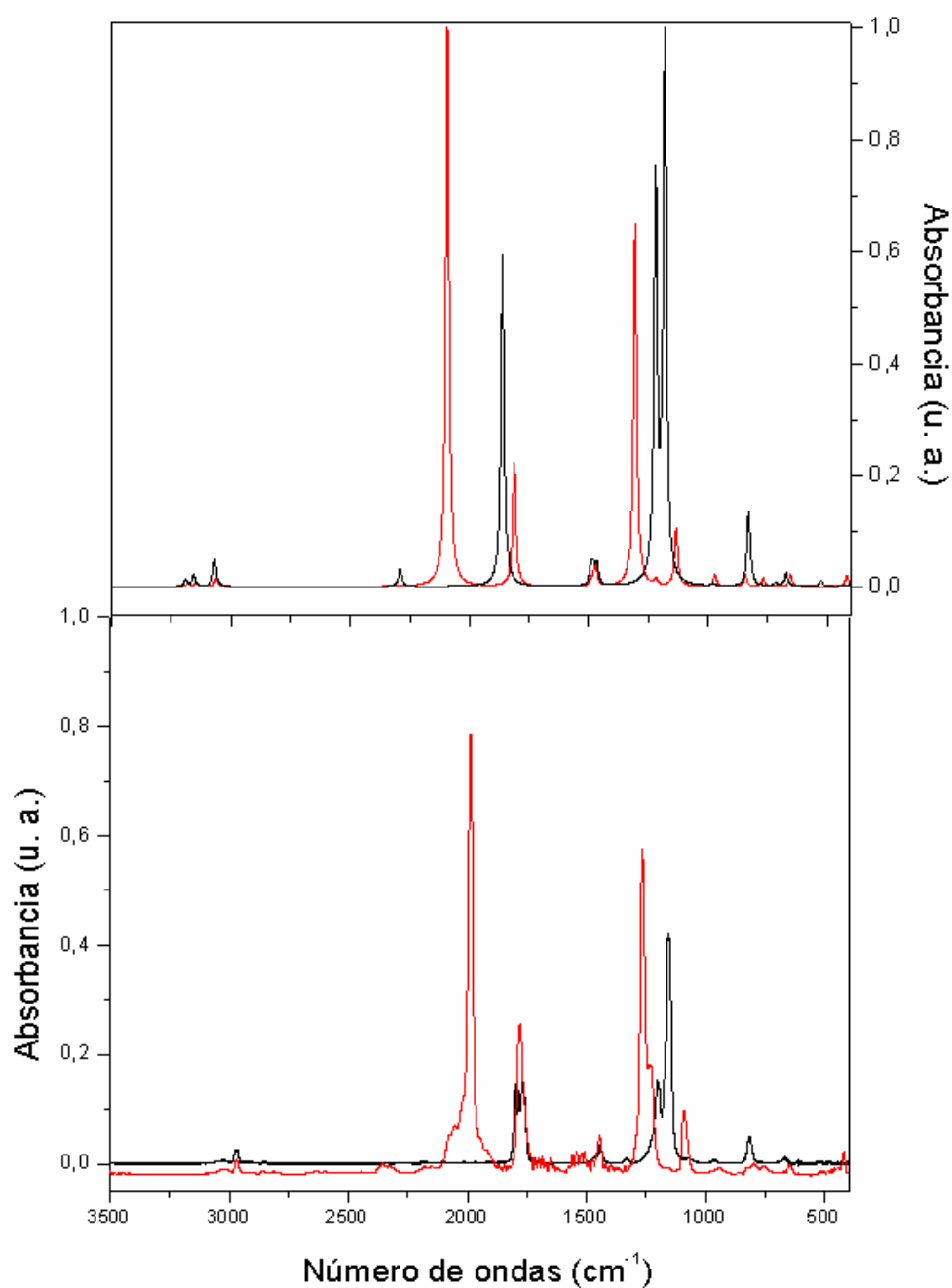


Figura 3.5 Arriba: espectros infrarrojos simulados a partir de los valores teóricos calculados (B3LYP/6-311++G**) para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ (trazo en línea negra) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo en línea roja). Abajo: Espectros FTIR en fase gaseosa de los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

3.5.1 Análisis conformacional experimental

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

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

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

En tanto que la observación minuciosa de la

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

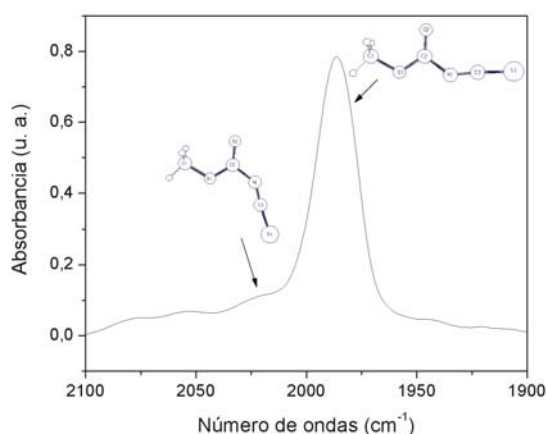


Figura 3.6 Región de estiramiento vibracional del modo $\nu(NCS)$ en el espectro IR, medido en fase gaseosa el $CH_3OC(O)NCS$ (1,8 mbar). Se muestra la estructura molecular de las dos conformaciones: *syn-syn* y *syn-anti* observadas experimentalmente

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

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

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

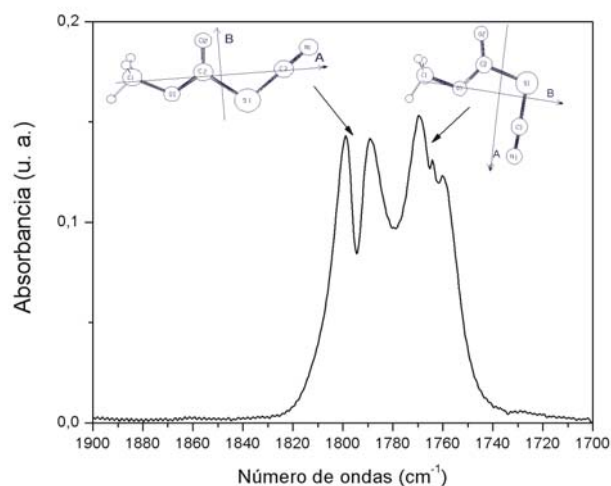


Figura 3.7 Región de estiramiento vibracional del $\text{C}=\text{O}$ en el espectro IR, medido en fase gaseosa el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ (0.8 mbar). Se muestra los momentos principales de inercia (A y B) para las dos formas más estables de la molécula: *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche* observadas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

En efecto, debido a la orientación casi paralela del oscilador del grupo carbonilo con respecto al eje principal de inercia B, se espera una banda del tipo B para el modo normal de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la conformación *syn-syn* de la molécula en estudio, la cual puede ser claramente observada en la Figura 3.7. No obstante la

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

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

3.5.2 Reacción de isomerización seguida por espectroscopia infrarroja

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

¹ Se usó la ecuación modificada de Lambert-Beer ($A_n = \xi \cdot b \cdot C_n$) / A_n es la absorbancia, en este caso el área bajo la curva de las absorciones del C=O para cada una de las conformaciones; ξ es el coeficiente de absorción que se obtuvo con datos provenientes de cálculos teóricos para la molécula, la relación $\xi_1/\xi_2 = 0,65$ (ξ_1 corresponde a la conformación más estable y ξ_2 a la segunda conformación) y C_n es la concentración de cada una de las conformaciones presentes en el equilibrio.

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

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

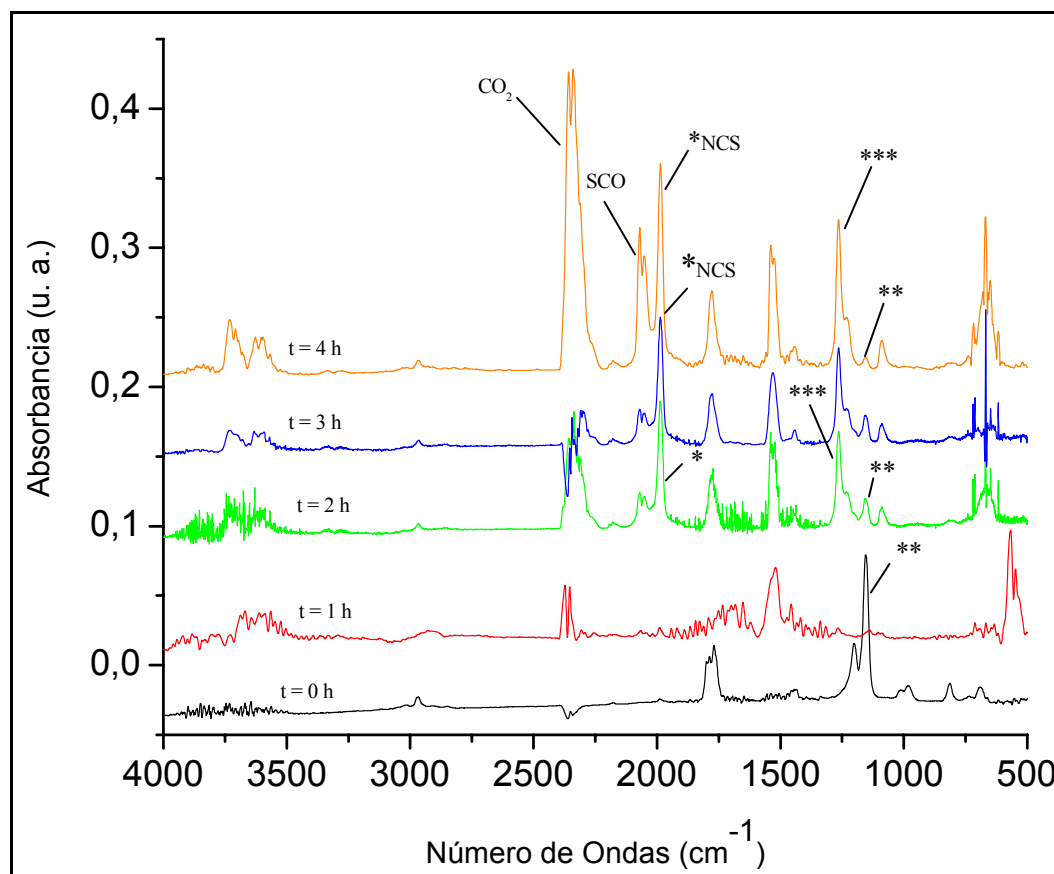


Figura 3.8 Espectros FTIR de la reacción de isomerización térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ al $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$, medidos en fase gaseosa a temperatura constante y con variación del tiempo. * Se refiere a la absorción del grupo NCS cuando empieza a detectarse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

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

3.6 CONCLUSIONES

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

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

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

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

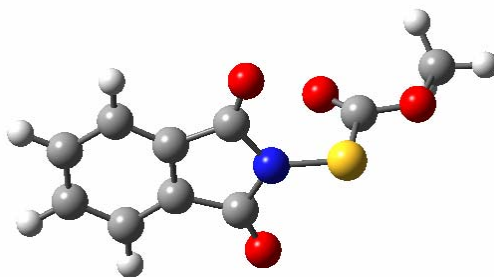
El isómero CH₃OC(O)SCN es más estable a temperatura ambiente en fase líquida que su forma isomérica isotiocianato.

3.7 REFERENCIAS

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

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

CAPÍTULO 4



4.1 INTRODUCCIÓN

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

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

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

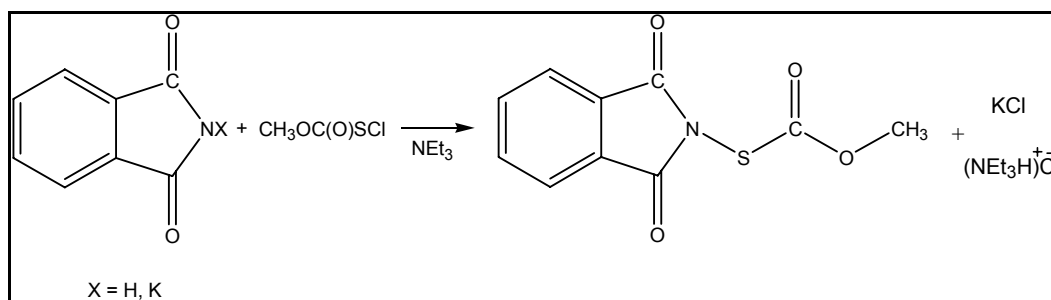
determinada en fase sólida por difracción de rayos X. Los resultados experimentales han sido complementados con cálculos teóricos.

4.2 METODOLOGÍA

4.2.1 Síntesis

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

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



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

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

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

4.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

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

4.3.1 Cromatografía GC-MS

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

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

4.4 ANÁLISIS CONFORMACIONAL

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

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

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

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

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

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

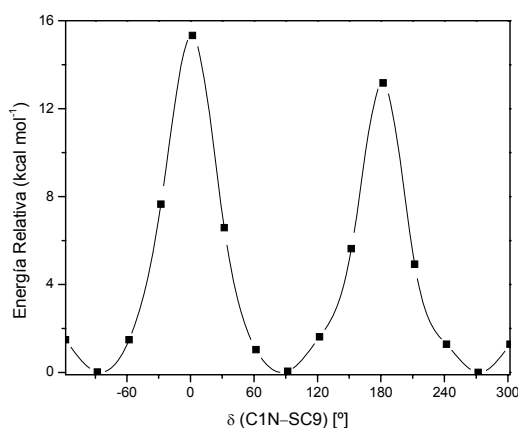


Figura 4.1 Curva de energía potencial del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{C1N–SC9})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

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

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

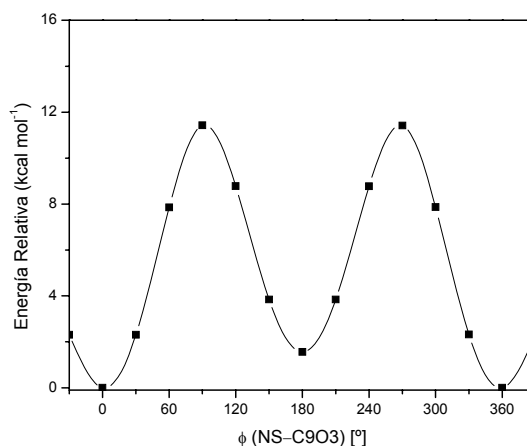


Figura 4.2 Curva de energía potencial del $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(NS-C9O3)$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

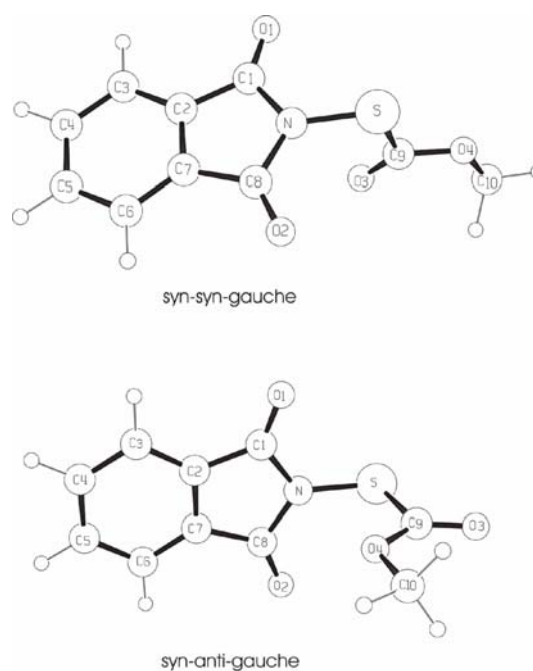


Figura 4.3 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

4.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

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

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

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

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

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

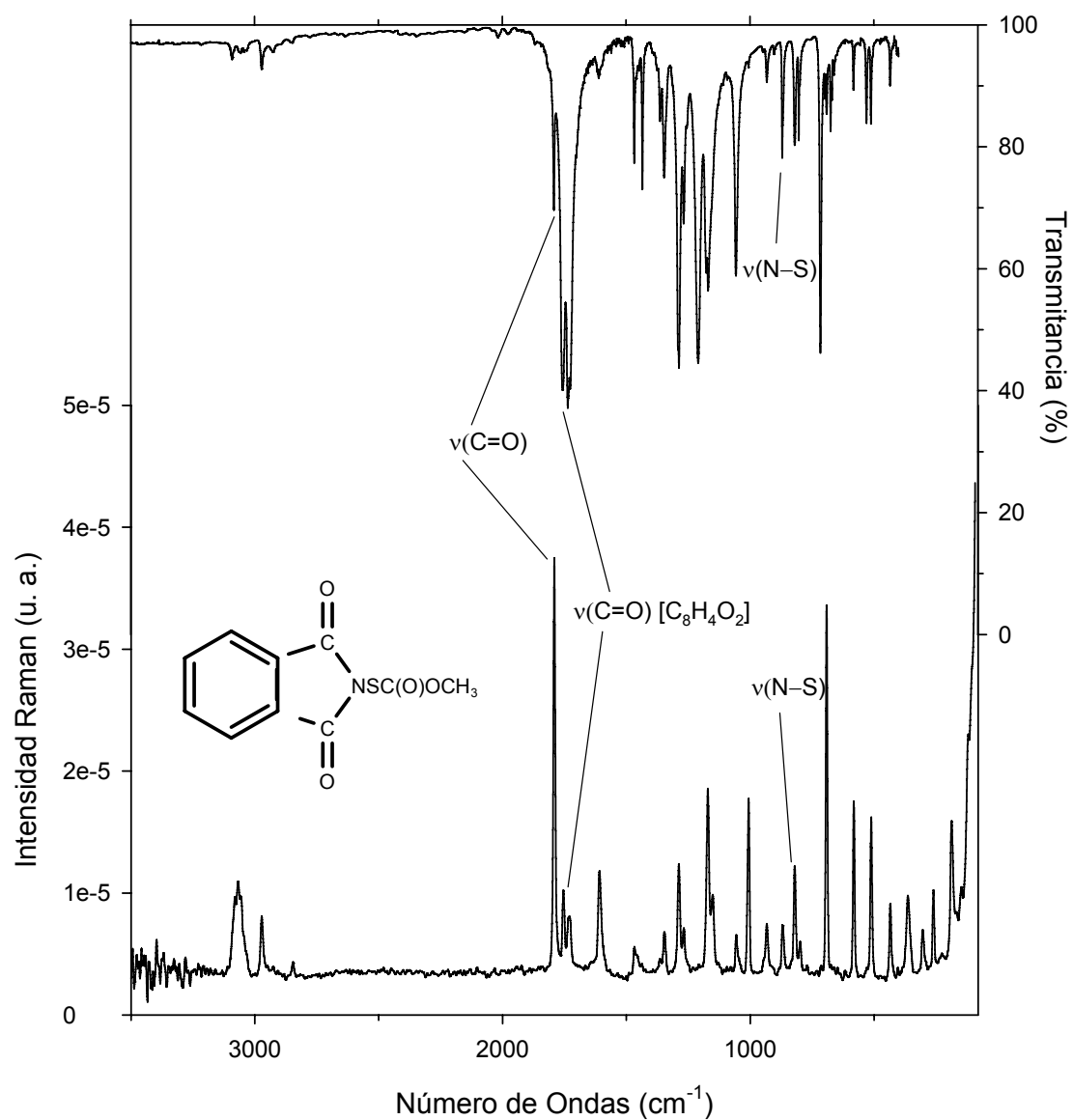


Figura 4.4 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$. Trazo superior: espectro FTIR en fase sólida medido con KBr, resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro Raman del sólido puro, medido en un dispositivo Raman especial para sólidos finamente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

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

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

^a intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^b intensidad relativa de la banda para la conformación más estable [100% = 734 KM/mol para la conformación *syn-syn-gauche*].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.6 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

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

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

La conformación en la cual la molécula esta presente en estado sólido es la denominada *syn-syn-gauche*. Idéntica conformación es obtenida a partir del estudio teórico, como fue comentado en la sección 4.4 precedente. El ángulo diedro alrededor del enlace N–S, $\phi(\text{C1N–SC9})$ este valor es igual a $-83,16^\circ$, muy similar al calculado (B3LYP/6-311++G**) de -88° .

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

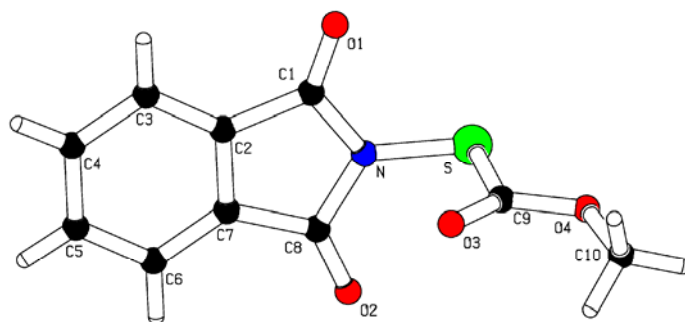


Figura 4.5 Estructura molecular del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ obtenido por difracción de rayos X

Tabla 4.3 Parámetros geométricos seleccionados, experimentales y calculados para la conformación más estable *syn-syn-gauche* del CH₃OC(O)SN[(CO)(CO)C₆H₄], comparados con valores experimentales reportados para el C₈H₄O₄N₂^[14]

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

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

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

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

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

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

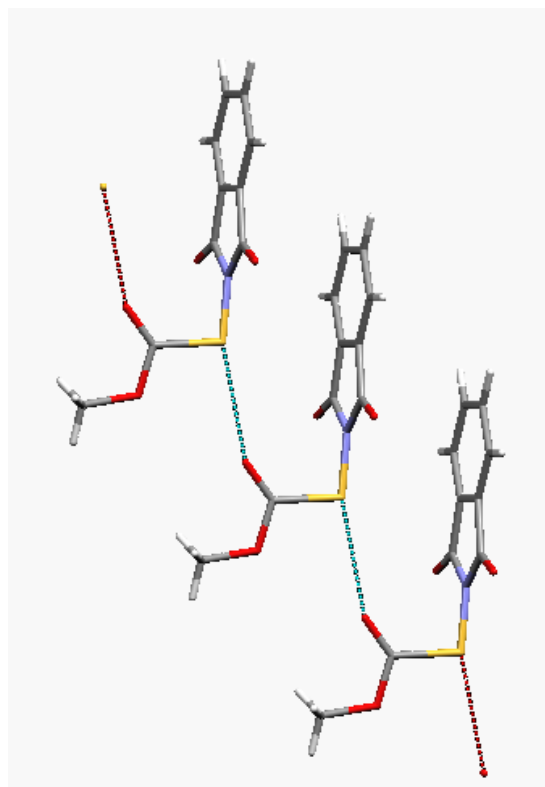


Figura 4.6 Ilustración de la unión intermolecular S...O tipo puentes de hidrógeno entre tres moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

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

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

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

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

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

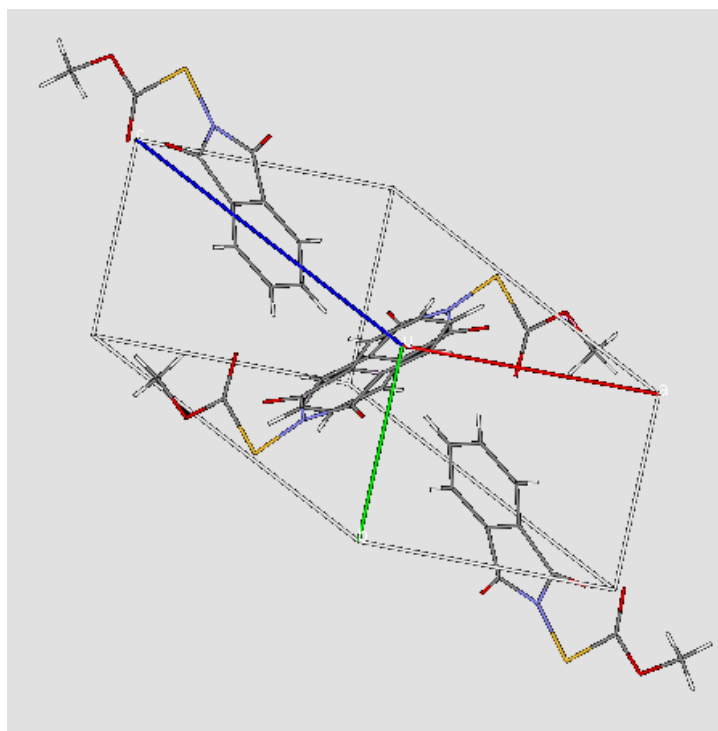


Figura 4.7 Vista de la celda unidad del compuesto en estudio

4.7 CONCLUSIONES

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

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

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

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

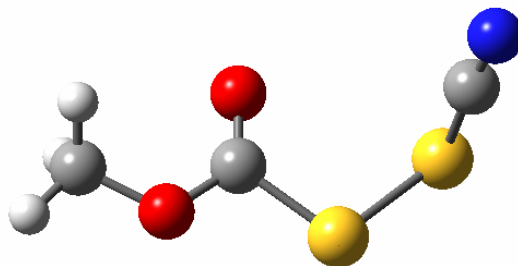
El análisis del espectro vibracional del compuesto coincide con la preferencia del conformero *syn-syn-gauche* como la forma presente en el compuesto sólido a temperatura ambiente.

4.8 REFERENCIAS

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

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

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.

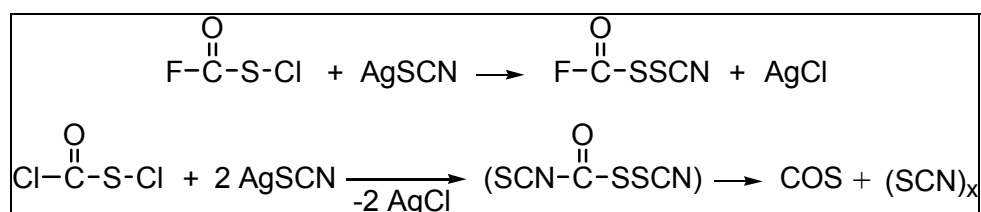
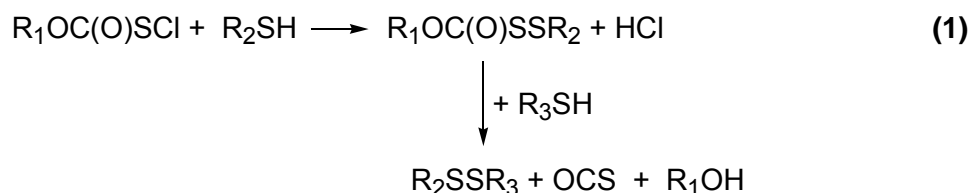


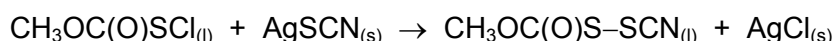
Figura 5.1 Ruta sintética seguida por Haas^[6] para la obtención de derivados dicalcogenos

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 \equiv 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 $\delta_{\text{C=O}} = 164,7$ ppm ($q, {}^3J_{\text{CH}} = 3,7$ Hz), $\delta_{\text{C=N}} = 110,3$ ppm (s) y $\delta_{\text{CH}_3} = 57,4$ ppm ($q, {}^1J_{\text{CH}} = 150,31$ 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 $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ 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, $\text{CH}_3\text{OC(O)}^+$), 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 $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ 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 $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$.

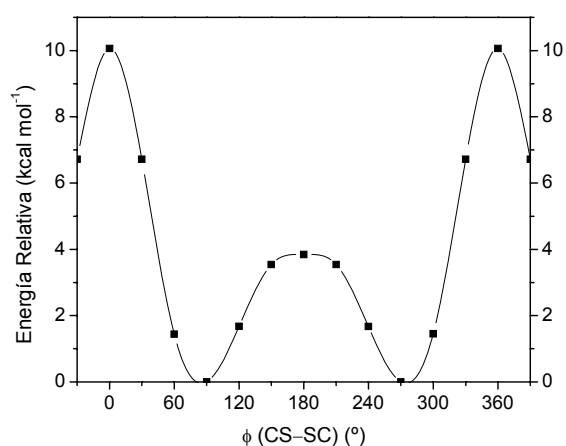


Figura 5.2 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor del enlace simple S–S (—■—) del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$

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.

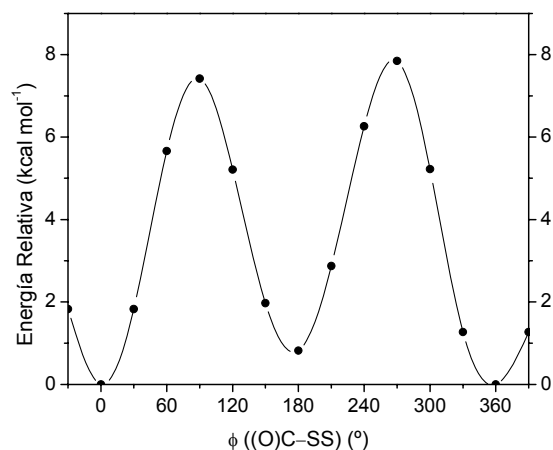


Figura 5.3 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31+G*) para la rotación interna alrededor del enlace simple C-S (—•—) del CH₃OC(O)SSCN

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.

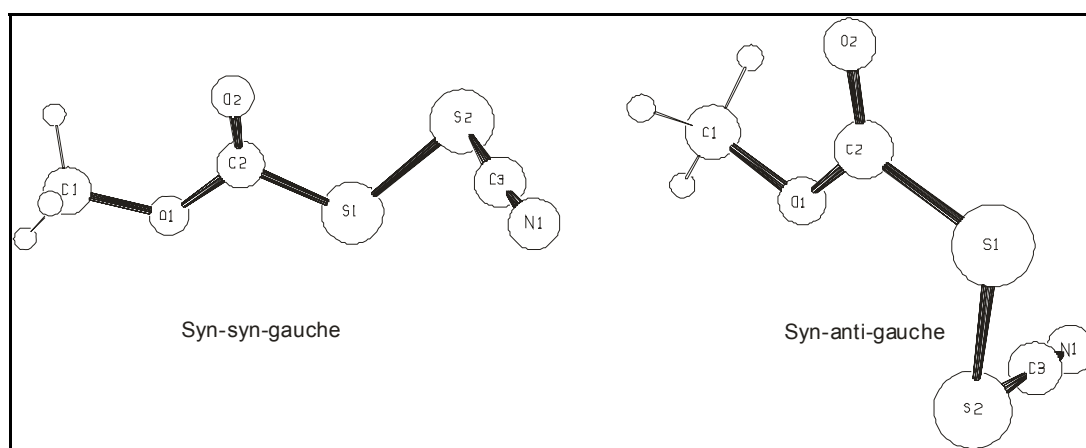


Figura 5.4 Representación esquemática molecular para los conformeros más estables del CH₃OC(O)SSCN

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.

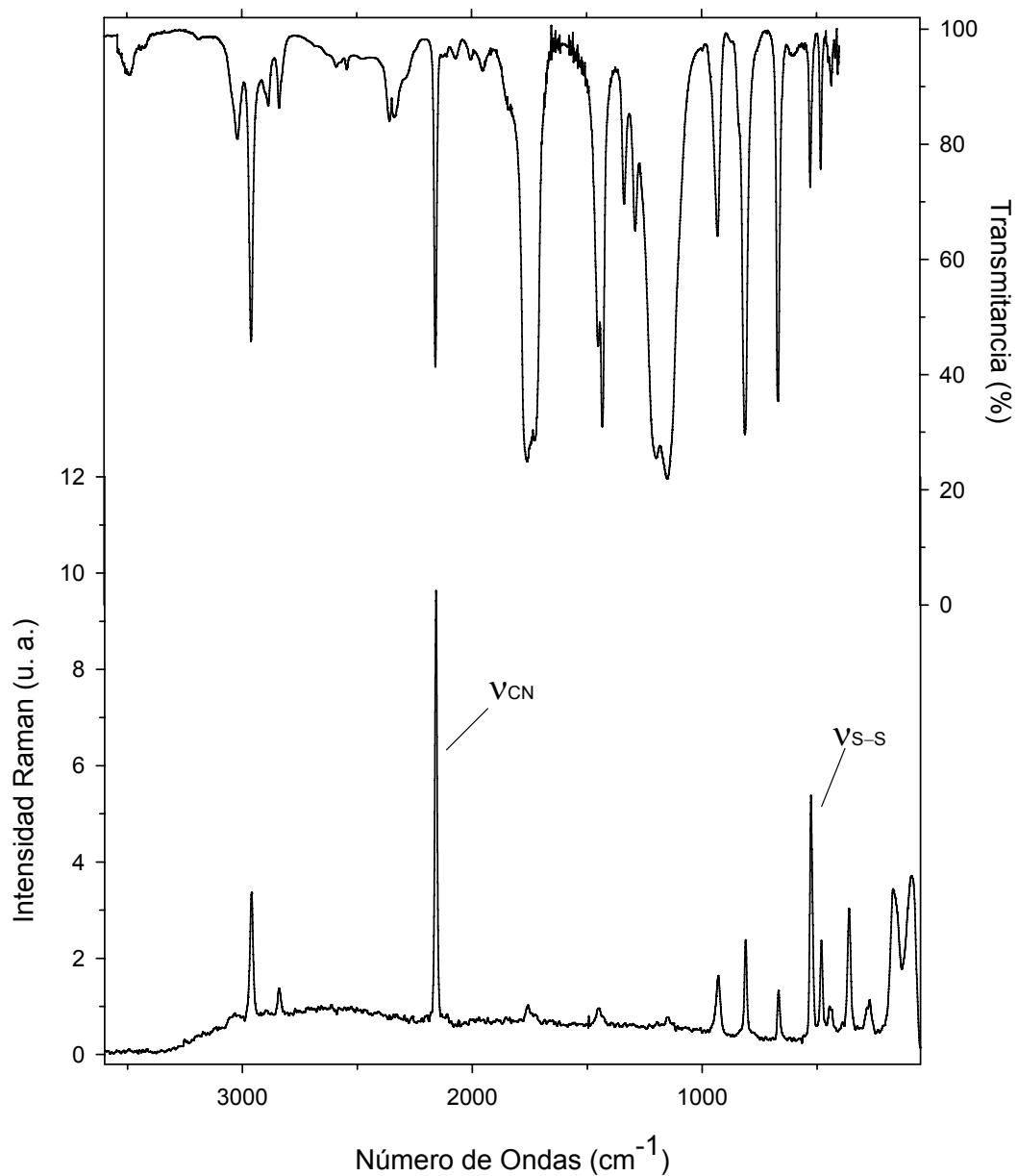


Figura 5.5 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido en forma de película sobre ventanas de KBr con una resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 4 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

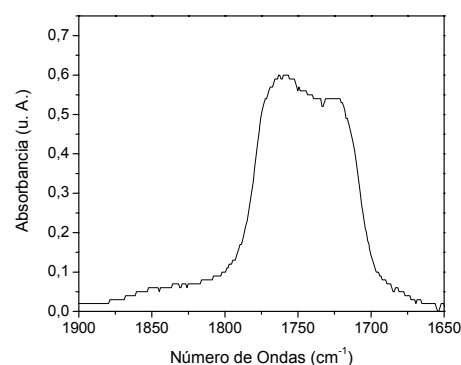


Figura 5.6 Región de estiramiento vibracional del C=O en el espectro IR, medido en fase líquida el CH₃OC(O)SSCN

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 ($\text{CH}_3\text{OC(O)SCI-AgSCN}$) y caracterizó vibracionalmente por primera vez el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$.

El análisis del espectro vibracional [IR y Raman (líquido)] del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ 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 $\nu(\text{C=O})$ 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 $\nu(\text{C=O})$ entre las 2 conformaciones de -30 cm^{-1} .

La conformación preferida según cálculos teóricos por el grupo sulfenilcarbonilo $-\text{C(O)S}-$ 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 (S-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 C-S opuesto ($|\text{p}\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-C}}$).

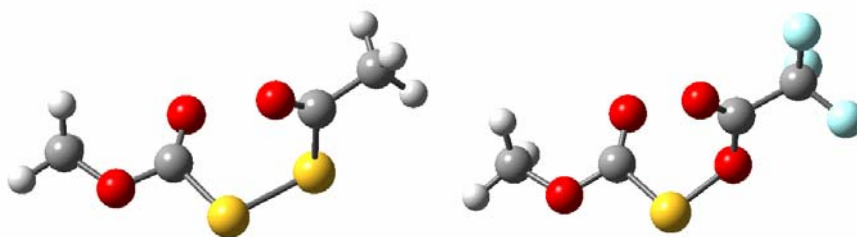
Recientemente, evidencias espectrocópicas sobre la existencia del tiocianato de metoxycarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$, fueron obtenidos por reacción gas-sólido de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ y AgSCN a través de la espectroscopia foto electrónica, complementado estos estudios con análisis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

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° .

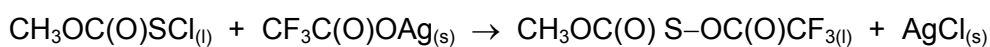
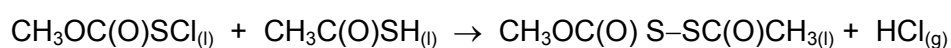
Adicionalmente, la presencia de un grupo carbonilo unido a los enlaces S–S y S–O, como en $FC(O)SSC(O)F$,^[19] $FC(O)SSC(O)CF_3$,^[9] $FC(O)SSC(O)CF_2Cl$,^[20] $CF_3C(O)SOC(O)CF_3$,^[18] y $FC(O)SOC(O)CF_3$,^[21] puede promover a un equilibrio conformacional alrededor de los ángulos diedro $\phi(C(O)-SS)$ 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, descomponiendo 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

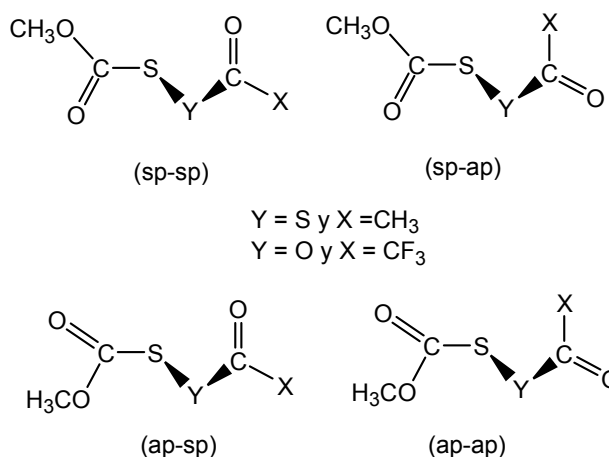


Figura 6.1 Representación esquemática de las posibles conformaciones de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces C=O y S-S/S-O, respectivamente.

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.

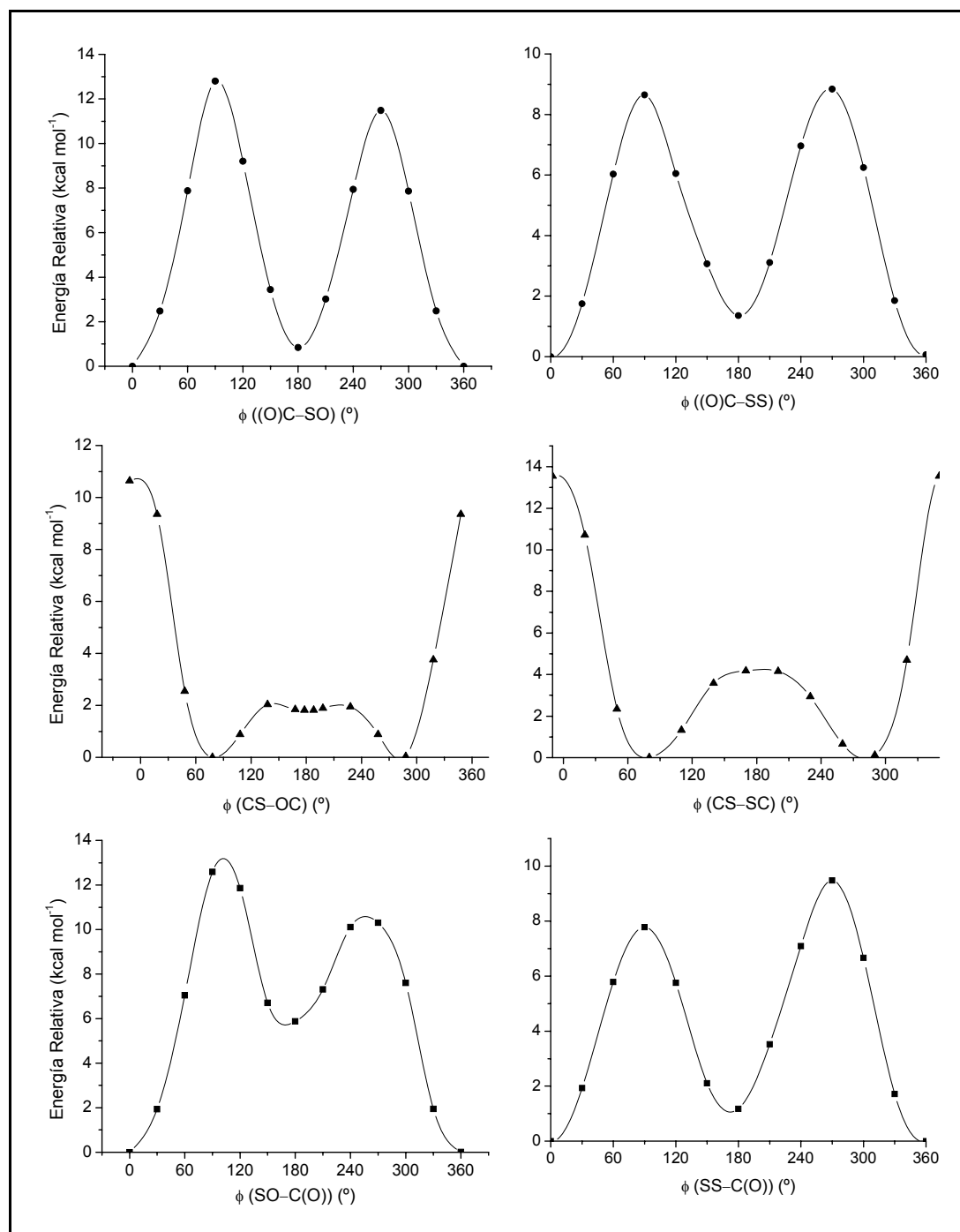


Figura 6.2 Curvas de energía potencial calculadas con la aproximación B3LYP/6-31G* para CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ (izquierda) y CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ (derecha) en función de la variación de los respectivos ángulos diedros

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° .

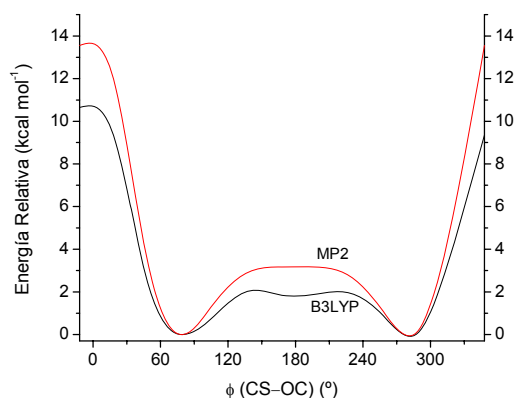


Figura 6.3 Curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor del enlace simple S-O del CH₃OC(O)SOC(O)CF₃

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 CH₃OC(O)SSC(O)CH₃ 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 CH₃OC(O) y la segunda orientación (sp o ap) se refiere al grupo CH₃C(O) (ver Figura 6.1).

Para el CH₃OC(O)SOC(O)CF₃ el método B3LYP/6-311++G** predice la existencia de tres conformeros con $\Delta E^0 < 2$ 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 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 CH₃OC(O)SOC(O)CF₃, muy improbable. Similares resultados fueron reportados para la molécula, FC(O)SOC(O)CF₃ en la que la profundidad del mínimo *anti* para la energía electrónica es sólo de 0,21 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**.

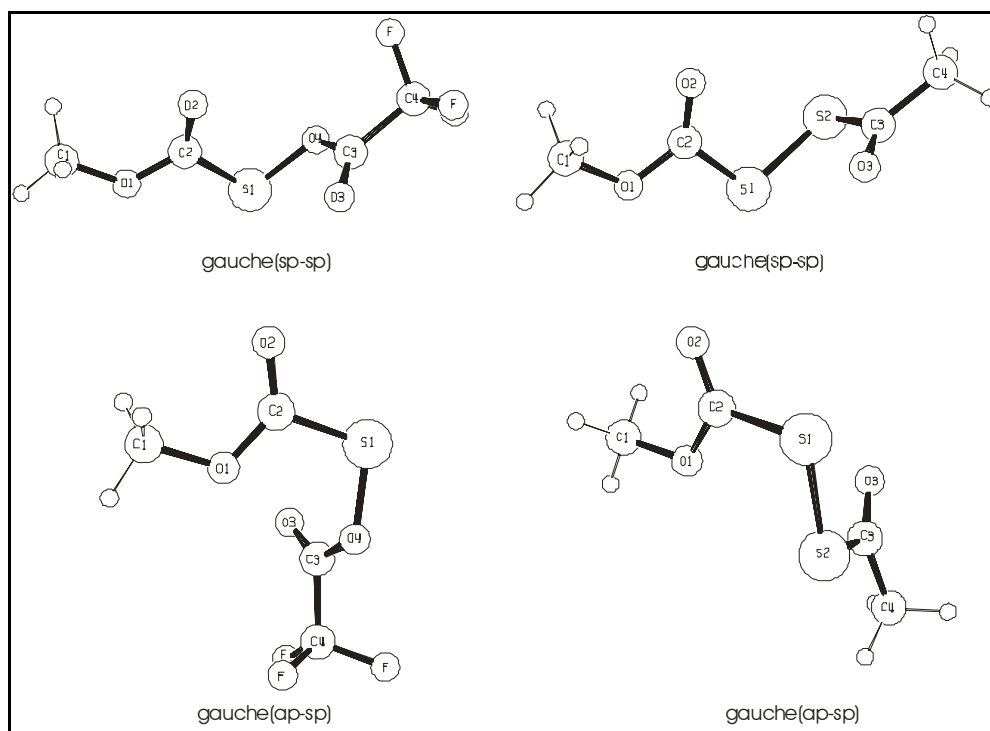


Figura 6.4 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (izquierda) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ (derecha)

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.

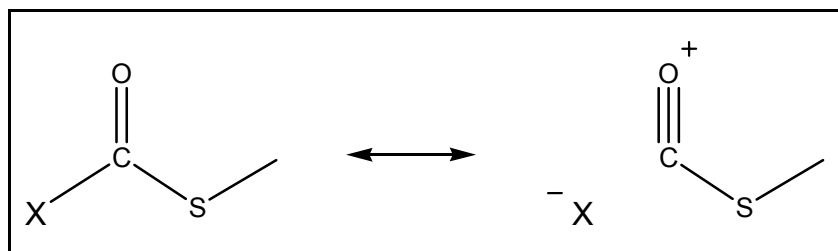


Figura 6.5 Estructuras resonantes para compuestos del tipo XC(O)S- , siendo X un grupo electronegativo

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 $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ y $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ y poblaciones porcentuales calculados

Compuesto	Método ^a	Parámetro	Conformación	
			<i>gauche(sp-sp)</i>	<i>gauche(ap-sp)</i>
$CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$	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
$CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$	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 $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ 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 $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ 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, $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ y $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$ 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 $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ en fase gaseosa y fase líquida,

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

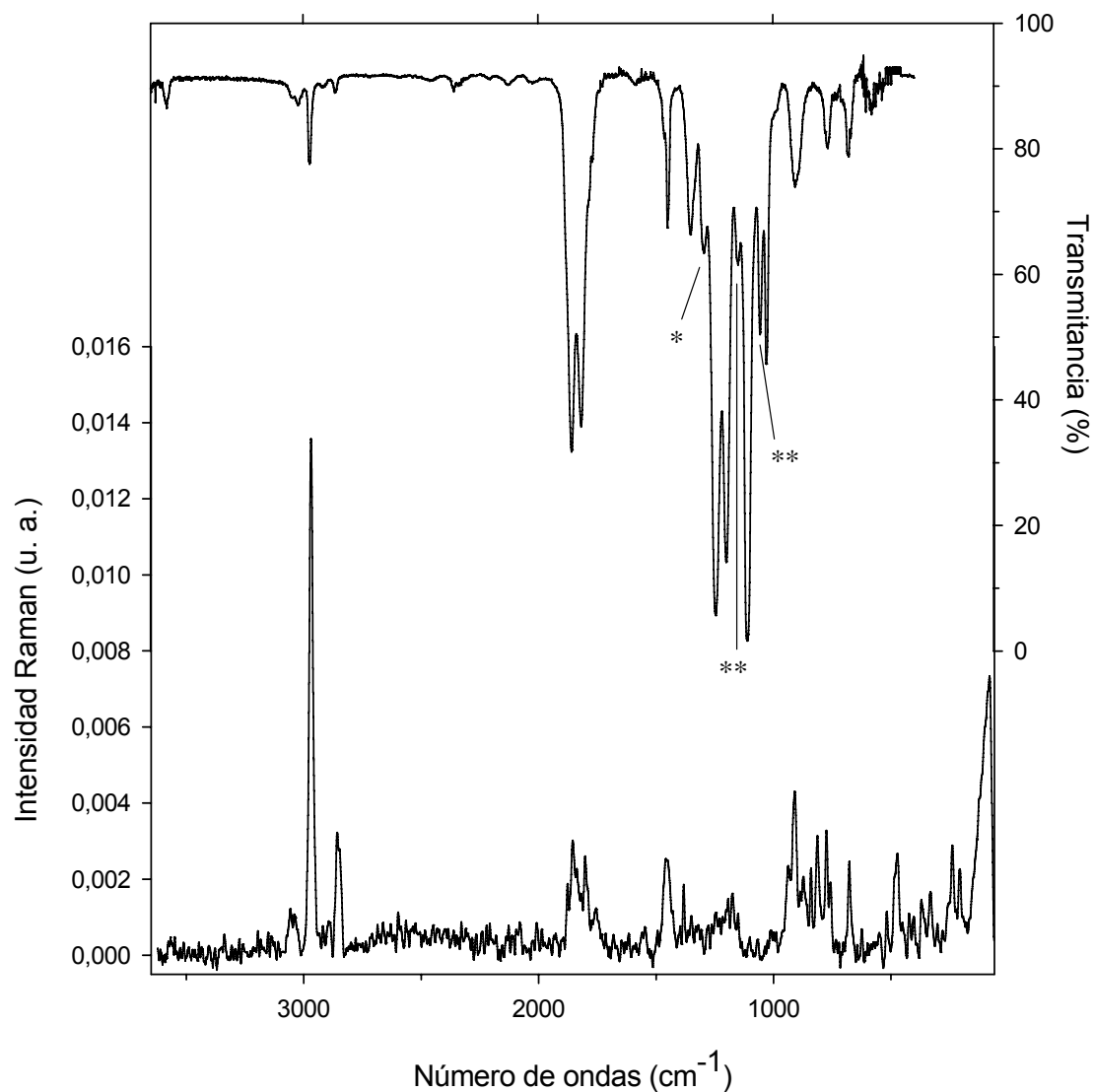


Figura 6.6 Espectros vibracionales de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de camino óptico con ventanas de silicio, presión 5 mbar y 1 cm^{-1} de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido 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 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$

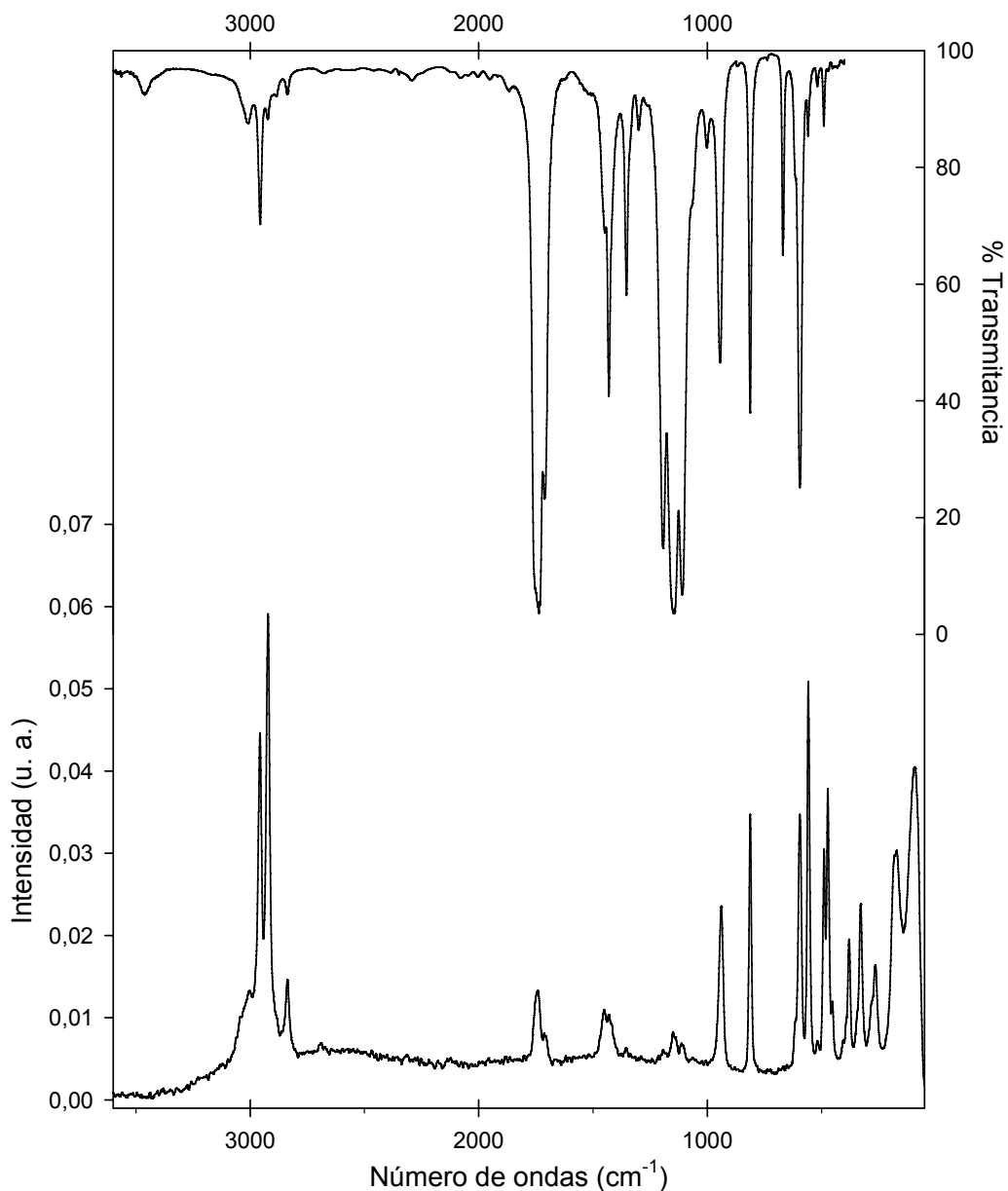


Figura 6.7 Espectros vibracionales de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido, medido en forma de película sobre ventanas de KBr con una resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido 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.

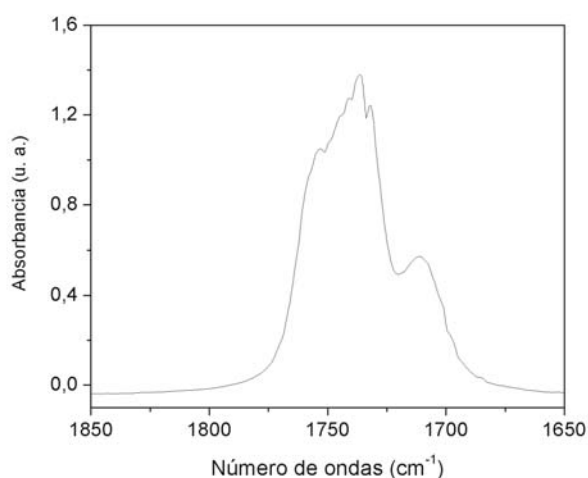


Figura 6.8 Región de estiramiento vibracional de los grupos C=O en el espectro IR, medido en fase líquida del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$

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)	$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{O}) / A'$
ν_2	2956 w	2957 s	3135 (2)	3137 (2)	$\nu_{as}(\text{CH}_2) (1) / A'$
ν_3	2923 vvw	2922 vs	3133 (1)	3133 (1)	$\nu_{as}(\text{CH}_2) (2) / A'$
ν_4	2884 vvw		3111 (< 1)	3110 (1)	$\nu_{as}(\text{CH}_3) / A'$
ν_5	2838 vw	2837 w	3057 (5)	3058 (7)	$\nu_s(\text{CH}_3\text{O}) / A'$
ν_6			3041 (< 1)	3041 (< 0.1)	$\nu_s(\text{CH}_3) / A'$
ν_7	1734 vs	1742 w	1818 (38)	1810 (58)	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{CH}_3 + \nu(\text{C}=\text{O}) \text{CH}_3\text{O} / A'$
ν_8	1711 vs	1714 sh	1800 (41)	1778 (87)	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{CH}_3\text{O} + \nu(\text{C}=\text{O}) \text{CH}_3 / A'$
ν_9	1449 sh	1451 w	1495 (2)	1495 (2)	$\delta_s(\text{CH}_3) (1) / A'$
ν_{10}	1431 w	1432 w	1484 (2)	1483 (2)	$\rho_{as}(\text{CH}_3) (1) / A'$
ν_{11}			1475 (2)	1475 (3)	$\delta_s(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{12}			1467 (2)	1467 (2)	$\rho_s(\text{CH}_3) (1) / A'$
ν_{13}	1353 vw		1465 (2)	1464 (3)	$\delta_{as}(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{14}	1300 vvw		1385 (3)	1386 (4)	$\rho_s(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{15}	1193 s		1209 (17)	1212 (35)	$\rho_s(\text{CH}_3\text{O}) (1) / A'$
ν_{16}			1168 (< 1)	1178 (100)	$\delta(\text{CH}_2) (1) / A'$
ν_{17}	1146 vs	1138 vvw	1163 (100)	1167 (< 1)	$\nu_{as}(\text{COC}) / A'$
ν_{18}	1109 s	1113 vvw	1111 (34)	1111 (40)	$\rho_{as}(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{19}	1002 vvw		1017 (1)	1017 (< 1)	$\delta_s(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{20}	944 w	939 m	961 (3)	972 (2)	$\nu(\text{C}-\text{O}) / A'$
ν_{21}			958 (8)	957 (16)	$\nu((\text{O})\text{C}-\text{CH}_3) / A'$
ν_{22}	812 w	812 s	821 (6)	826 (10)	$\delta(\text{COC}) (1) / A'$
ν_{23}	669 w		673 (2)	672 (3)	$\delta_{oop}(\text{OC}(\text{O})\text{S}) (1) / A'$
ν_{24}	595 m	595 s	590 (13)	591 (18)	$\delta((\text{O})\text{CC}) (2) / A'$
ν_{25}	559 vvw	558 vs	535 (< 0.1)	537 (1)	$\nu(\text{S}-\text{S}) / A'$
ν_{26}	519 vvw	518 vvw	527 (< 0.1)	516 (< 0.1)	$\delta_{oop}(\text{SC}(\text{O})\text{C}) (2) / A'$
ν_{27}	490 vvw	489 m	483 (1)	468 (1)	$\nu(\text{C}-\text{S}) (1) / A'$
ν_{28}	471 vvw	473 s	462 (< 1)	443 (1)	$\nu(\text{S}-\text{C}) (2) + \delta(\text{SC}(\text{O})) (2) / A'$
ν_{29}		380 m	370 (1)	388 (1)	$\tau(\text{COCS}) + \tau(\text{SSCC}) / A'$
ν_{30}		329 m	317 (3)	315 (2)	$\rho(\text{C}-\text{O}-\text{C}) (1) + \delta(\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H}) (2) / A'$
ν_{31}		265 w	254 (2)	264 (3)	$\tau(\text{HCOC}) (1) / A'$
ν_{32}		178-171 m	177 (1)	179 (1)	$\delta_{oop}(\text{COCS}) (1) / A'$
ν_{33}			164 (< 0.1)	156 (< 0.1)	$\tau(\text{OCSS}) (1) / A'$
ν_{34}			140 (< 0.1)	149 (< 0.1)	$\rho_s(\text{CH}_3) (1) / A'$
ν_{35}			113 (< 0.1)	119 (< 0.1)	$\rho_{as}(\text{CH}_3) (1) / A'$
ν_{36}		92 s	78 (1)	75 (1)	$\rho(\text{CH}_3) (2) / A'$
ν_{37}			67 (< 0.1)	64 (< 0.1)	$\rho_{as}(\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3) / A'$
ν_{38}			53 (1)	51 (1)	$\delta_{oop}(\text{CH}_3) (2) / A'$
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.

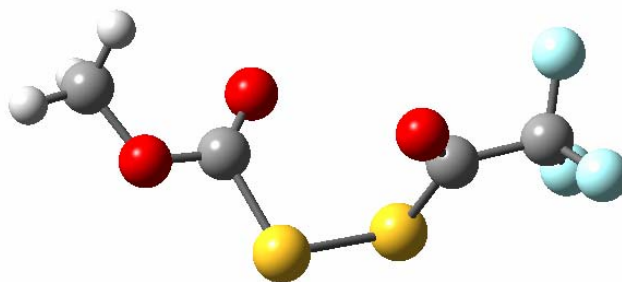
Los tres métodos teóricos usados para el estudio del derivado disulfuro, predicen un ángulo diedro alrededor del enlace S–S menor a 90° , similares resultados fueron obtenidos para el $CH_3OC(O)SOC(O)CF_3$ para el ángulo diedro alrededor del S–O.

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.

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.

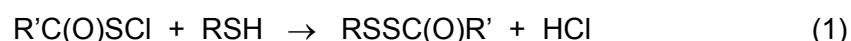
7.2 INTRODUCCIÓN

Los enlaces disulfuro en moléculas pequeñas son empleados como modelos para sistemas biológicos más 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]

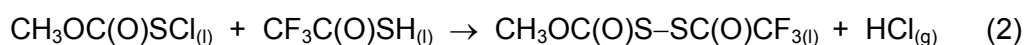
Se conoce que una de las rutas para la síntesis de disulfuros simétricamente sustituidos $FC(O)SSC(O)F$ ^[7] y $CF_3C(O)SSC(O)CF_3$ ^[8] se realiza mediante reacción entre mercurio líquido y los cloruros de carbonilsulfenilos correspondientes $FC(O)SCl$ y $CF_3C(O)SCl$. Sin embargo, esta ruta de síntesis 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.

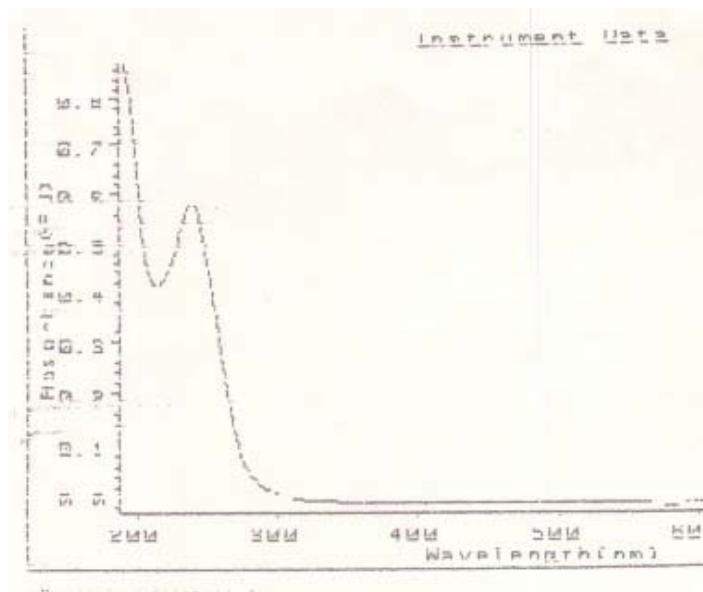


Figura 7.1 Espectro UV-Visible del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, medido en fase gaseosa en una celda de 10 cm de camino óptico equipado con ventanas de cuarzo a 1,5 mbar de presión

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

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

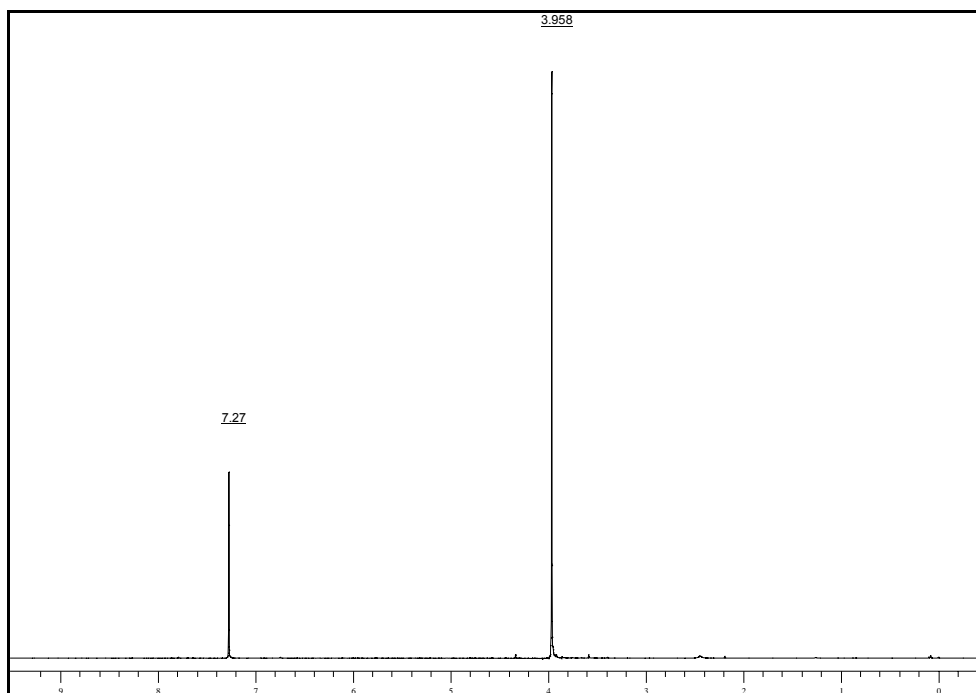


Figura 7.2 Espectro de RMN de ^1H del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ medido en CDCl_3 , en un rango de 0 a 9 ppm

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, $\text{CF}_3\text{C(O)SSC(O)CF}_3$,^[8] $\text{FC(O)SSC(O)CF}_2\text{Cl}$ ^[14] y $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$, son $-74,30$, $-62,60$ y $-77,17$ ppm, respectivamente, en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$.

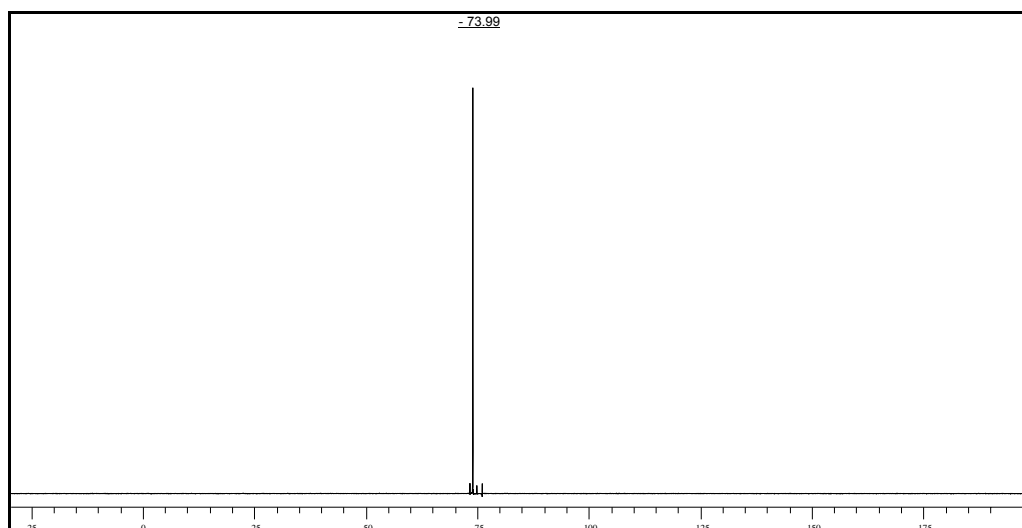


Figura 7.3 Espectro de ^{19}F RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ medido en CDCl_3 , en un rango de -190 a 30 ppm

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 preparó 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, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$.

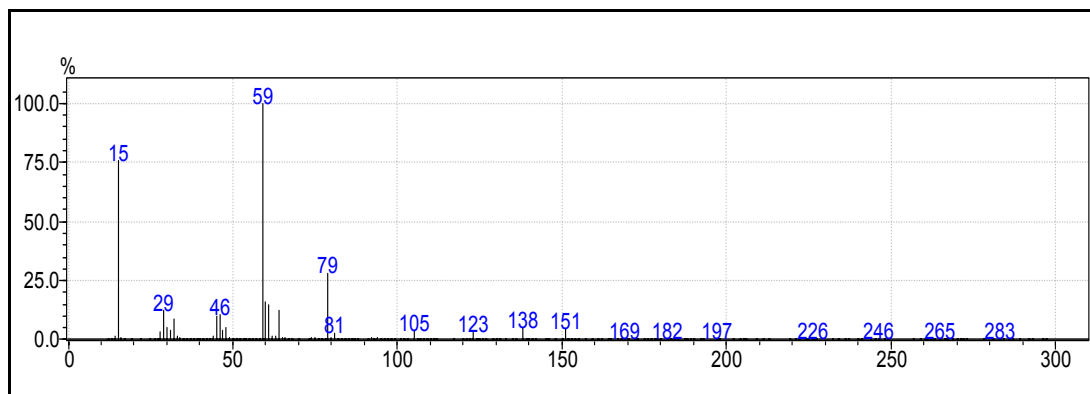


Figura 7.4 Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$

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 $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$, intensidad relativa expresada en porcentaje y asignación de los fragmentos

<i>m/z</i>	Intensidad Relativa (%)	Fragmentos
151	5	$\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)}^+$
123	4	$\text{CH}_3\text{OC(O)SS}^+$
79	25	CH_3SS^+
61	15	$(\text{O})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$
59	100	$\text{CH}_3\text{OC(O)}^+$
29	15	C(O)H^+
15	75	CH_3O^+

7.5 ESTUDIO CONFORMACIONAL TEÓRICO

Teniendo en cuenta una orientación *gauche* alrededor del enlace S–S, el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ 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 ($\text{CH}_3\text{OC(O)}/\text{S–S}$ y $\text{S–S}/\text{C(O)CF}_3$), respectivamente.

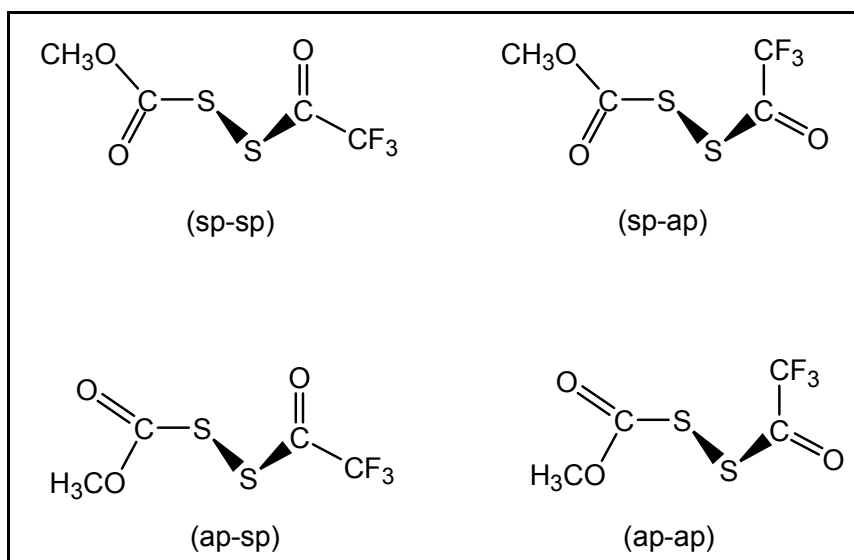


Figura 7.5 Representación esquemática de las posibles conformaciones del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SS}(\text{O})\text{CF}_3$ dependiendo de la orientación relativa de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{S}$

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 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SS}(\text{O})\text{CF}_3$ 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.

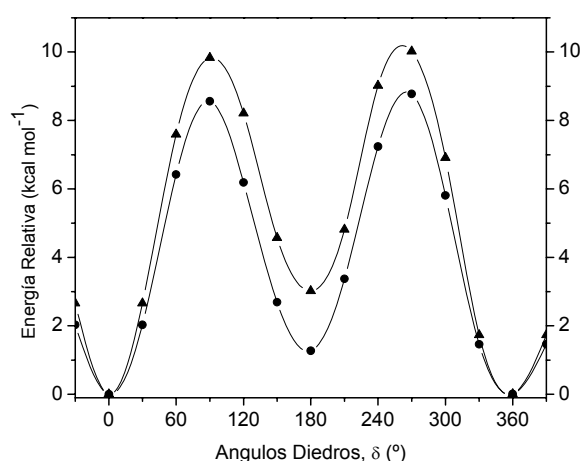


Figura 7.6 Curvas de energía potencial del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SS}(\text{O})\text{CF}_3$ en función de la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SS})$ y $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ para los grupos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SS}-$ (●) y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SS}-$ (▲) 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 $\delta(\text{CS--SC})$ en pasos de 30 grados para la conformación *syn-syn* del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃.

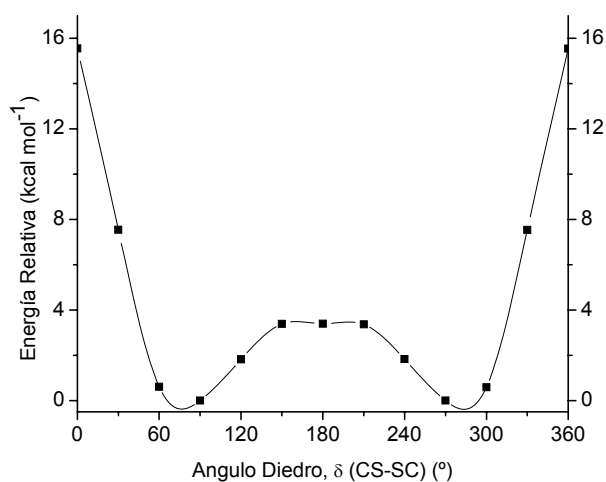


Figura 7.7 Curva de energía potencial del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS--SC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

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 $\delta(\text{CS--SC})$ 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 conformero 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).

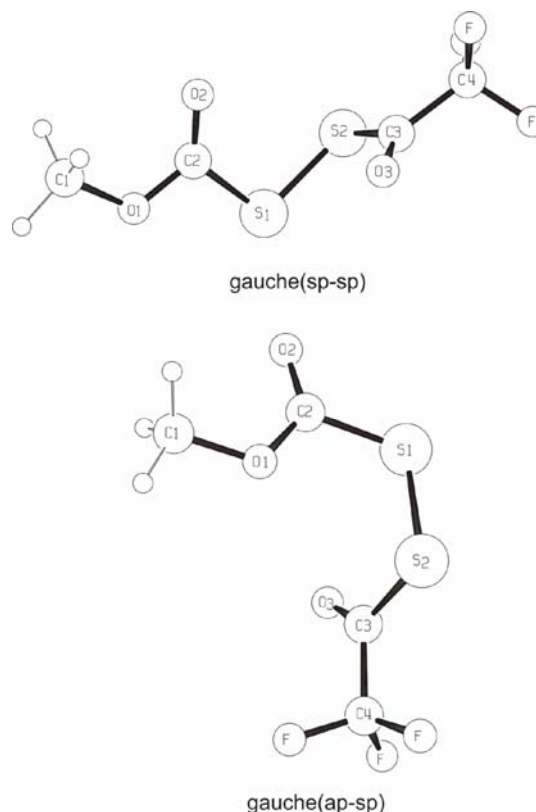


Figura 7.8 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃

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 $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ 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.

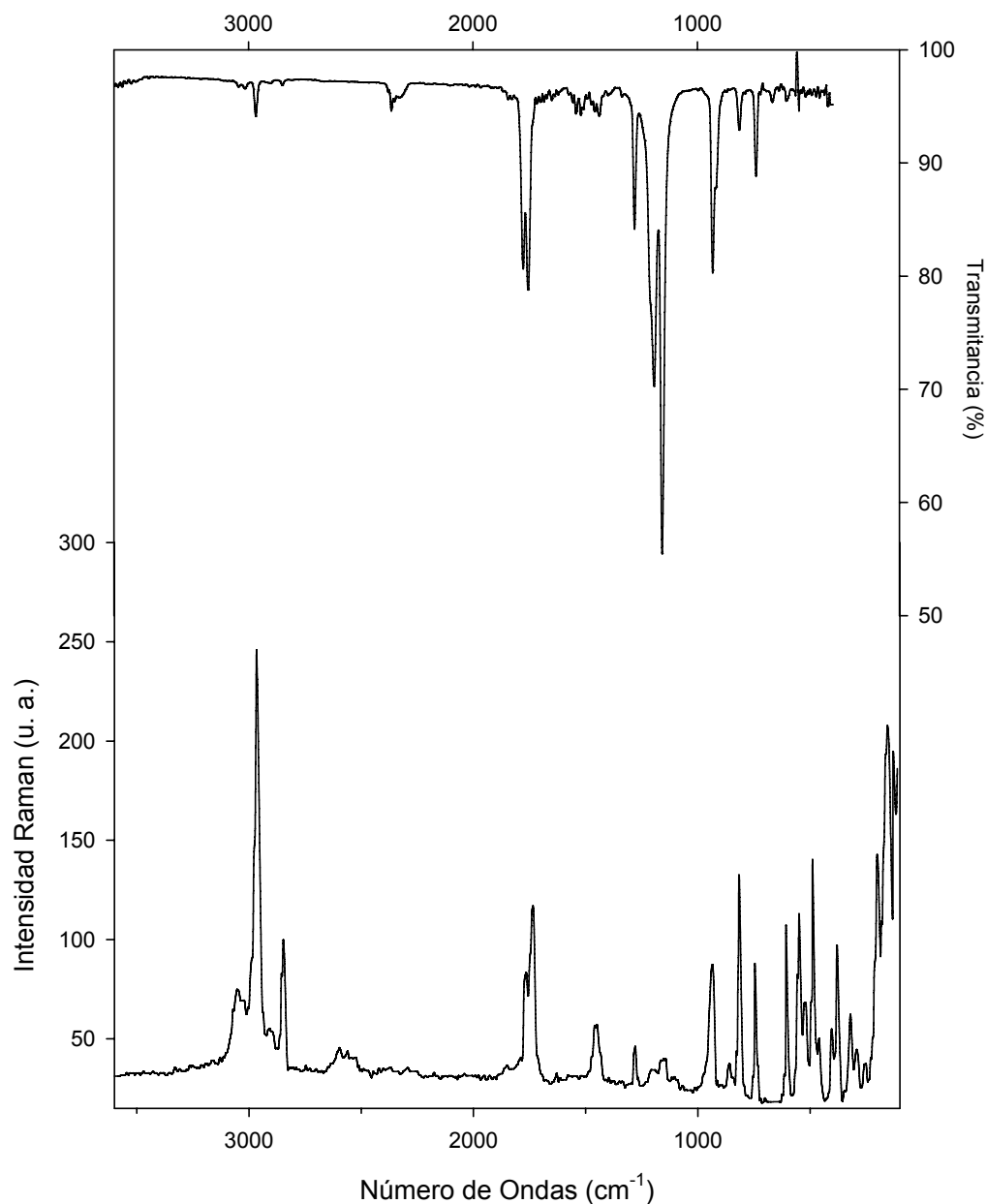


Figura 7.9 Espectros vibracionales del $CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$. Trazo superior: espectro FTIR en fase gaseosa, contenida en una celda de 20 cm de camino óptico con ventanas de silicio (0,5 mm grosor), presión 1,5 mbar y 1 cm^{-1} de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente 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(sp3)-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 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ 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

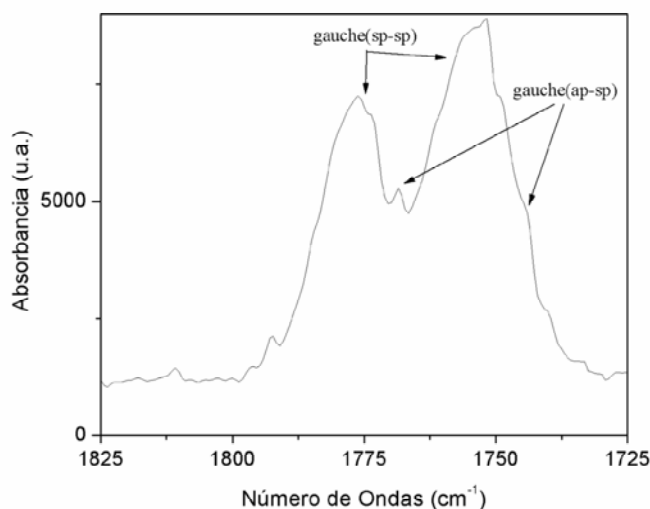


Figura 7.10 Región de estiramiento vibracional de los grupos C=O en el espectro IR, medido en fase gaseosa del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$

carbonilos C=O de los grupos $\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}$ y $\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$ 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 $+16 \text{ cm}^{-1}$, valor que está en buena concordancia con el experimental observado $+20 \text{ cm}^{-1}$.

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 $\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$ y la que está a menores números de onda al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo $\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}$. 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.

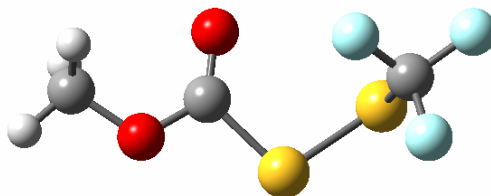
El análisis detallado del espectro vibracional medido en fase vapor del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ muestra evidencias de la posible presencia de esta segunda conformación. Así en el espectro FTIR se observaron 4 bandas en la zona de estiramiento del grupo carbonilo, dos de las cuales muy intensas a 1775 y 1755 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.

CAPÍTULO 8



8.1 INTRODUCCIÓN

La estructura terciaria de muchos compuestos biológicos esta determinada en gran parte por las propiedades estructurales de los puentes disulfuro que los componen. En este sentido un basto número de puentes disulfuro en péptidos son de actual y potencial interés como medicinas terapéuticas.^[1, 2]

La propiedad estructural más importante de disulfuros simétricos XSSX es el ángulo diedro alrededor del enlace S-S [$\phi(X-S-S-X)$]. El valor más común para este ángulo es normalmente 90°. En algunos disulfuros la repulsión estérica entre los sustituyentes puede conducir a valores de ángulo diedro mayores a 90°, como 104.4(40)° en el CF₃SSCF₃ o en algunos otros disulfuros con grupos voluminosos como en el *t*-BuSSBu-*t* a 128.3(27)°. Mientras que para disulfuros de acilo el valor de este parámetro es menor a 90°, así fue reportado para el disulfuro de acilo, FC(O)SSC(O)F medido en fase gaseosa un valor de $\phi(CS-SC) = 82.2(19)^\circ$.^[3]

Estudios estructurales de disulfuros asimétricamente sustituidos del tipo XSSY son menos comunes, tanto experimentales como teóricos. Recientemente los disulfuros de acilo FC(O)SSCF₃^[4] y FC(O)SSCH₃^[5] han sido estudiados en fase gaseosa, los valores de ángulo diedro obtenidos para estos fueron $\phi(CS-SC) = 95,0(27)$ y $83,5(15)^\circ$, respectivamente. Y más recientemente, dos disulfuros de acilo han sido estudiados en fase gaseosa y poseen valores de ángulos diedro [$\phi(CS-SC)$] menores a 90°; $84,2(2)^\circ$ para el FC(O)SSC(O)CF₂Cl^[6] y $77,7(21)^\circ$ para el FC(O)SSC(O)CF₃,^[7] siendo este último valor de ángulo diedro el menor reportado al presente para un disulfuro de acilo nocíclico medido en fase gaseosa.

La presencia de un grupo acilo unido al enlace disulfuro S-S, como en el FC(O)SSC(O)F, FC(O)SSCH₃, FC(O)SSCF₃, FC(O)SSC(O)CF₃ y

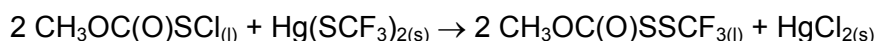
FC(O)SSC(O)CF₂Cl puede llevar a un equilibrio conformacional, dependiendo de la orientación relativa del doble enlace C=O con respecto al enlace simple S–S. La orientación synperiplanar, con $\phi(\text{C(O)}\text{--SS}) = 0^\circ$ es la forma que prevalece para estas especies. Por lo tanto las propiedades conformacionales de disulfuros de acilo sustituidos (–C(O)SS–) parece ser la misma a la observada para compuestos sulfenilcarbonílicos del tipo XC(O)SY, para los cuales la preferencia por el conformero syn [$\phi(\text{CS}\text{--SC}) = 0^\circ$] ha sido bien establecida.^[8-12]

En este acápite se presenta la preparación y caracterización de un nuevo compuesto disulfuro, el CH₃OC(O)SSCF₃. Al presente no existen en la literatura estudios previos reportados. En este trabajo se encara una investigación experimental de las propiedades estructurales y vibracionales del compuesto, las cuales incluyen el uso de espectroscopias vibracionales (IR (gas) y Raman (líquido)) y RMN (¹H, ¹⁹F y ¹³C). La estructura cristalina del compuesto fue también determinada por difracción de rayos X a bajas temperaturas usando la técnica de la cristalización in-situ. Los resultados experimentales han sido suplementados con cálculos teóricos.

8.2 METODOLOGÍA

8.2.1 Síntesis

El CH₃OC(O)SSCF₃ ha sido sintetizado por reacción del CH₃OC(O)SCI con Hg(SCF₃)₂ siguiendo una ruta sintética usada por Haas y colaboradores para compuestos similares^[13, 14] de acuerdo a la siguiente reacción:



Para la síntesis fueron empleadas técnicas de vacío convencional. Se condensó 5,61 mmol de CH₃OC(O)SCI sobre 2,88 mmol de Hg(SCF₃)₂ previamente secado en vacío a 0 °C. El frasco de reacción se mantuvo a – 30 °C con agitación por 15 min, se observó el desvanecimiento del color amarillo debido al CH₃OC(O)SCI. El curso de la reacción fue seguido por espectroscopia IR en fase gaseosa, observándose la desaparición de la absorción debida al estiramiento del enlace S–Cl a 555 cm⁻¹.

Después de este tiempo, los productos de reacción fueron separados por destilación trampa a trampa, utilizando baños a –45°, –80° y –196 °C. El compuesto

puro fue retenido en la trampa a $-45\text{ }^\circ\text{C}$, el rendimiento es casi cuantitativo, observándose sólo cantidades pequeñas de OCS y CO_2 en la trampa a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

El $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ fue sintetizado en un reactor metálico por reacción de HgF_2 (Fluka, 97 %) con CS_2 (Aldrich, 98 %) de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura.^[15]

8.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ es un líquido incoloro a temperatura ambiente, con el olor característico de los compuestos sulfenilcarbonílicos. El compuesto envasado en vacío es estable a temperatura ambiente por un par de días, en cambio cuando se expone al aire es estable sólo por períodos cortos de tiempo.

La caracterización espectroscópica realizada por Resonancia Magnética Nuclear muestra en el espectro de ^1H RMN una sola señal singlete localizada a 3,96 ppm que corresponde al grupo $\text{CH}_3\text{O}-$ de la molécula. Un valor de 3,48 ppm, fue reportado para la molécula relacionada, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$.^[16]

En el espectro de ^{19}F RMN se observó una sola señal singlete a $-46,8$ ppm asignada al grupo $\text{CF}_3\text{S}-$ que posee la molécula. Para los grupos $\text{CF}_3\text{SS}-$ los espectros de ^{19}F RMN observados poseen una resonancia en aproximadamente 45 ppm.^[17] Recientemente ha sido reportado el espectro de ^{19}F para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$, el cual muestra un singlete a $-41,8$ ppm asignada a los núcleos de fluor del grupo $\text{CF}_3\text{S}-$.^[18]

Adicionalmente, el espectro de ^{13}C RMN mostró tres señales singlete a 56,7; 125,3 y 166,3 ppm correspondientes a los grupos CH_3 , CF_3 y $\text{C}=\text{O}$, respectivamente del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$. Similares resultados fueron reportados para la molécula $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ ^[18] en su espectro de ^{13}C RMN la cual mostró 3 señales a 114,5; 126,3 y 176,9 ppm asignados a los grupos CF_3- , $-\text{SCF}_3$ y $\text{C}=\text{O}$, respectivamente.

La evidencia espectroscópica adicional para la identificación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ viene del análisis de sus espectros IR y Raman que mas adelante se trata con profundidad.

8.3.1 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS

El cromatograma de gases del compuesto medido en solución de éter etílico mostró un solo pico a un tiempo de retención de 5,8 min y una pureza superior al 98 %. Los detalles experimentales inherentes a la medida de GC-MS de este compuesto se muestran en Apéndice III (sección 15.3.1.5).

El espectro de masas para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ mostró el ión molecular como un pico de intensidad muy baja a $m/z = 192$. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados¹: 15 (65, CH_3^+), 59 (100, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 69 (35, CF_3^+), 79 (35, CH_3SS^+), 133 (20, CF_3SS^+), 148 (15, $\text{CH}_3\text{SSCF}_3^+$) y 161 (5, $\text{CF}_3\text{SSC}(\text{O})^+$).

8.4 ESTUDIO CONFORMACIONAL

En principio, se espera que el compuesto en estudio este presente en varias conformaciones posibles, dependiendo de la orientación que puede tomar alrededor de los enlaces simples, O–C, C–S y S–S de la molécula.

Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{X}$, para los cuales la orientación *syn* del ángulo diedro $\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$ es la preferida,^[8, 16, 19-22] se asume esta orientación alrededor del grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$ para la molécula en estudio. Por ello se estudió a los restantes ángulos diedros de la molécula, es decir $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{CS})$ y $\phi(\text{CS}-\text{SC})$.

En un paso inicial se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple S–S del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ realizando la optimización de la geometría molecular a medida que el ángulo diedro en estudio se varió en pasos de 30° , manteniéndose los restantes ángulos diedro fijados a una conformación *syn*, [$\phi(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ y $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{SS}) = 0^\circ$].

La curva de energía potencial obtenida con los métodos B3LYP y MP2 (6-31G*) para la rotación alrededor del enlace disulfuro se muestra en la Figura 8.1.

La rotación alrededor del enlace disulfuro S–S, presentan dos mínimos que corresponden a la conformación *gauche* de los enlaces C–S y S–C con respecto al

¹ En paréntesis se muestra la intensidad relativa y la asignación de los diferentes fragmentos.

enlace S–S, con valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS–SC})$ de aproximadamente $\pm 90^\circ$ (formas enantioméricas).

La curva de energía potencial para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS–SC})$ cercanos a 180° , correspondiente a una conformación *anti*, muestra un máximo de energía a valores de aproximadamente 5 kcal mol^{-1} .

Adicionalmente a estas dos formas enantioméricas provenientes de la rotación alrededor del enlace disulfuro pueden existir dos

conformaciones alrededor del enlace simple C–S, con el doble enlace carbonilo en orientación *syn* o *anti* con respecto al enlace S–S.

La función de energía potencial para la rotación interna alrededor del enlace simple C–S fue calculada (B3LYP/6-31G*) por optimización de la geometría a medida que se varía el ángulo diedro $\phi(\text{O=C–SS})$ en pasos de 30° , manteniendo una orientación *syn* alrededor del enlace simple C–O y *gauche* alrededor del enlace simple C–S. La curva obtenida se muestra en la Figura 8.2.

Como era de esperar, la rotación alrededor del enlace simple C–S resultó en dos mínimos de energía, la forma más estable *syn* [$\phi(\text{O=C–CS}) = 0^\circ$] se encuentra aproximadamente 1 kcal mol^{-1} inferior en energía que la forma *anti* [$\phi(\text{O=C–CS}) = 180^\circ$].

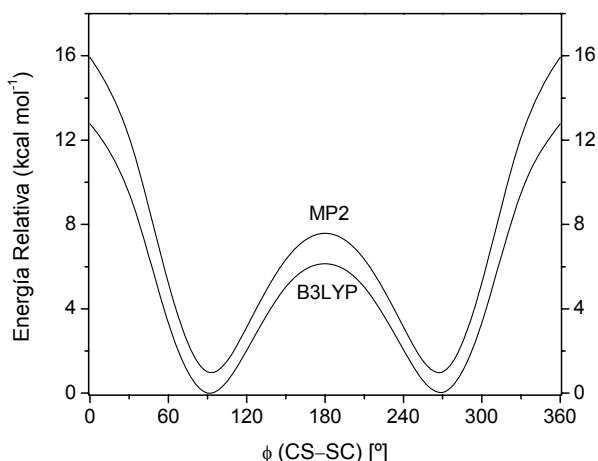


Figura 8.1 Curva de energía potencial del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS–SC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

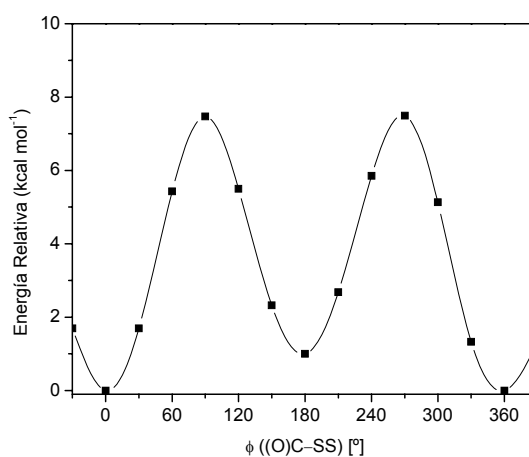


Figura 8.2 Curva de energía potencial del CH₃OC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{O=C–SS})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

A partir del análisis de estas curvas se prevé la existencia de al menos dos conformaciones para el compuesto en estudio, llamadas *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*, con referencia a la conformación adoptada alrededor de los enlaces simples O–C, C–S y S–S.

Con el fin de adquirir mayor información acerca de la estabilidad relativa de estos conformeros, se realizaron cálculos químicos complementarios con una 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 que se obtuvieron de estos cálculos (corregidos por la energía de punto cero) se muestran en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1 Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$, calculadas con diferentes niveles de aproximación teórica

Método	Base	Conformaciones*		
		s-s-g	s-a-g	a-s-g
B3LYP	6-31G*	0,00	1,01	6,46
	6-311++G**	0,00	0,78	6,44
MP2	6-31G*	0,00	1,08	--
	6-311++G**	0,00	--	--

* s-s-g = *syn-syn-gauche*; s-a-g = *syn-anti-gauche*; a-s-g = *anti-syn-gauche*

Los dos métodos teóricos predicen una estructura con orientación local plana *syn* alrededor de los enlaces simples O–C y C–S y orientación *gauche* alrededor del enlace disulfuro como el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$ (*syn-syn-gauche*), seguido por la estructura con orientación *syn*periplanar alrededor del enlace O–C, antiperiplanar alrededor del enlace C–S y *gauche* alrededor del enlace disulfuro S–S (*syn-anti-gauche*), estando esta conformación $1,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G**) superior en energía con respecto a la conformación más estable.

Las estructuras optimizadas para las conformaciones más estables de la molécula en estudio se muestran en la Figura 8.3. Como era de esperar, la optimización de geometría de la orientación *anti* alrededor del enlace simple C–O resultó 6,44 kcal mol⁻¹ superior en energía respecto a la forma más estable y se prevé que esta conformación no sea observada en las condiciones experimentales de este trabajo.

Para las dos formas más estables de la molécula, los valores de ángulo diedro calculado alrededor del enlace disulfuro, S–S son 91,68° (B3LYP) y 88,64° (MP2) para la conformación *syn-syn-gauche* y 90,56° (B3LYP) y 87,64° (MP2) para la *syn-anti-gauche*.

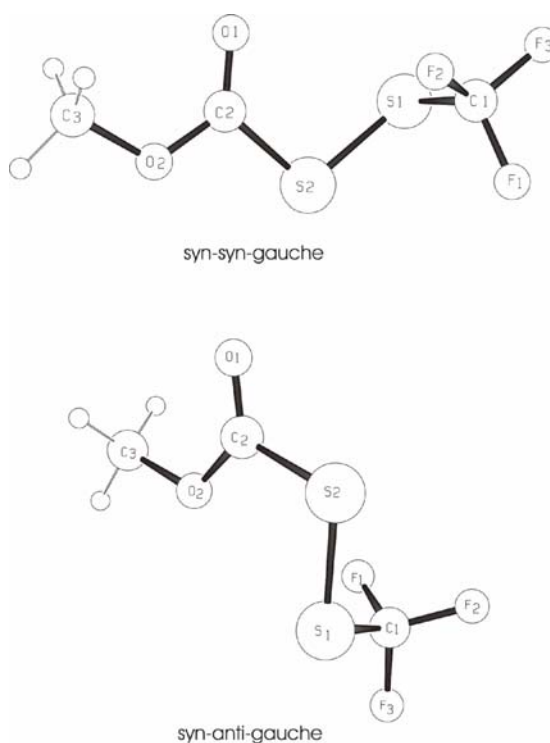


Figura 8.3 Representación esquemática molecular de los conformeros más estables del CH₃OC(O)SSCF₃

8.4.1 Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones más estables del CH₃OC(O)SSCF₃ a 25 °C

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

Para el CH₃OC(O)SSCF₃ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las dos conformaciones estables, *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche*. Además las dos estructuras estables del compuesto pueden presentarse en dos formas enantioméricas debido a la estructura de libro abierto alrededor del enlace S–S, las cuales tienen la misma energía; por lo que las dos estructuras poseen una degeneración igual a dos.

Para el cálculo del equilibrio conformacional se usó la ecuación de Boltzman (ecuación 15.1, para mayor ilustración de los pasos seguidos en dicho cálculo ver

Apéndice IV). En la Tabla 8.2 se presenta los valores de energía libre de Gibbs (Hartrees), energía libre relativa ΔG° ($\Delta G^\circ = G^\circ_{(\text{syn-anti-gauche})} - G^\circ_{(\text{syn-syn-gauche})}$) (kcal mol^{-1}), así como las poblaciones porcentuales relativas para los dos conformeros más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ calculados con los métodos B3LYP y MP2.

Tabla 8.2 Energía libre de Gibbs absoluta y relativa para las estructuras estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ y poblaciones porcentuales calculadas

Compuesto	Método ^a	Parámetro	Conformación	
			s-s-g	s-a-g
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$	B3LYP	G° (Hartree)	- 1362,684290	- 1362,682975
		ΔG° (kcal mol^{-1})	0,00	0,83
		% calculado a 25 °C	80,0	20,0
	MP2	G° (Hartree)	- 1359,874058	- 1359,871349
		ΔG° (kcal mol^{-1})	0,00	1,70
		% calculado a 25 °C	95,0	5,0

^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 la relación de las dos principales conformaciones del compuesto es 80:20 en tanto que según el método MP2 esta relación se hace mayor, 95:5.

8.5 ESTUDIO VIBRACIONAL

El estudio vibracional ha sido realizado principalmente por análisis de los espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$. Así, los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sustancia en fase gaseosa y Raman en fase líquida del compuesto se muestran en la Figura 8.4.

También se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311++G**. Los $3N - 6 = 33$ modos de vibración del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$, perteneciente al grupo puntual de simetría C_1 , son activos tanto en Raman como en IR. En la Tabla 8.3 se presentan los valores experimentales y calculados para las dos principales conformaciones del compuesto, *syn-syn-gauche* y *syn-anti-gauche* junto con una asignación tentativa propuesta para las bandas. Dicha asignación fue realizada por comparación de los números de ondas, intensidades relativas y vectores de desplazamiento de los modos normales fundamentales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias con los números de ondas experimentales obtenidos, así como por comparación con espectros de moléculas relacionadas, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$,^[16] $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$,^[8]

CF₃C(O)SCF₃^[18] y XC(O)SSCF₃ (X = Cl, F).^[4] Debido a que la mayoría de enlaces en la molécula tienen una fuerza de enlace similar y todos los átomos excepto el azufre, similares masas atómicas se espera que hayan grandes acoplamientos en los modos vibracionales, por lo que en algunos casos la asignación de los mismos es tentativa.

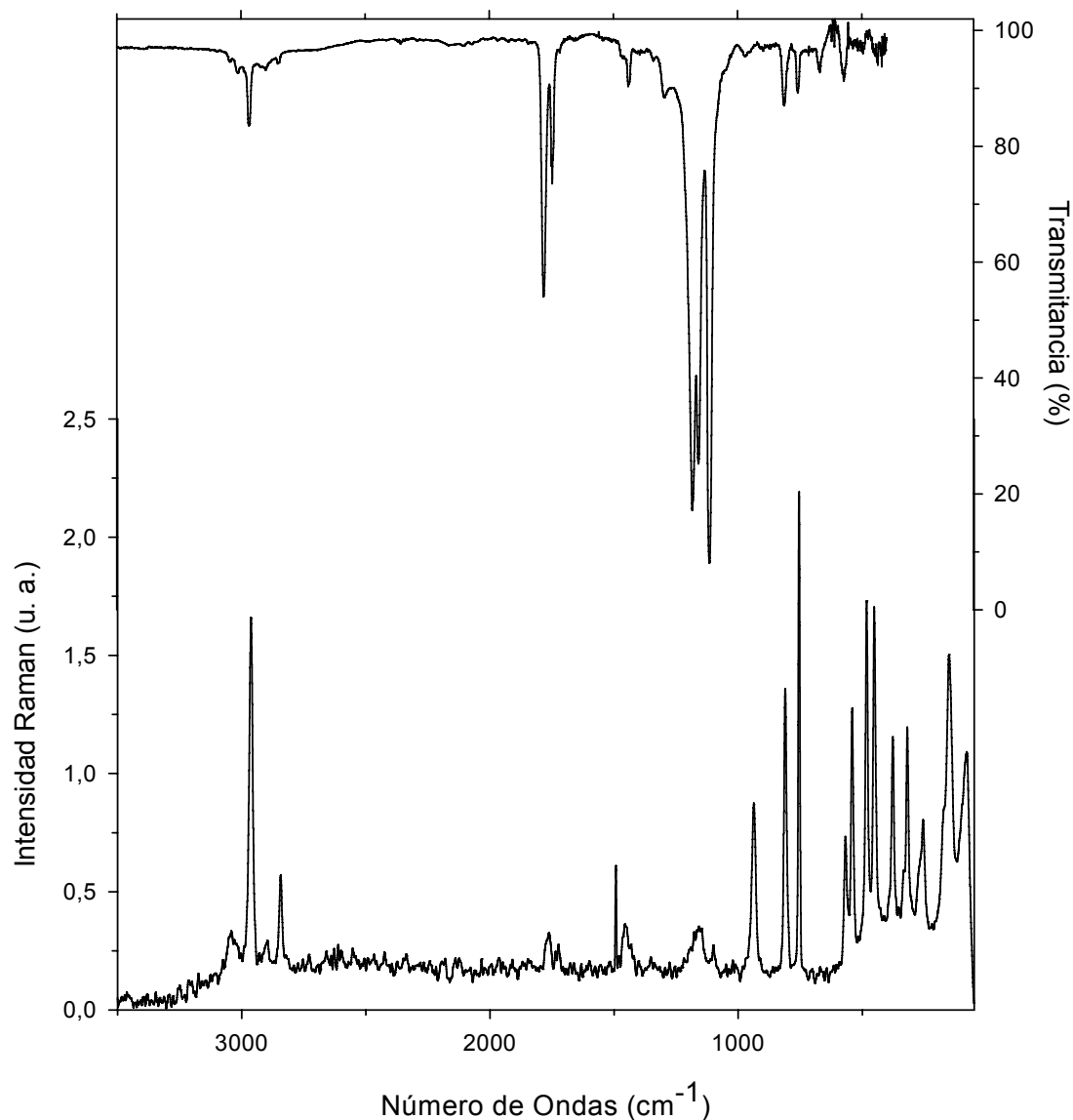


Figura 8.4 Espectros vibracionales del CH₃OC(O)SSCF₃. Trazo superior: espectro FTIR en fase gaseosa, contenida en una celda de 10 cm de camino óptico con ventanas de silicio (0,5 mm grosor), presión 7,2 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro Raman de la sustancia en fase líquida a temperatura 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, medido con 5 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

Tabla 8.3 Números de ondas experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G**) y asignación de los modos normales de vibración del CH₃OC(O)SSCF₃

Modo	Experimental		Teórico ^c		Asignación/ (Descripción aproximada) /Simetría
	IR ^a	Raman ^b	B3LYP/6-311++G**		
			s-s-g	s-a-g	
	3045				2 x v ₁₀
v ₁	3014 vvw	3041 vvw	3173 (1)	3174 (1)	v _{as} (CH ₃) /A'
v ₂	2967 w	2962 s	3140 (2)	3141 (2)	v _{as} (CH ₃) /A'
	2902	2896			v ₄ + v ₁₃
v ₃	2849 vvw	2843 w	3127 (2)	3061 (5)	v _s (CH ₃) /A'
	2380				2 x v ₁₀
	2349				v ₁₀ + v ₁₂
v ₄	1782 s	1762 vw	1821 (41)		v(C=O) /A'
v ₄	1750 1747 m 1743	1736 vvw 1724 vvw		1788 (69)	v(C=O) /A'***
v ₅		1493 m	1495 (2)	1494 (2)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₆			1484 (2)	1484 (2)	ρ _{as} (CH ₃) /A'
v ₇		1457 w	1467 (2)	1467 (3)	δ _s (CH ₃) /A'
v ₈			1210 (19)	1217 (59)	δ _{as} (CH ₃) /A'
				1186 (75)	v _{as} (C-O-C) + ρ _s (CH ₃) /A'***
v ₉			1167 (3)	1167 (< 1)	ρ _s (CH ₃) /A'
v ₁₀	1180 vs		1165 (100)		v _{as} (C-O-C) /A'
v ₁₁			1152 (24)	1138 (29)	v _{as} (C-F) /A'
v ₁₂	1159 s	1158 vw	1139 (37)	1148 (46)	v(C-F) /A'
v ₁₃	1115 vs	1102 vvw	1090 (99)	1088 (100)	v _s (CF ₃) /A'
v ₁₄	971 vvw	937 m	954 (1)	966 (2)	v _{as} (CH ₃ O-) /A'
v ₁₅	812 w	811 s	820 (7)	825 (9)	τ(H-C-O-C) /A'
v ₁₆	757 w	755 vs	749 (3)	749 (3)	δ _s (CF ₃) /A'
v ₁₇	671 vw		675 (2)	674 (2)	δ _{oop} (O-C(O)S) /A'
v ₁₈		568 m	558 (< 1)	555 (< 1)	v(S-S) + ρ(CF ₃) /A'
v ₁₉		541 s	534 (< 1)	534 (< 1)	δ _s (CF ₂) /A'
v ₂₀		519 vvw	516 (< 1)	505 (< 1)	v(S-S) /A'
v ₂₁		483 s	472 (2)		v((O)C-S) /A'
v ₂₂		452 s	446 (2)	446 (1)	v(S-CF ₃) /A'
		415 vvw		437 (1)	τ(C-O-C-S) /A'***
v ₂₃		378 s	371 (1)		τ(C-O-C-S) /A'
		355 vw		387 (1)	τ((O)C-C-S) /A'***
v ₂₄		319 s	329 (1)	326 (< 1)	ρ _{as} (SCF ₃) /A'
v ₂₅			311 (2)	309 (< 1)	ρ _{as} (OCH ₃) /A'
v ₂₆		256 m	245 (1)	257 (2)	τ(C-O-C=O) /A'
v ₂₇		152 m	167 (< 1)	170 (< 1)	τ _{oop} (C-O-C-S) /A'
v ₂₈			145 (< 1)	146 (< 1)	ρ(CH ₃ -O) /A'
v ₂₉			135 (< 1)	132 (< 1)	τ(CH ₃ -O) /A'
v ₃₀			114 (< 1)	113 (< 1)	ρ(CH ₃) /A'
v ₃₁		79 m	59 (< 1)	59 (< 1)	ρ _s (CH ₃ + OC(O)) /A'
v ₃₂			45 (< 1)	45 (< 1)	Vibración de toda la molécula /A'
v ₃₃			37 (< 1)	39 (< 1)	τ(SCF ₃) /A'

^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% = 619 KM/mol para la conformación *syn-syn-gauche*] y [100% = 512 KM/mol para la conformación *syn-anti-gauche*]. ** modos normales vibracionales de la segunda conformación mas estable, *syn-anti-gauche* del CH₃OC(O)SSCF₃.

Los cálculos químicos predicen la existencia de dos conformaciones del CH₃OC(O)SSCF₃ a temperatura ambiente, siendo el más estable la forma *syn-syn-gauche*. La apariencia general del espectro vibracional del compuesto está dominada por la conformación más estable. Sin embargo, la presencia de una segunda conformación se hace evidente en el espectro FTIR en fase gaseosa del compuesto.

Es sabido que el modo normal de vibración de compuestos carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$ es muy sensible a las propiedades conformacionales en este tipo de compuestos.^[8, 23] Como se puede observar en la Figura 8.5 dos absorciones son evidentes en esta región centrada a 1782 y 1747 cm⁻¹.

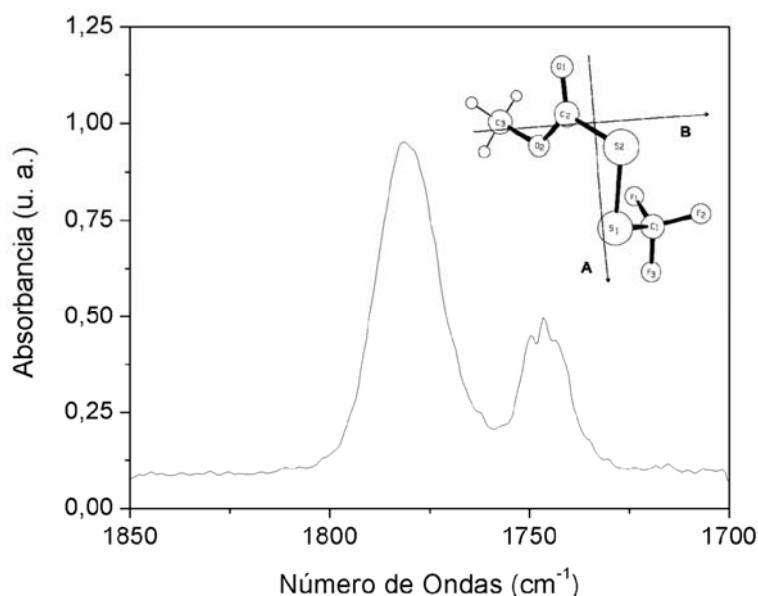


Figura 8.5 Región de estiramiento vibracional del C=O en el espectro IR, medido en fase gaseosa del CH₃OC(O)SSCF₃ (8,3 mbar). Se muestra los momentos principales de inercia (A y B) para la conformación *syn-anti-gauche* de la molécula

La banda ubicada a mayores números de ondas es asignada al modo de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ del confórmero más estable de la molécula, *syn-syn-gauche*; en tanto que la banda a menores números de ondas puede asignarse a la segunda conformación de la molécula, *syn-anti-gauche*. Esta segunda banda muestra un contorno de banda muy bien definido. Debido a la orientación casi paralela del oscilador del grupo carbonilo con respecto al eje principal de inercia A para el modo normal de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, para la conformación *syn-gauche-anti* se espera un contorno rotacional de banda del tipo A, la cual puede ser claramente observada en

la Figura 8.5, en la que además se muestra el eje principal de inercia B (los ejes de inercia A y B se encuentran en el plano de la hoja, en tanto que el eje C es perpendicular a dicho plano).

Adicionalmente, la asignación propuesta de las dos bandas de la zona carbonílica del espectro IR fue estudiada por comparación con los números de ondas calculados (B3LYP/6-311++G**). Así la diferencia del número de onda calculado para este modo vibracional, $\nu(\text{C}=\text{O})$ entre las dos conformaciones es $+33 \text{ cm}^{-1}$, valor que está en muy buena concordancia con el experimental observado de $+35 \text{ cm}^{-1}$.

Otros modos vibracionales que dan cuenta de este equilibrio conformacional caen en la zona baja del espectro Raman medido en fase líquida, en la cual se evidencian bandas de muy baja intensidad asignadas a los modos $\tau(\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{S})$ de la segunda conformación, *syn-anti-gauche* de la molécula. De acuerdo a los cálculos teóricos los otros modos fundamentales de ambos conformeros difieren con muy pocos números de onda o tienen una intensidad muy baja, razón por la cual no se hicieron evidentes en nuestro trabajo experimental.

Adicionalmente se realizó la determinación de la composición conformacional derivada de la integración del área bajo la curva de las absorciones de los C=O para las dos formas presentes, la *syn-syn-gauche* y la *syn-anti-gauche* del espectro FTIR medido en fase gaseosa.² Así la relación de áreas obtenida del espectro IR en fase gaseosa de las dos bandas carbonílicas es igual a $A(\textit{syn-anti-gauche})/A(\textit{syn-syn-gauche}) = 0,24$. Este análisis resultó en una composición del 80,9 % de la forma más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ a temperatura ambiente, este valor calculado a partir de datos experimentales esta en muy buena concordancia con el valor teórico calculado que resultó en una composición del 80% de la forma más estable.

Además de los modos normales ya mencionados cabe resaltar en esta parte el estiramiento simétrico del grupo CF_3 a 1115 cm^{-1} observado en el espectro IR como una de las absorciones más intensas. Esta asignación concuerda con la

² Se usó la ecuación modificada de Lambert-Beer ($A_n = \xi \cdot b \cdot C_n$) / A_n es la absorbancia, en este caso el área bajo la curva de las absorciones del C=O para cada una de las conformaciones; ξ es el coeficiente de absorción que se obtuvo con datos provenientes de cálculos teóricos para la molécula, la relación $\xi_1/\xi_2 = 0,71$ (ξ_1 corresponde a la conformación más estable y ξ_2 a la segunda conformación) y C_n es la concentración de cada una de las conformaciones presentes en el equilibrio.

realizada para las especies, XC(O)SSCF₃ (X = Cl, F)^[4] y CF₃C(O)SCF₃,^[18] con valores experimentales hallados de 1116, 1119 y 1120 cm⁻¹, respectivamente.

El modo normal de vibración correspondiente a movimientos fuera del plano (oop) (suponiendo una simetría local plana alrededor del átomo de carbono sp²) se observó como señal de muy baja intensidad en el espectro IR en fase gaseosa a 671 cm⁻¹ asignado como δ_{oop} (O–C(O)S) en la Tabla 8.3, los valores reportados para este modo en CH₃OC(O)SNCO^[16] y FC(O)SSCF₃^[4] son 681 y 636 cm⁻¹, respectivamente.

Por otro lado el modo característico debido al estiramiento del enlace disulfuro ν (S–S) es observado como una señal de mediana intensidad a 568 cm⁻¹ en el espectro Raman del líquido acoplada al modo ρ (CF₃). Similares valores se han reportado para el caso de FC(O)SSCF₃ (567 cm⁻¹), FC(O)SSC(O)F (555 cm⁻¹), FC(O)SSC(O)CF₃ (549 cm⁻¹) y FC(O)SSC(O)CF₂Cl (535 cm⁻¹).

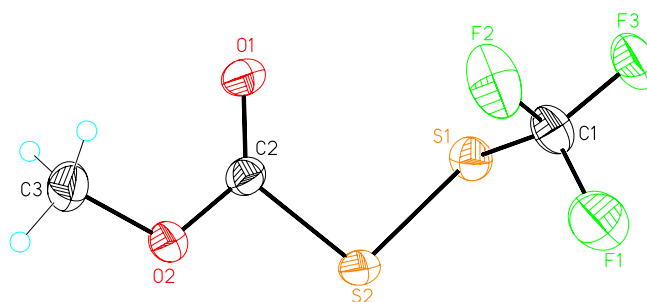
En el espectro Raman del compuesto en fase líquida se ven señales intensas ubicadas a 483 y 452 cm⁻¹ asignadas a los modos de estiramiento C(sp²)–S y S–C(sp³), respectivamente. Estos mismos modos vibracionales para el FC(O)SSCF₃ aparecen en el espectro Raman en fase líquida respectivamente a 491 y 452 cm⁻¹ y para el CF₃C(O)SCF₃ el modo de estiramiento S–C(sp³) esta ubicado en 464 cm⁻¹ en su respectivo espectro Raman.

8.6 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS

Usando la técnica de cristalización in-situ,^[24] se obtuvo un monocristal apropiado de CH₃OC(O)SSCF₃ a 203 K, del cual se obtuvo el patrón de difracción de rayos X usando un láser infrarrojo focalizado.

La sustancia cristaliza en el sistema cristalino triclinico (grupo espacial $P\bar{1}$) conteniendo 4 moléculas en su celda unidad con las siguientes dimensiones: $a = 6,4698(5)$ Å, $b = 9,0499(8)$ Å, $c = 12,5700(11)$ Å y $\alpha = 97,219(6)^\circ$, $\beta = 93,131(5)^\circ$, $\gamma = 96,888(5)^\circ$. El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detallan en Apéndice II (sección 15.2.1.3), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas del CH₃OC(O)SSCF₃.

En la Figura 8.6 se muestra la estructura molecular del compuesto. La conformación adoptada corresponde a la forma *syn-syn-gauche*, con valores de ángulos diedros para el resto 0.



$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}$ —
ligeramente desviados de la planaridad, así se tiene para las conformaciones *syn*, valores de:

$\phi(\text{C3O2}-\text{C2O1}) = -2,4(4)^\circ$ y $\phi(\text{O1C2}-\text{S2S1}) = 0,5(3)^\circ$. La estructura molecular adoptada alrededor del enlace disulfuro es del tipo *gauche*, con un valor de ángulo diedro $\phi(\text{C2S2}-\text{S1C1})$ de $92,74(15)^\circ$.

Figura 8.6 Estructura molecular de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ determinada por análisis de difracción de rayos X

En la Tabla 8.4 se listan los valores de los parámetros geométricos más relevantes del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ en estado sólido.

Tabla 8.4 Parámetros geométricos seleccionados, experimentales y calculados para el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$, *syn-syn-gauche*

Parámetros ^a	rayos X	B3LYP	MP2
		6-311++G**	6-311++G**
S1-C1	1,801(3)	1,841	1,814
S-S	2,0110(15)	2,076	2,056
S2-C2	1,806(3)	1,831	1,804
O=C	1,193(4)	1,193	1,201
O-C	1,316(4)	1,335	1,340
C1-F ^b	1,328(5)	1,342	1,338
C1-S-S	100,26(15)	101,1	98,9
C2-S-S	101,71(14)	101,4	100,1
F2-C-S	113,10(3)	113,3	113,0
O=C-S	125,90(3)	126,9	127,3
$\phi(\text{C1-S-S-C2})$	92,74(15)	91,7	88,6
$\phi(\text{S-S-C-F3})$	177,40(2)	-178,8	-178,7
$\phi(\text{S-S-C=O})$	0,5(3)	-0,3	-0,0
$\phi(\text{C-O-C=O})$	-2,4(4)	-0,1	-0,2

^a para la numeración atómica ver la Figura 8.6, ^b valor promedio de la distancia de enlace C-F en Å, los ángulo en grados (°).

Los valores de los parámetros geométricos experimentales obtenidos son bien reproducidos en general por los resultados teóricos obtenidos. La mayor

discrepancia observada es en la distancia de enlace S–S, para la cual inclusive con el conjunto de bases extendido usado 6-311++G** ambos métodos teóricos predice una longitud de enlace S–S bastante superior al encontrado experimentalmente (0,065 Å, B3LYP) y (0,045 Å, MP2) superiores. Los enlaces C1–S1 y S2–C2 son mejor reproducidos por el método MP2, este método falla a la hora de reproducir la longitud de enlace del C=O que es muy bien reproducido por el método B3LYP.

En el empaquetamiento cristalino de la molécula se observan interacciones intermoleculares, S...O entre los átomos de S1 y O1 de una molécula con los átomos O1 y S1 de otra molécula, respectivamente como puede verse en la Figura 8.7, la distancia de esta interacción intermolecular es de 3,169 Å.

En moléculas fluoradas en las que no hay otra posibilidad de estabilización del empaquetamiento cristalino son comunes las interacciones intermoleculares F...F. De acuerdo a los cálculos químico cuánticos las interacciones F...F en sistemas aromáticos puede contribuir por encima de 14 kcal mol⁻¹ a la energía de estabilización local.^[25]

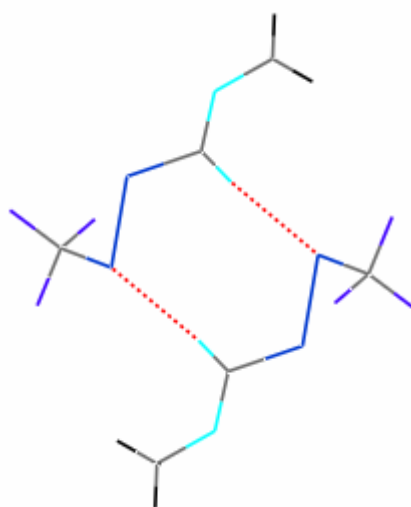


Figura 8.7 Ilustración de la unión intermolecular S...O tipo puentes de hidrógeno entre dos moléculas de CH₃OC(O)SSCF₃

En la molécula en estudio el grupo trifluorometilo interactúa a través de interacciones C–F...F–C con los átomos de flúor de otras dos moléculas y existe también una unión intermolecular F...S hacia una tercera molécula, siendo la distancia promedio de las interacciones C–F...F–C de 2,896 Å. Este valor está dentro del rango encontrado de estudios estructurales en los cuales las interacciones C–F...F–C con valores de 2,77 y 3,16 Å han sido encontrados en los empaquetamientos cristalinos.^[26, 27]

El estudio de interacciones intramoleculares en sistemas que contienen átomos de azufre y oxígeno separados por distancias de no enlace 1,4 S...O atrajo la atención de varios autores. En fase cristalina los compuestos de este tipo presentan distancias de no enlace 1,4 S...O en el rango de valores de 2,773(2) – 3.158(4) Å,^[28] muy por debajo del valor de la suma de los radios de van der Waals de los átomos

de azufre y oxígeno (3,3 Å).^[29] A partir de esta observación se establece la presencia de interacciones intramoleculares, descartándose efectos provenientes del empaquetamiento. Para el caso de compuestos conteniendo átomos de azufre divalentes se ha demostrado que la conjugación electrónica es el efecto causante del acortamiento de la distancia de contacto S...O.^[30]

Para el caso del compuesto en estudio, CH₃OC(O)SSCF₃ hay una distancia intramolecular 1,4 S...O definida por el átomo de azufre unido al grupo CF₃ y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Si observamos en la Figura 8. podemos ver que esta interacción se da entre los átomos O1...S1 con un valor de 3,080 Å. El valor de ángulo diedro alrededor del enlace C2-S2 es 0,5(3) Å favoreciendo esta conformación casi plana a la deslocalización electrónica de los electrones π no enlazantes del átomo de azufre, la cual resulta en interacciones de atracciones mayores entre los átomos de azufre y oxígeno.

En la Figura 8.8 se muestra en empaquetamiento cristalino de las moléculas de CH₃OC(O)SSCF₃ a través del plano *bc*.

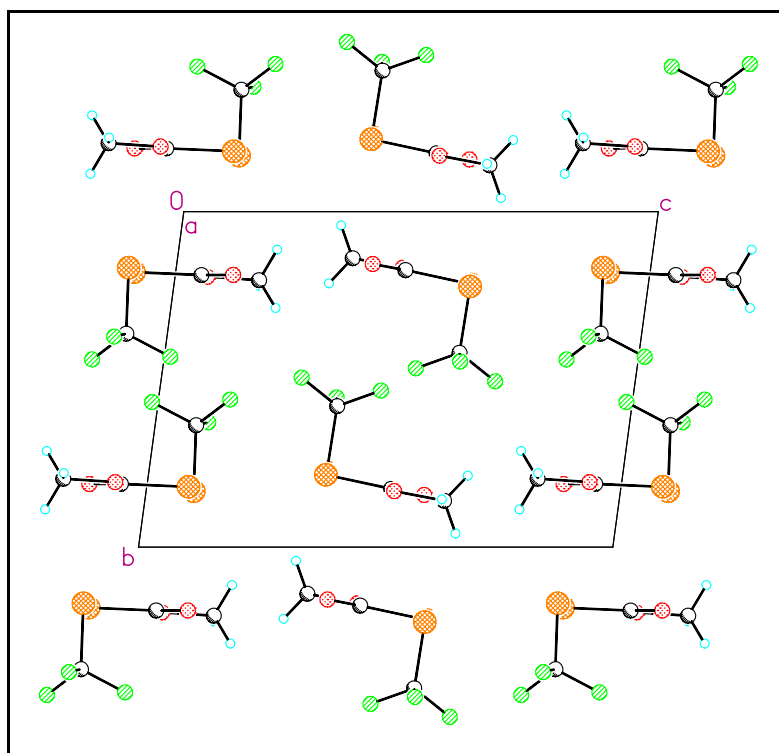


Figura 8.8 Vista del empaquetamiento cristalino del CH₃OC(O)SSCF₃ a lo largo del plano *bc*, determinada por análisis de difracción de rayos X a baja temperatura

8.7 DISCUSIÓN

De acuerdo a los espectros vibracionales medidos en fase gaseosa y líquida la molécula en estudio esta presente en dos conformaciones que difieren en la orientación relativa alrededor del enlace simple C2–S2, con la conformación *syn* alrededor de este enlace como la forma presente mayoritariamente, seguida por la forma *anti*. A temperatura ambiente la conformación más estable aporta con un 75% al equilibrio conformacional en fase vapor. Estos resultados fueron bien reproducidos por los cálculos teóricos que predicen la existencia de dos conformaciones del compuesto en fase gaseosa, siendo la forma anti alrededor del enlace simple C2–S2 0,78 kcal mol⁻¹ (B3LYP) y 1,21 kcal mol⁻¹ (MP2) superior en energía a la forma *syn*. El cálculo de la población teórica en el equilibrio conformacional resulto en la relación 80:20 entre la conformación más estable *syn-syn-gauche* y la segunda conformación.

Los parámetros estructurales experimentales más importantes son el valor del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro y la distancia de enlace del mismo, para el compuesto en estudio. Breitzer y colaboradores^[31] han reportado el análisis de la estructura cristalina de muchos compuestos disulfuro. La gráfica de la longitud de enlace S-S en función de la torsión del ángulo diedro alrededor del mismo revela la mayor densidad de puntos en la región de longitud de enlace entre 2,00 – 2,06 Å y las torsiones de ángulos diedro entre 75 y 90°. Similar comportamiento ha sido observado en estructuras de compuestos disulfuro en fase gaseosa. De acuerdo con esta tendencia los valores de longitud de enlace y ángulo de torsión alrededor del enlace disulfuro para el CH₃OC(O)SSCF₃ son 2,0110(15) Å y 92,74(15)°, respectivamente.

Estudios realizados previamente reportaron valores menores a 90° de ángulo diedro en compuestos peróxido y disulfuro con dos sustituyentes con hibridación sp², mientras que si ambos sustituyentes poseen hibridación sp³ estos valores de ángulo diedro son mayores a 120°. ^[32, 33] El valor de ángulo diedro ligeramente superior a 90° obtenido para el compuesto en estudio se puede racionalizar asumiéndose una combinación de hibridación alrededor del enlace disulfuro, hibridación sp² del átomo de carbono vecino a uno de los átomos de azufre e hibridación sp³ para el otro átomo de carbono vecino al otro átomo de azufre.

Además existe un dato adicional a la generalización seguida en el párrafo anterior y es la electronegatividad de los átomos de flúor. Así para los disulfuros de acilo FC(O)SSCF_3 ^[4] y FC(O)SSCH_3 ^[5] previamente estudiados en fase gaseosa, los valores de ángulo diedro obtenidos fueron $\phi(\text{CS}-\text{SC}) = 95.0$ (27) y 83.5 (15)°, respectivamente. Por lo que la electronegatividad de los átomos de flúor también juegan un papel fundamental en el valor de ángulo diedro alrededor del S-S en la molécula estudiada, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$.

8.8 CONCLUSIONES

Se sintetizó por primera vez en laboratorio el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$. La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico-cuánticos permitió estudiar detalladamente las propiedades vibroconformacionales y estructurales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$.

La técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas reveló la presencia de una sola conformación, la *syn-syn-gauche*. Sin embargo, resultados experimentales (espectros IR y Raman) y teóricos muestran la presencia de dos conformaciones de la molécula a temperatura ambiente.

Adicionalmente, los dos métodos computacionales usados predijeron muy bien los valores de ángulos diedros de la estructura molecular del compuesto con valores similares a los obtenidos por difracción de rayos X. Los métodos son menos eficaces en la predicción de longitudes de enlace alrededor de los átomos de azufre.

8.9 REFERENCIAS

- [1] L. Andersen, L. Blomberg, M. Flegel, L. Lepsa, B. Nillson, M. Verlander, *Biopolymers* **2000**, *55*, 227-250.
- [2] M. Verlander, *Chim. Oggi-Chem. Today* **2002**, *20*, 62-66.
- [3] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [4] A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.
- [5] A. C. Fantoni, C. O. Della Védova, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 240-245.

- [6] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 21, 4418-4425.
- [7] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7070-7077.
- [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] C. O. Della Védova, R. M. Romano, H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5395-5398.
- [10] Q. Shen, R. Krisak, K. Hagen, *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 13-19.
- [11] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, H. Oberhammer, S. Parson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12623-12631.
- [12] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3740-3748.
- [13] A. Haas, H. Reinke, J. Sommerhoff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 466-467.
- [14] A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3, 383-395.
- [15] E. H. Man, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3575-3577.
- [16] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9074-9080.
- [17] C. A. Burton, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6545-6547.
- [18] S. E. Ulic, C. O. Della Védova, A. Hermann, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 6211-6216.
- [19] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2385.
- [20] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 60, 348-360.
- [21] H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2430.
- [22] C. Müller, A. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5440-5443.
- [23] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 787-798.
- [24] R. Boese, M. Nussbaumer, in *Organic Crystal Chem., Vol. 7* (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, pp. 20-37.
- [25] C. F. Matta, N. Castillo, R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3669-3681.
- [26] A. R. Choudhury, U. K. Urs, T. N. Guru Row, K. Nagarajan, *J. Mol. Struct.* **2002**, 605, 71-77.

-
- [27] D. Chopra, K. Nagarajan, T. N. GuruRow, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1035-1039.
- [28] F. T. Burling, B. M. Goldstein, *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 738-744.
- [29] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [30] F. T. Burling, B. M. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2313-2320.
- [31] J. G. Breitzer, A. I. Smirnov, L. F. Szczepura, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1421-1429.
- [32] F. Trautner, K. Gholivand, P. García, H. Willner, M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3079-3085.
- [33] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.

CAPÍTULO 9

“CONCLUSIONES”

9.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de los Capítulos que componen esta primera parte de tesis doctoral se ha presentado la síntesis y el estudio de las propiedades vibracionales, conformacionales y estructurales de compuestos derivados del cloruro de metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$. Se estudiaron derivados del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$, cuya sistematización en los resultados alcanzados nos ayudarán a entender mejor el comportamiento conformacional de este tipo de moléculas.

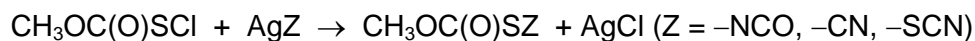
Cabe destacar que la síntesis química requirió de un esfuerzo adicional, debido a que muchos de los compuestos sintetizados en este trabajo son nuevos. Se obtuvieron compuestos que son líquidos a temperatura ambiente con relativamente elevada presión de vapor, pasando por compuestos líquidos con muy baja presión de vapor hasta compuestos sólidos en condiciones normales de presión y temperatura. La importancia del estado de agregación de las sustancias sintetizadas radica en el tipo de medidas experimentales que pueden realizarse para su estudio posterior.

El estudio sistemático de las propiedades vibroconformacionales y estructurales de los compuestos de las familias $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$ representan un desafío adicional, pues dependiendo de los sustituyentes en Z o en YX, las propiedades conformacionales pueden ser disímiles. El estudio detallado de estas propiedades fue posible gracias al uso de una amplia gama de técnicas experimentales que incluyeron técnicas de cristalización in-situ para la medida de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos a temperatura ambiente.

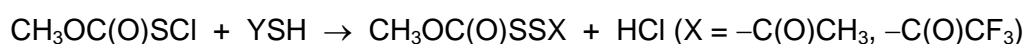
9.2 SÍNTESIS QUÍMICA

Uno de los objetivos primarios de este trabajo de investigación fue la síntesis de nuevos compuestos sulfenilcarbonílicos covalentes. A lo largo de los Capítulos precedentes se detallaron las rutas sintéticas para la obtención de los mismos.

Así para la obtención de derivados pseudohalogenados de compuestos sulfenilcarbonílicos obtenidos en este trabajo de investigación se empleó la reacción de sustitución siguiente:



Además, como se mencionó en la hipótesis que orienta este trabajo, las reacciones en las que participan los compuestos sulfenilcarbonílicos son variadas.^[1, 2] En este sentido pudo ser evidenciada la versatilidad del cloruro de metoxycarbonilsulfenilo $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ como un buen precursor para formar disulfuros y/o ésteres sulfénicos en presencia de tioles y/o sus respectivas sales, siguiendo las reacciones generales siguientes:



Si bien las rutas sintéticas empleadas son similares para las especies de las dos familias $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$, las condiciones experimentales empleadas para la obtención de cada una de las especies fueron diferentes. Sin embargo una característica común en la obtención de derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ es la baja temperatura a la cual deben ponerse en contacto los reactivos (que van desde -50 °C hasta -10 °C) variando después de esta etapa las condiciones de temperaturas y tiempos de reacción para cada una de las especies estudiadas.

9.3 ESTRUCTURA Y CONFORMACIÓN DE DERIVADOS $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$ Y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$

9.3.1 Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$

Para compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC(O)SZ}$, se conoce que la orientación *syn* alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{CO-C(O)}) = 0^\circ$ es la preferida.^[3-6] Adicionalmente una estructura local plana del grupo $-\text{C(O)SZ}$ abre la posibilidad de dos conformaciones distintas, caracterizadas por ángulos diedros $\delta(\text{C(O)-SZ}) = 0^\circ$ (conformación *syn*) y $\delta(\text{C(O)-SZ}) = 180^\circ$ (conformación *anti*) alrededor del enlace simple C-S. Sin embargo una extensa comprobación experimental da cuenta que la forma preferida es la forma *syn*.^[7, 8] Cabe mencionar que una contribución importante de la forma *anti* fue encontrada para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ ^[9] y compuestos del tipo FC(O)SY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{CF}_3$).^[10] Esta estabilidad de la conformación *anti* estaría relacionada con el efecto

anomérico, a través de interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre ($lp\sigma_s$) y el orbital antienlazante σ^*_{C-X} ($X = F, O$) altamente favorecidas por la electronegatividad de los átomos en X.

En este sentido, los aportes realizados en este trabajo de tesis doctoral a la problemática conformacional de compuestos sulfenilcarbonílicos apuntaron al análisis de las especies $CH_3OC(O)SNCO$, $CH_3OC(O)SCN$ y $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$. Para arribar a conclusiones comparativas en este grupo de moléculas partiremos de las conformaciones adoptadas por estas especies alrededor de los enlaces C–S y S–N.

Así para la rotación alrededor del enlace C–S mostrada en la Figura 9.1, se observan dos regiones que corresponden a mínimos (0 y 180°) con simetría local plana alrededor del enlace simple C–S.

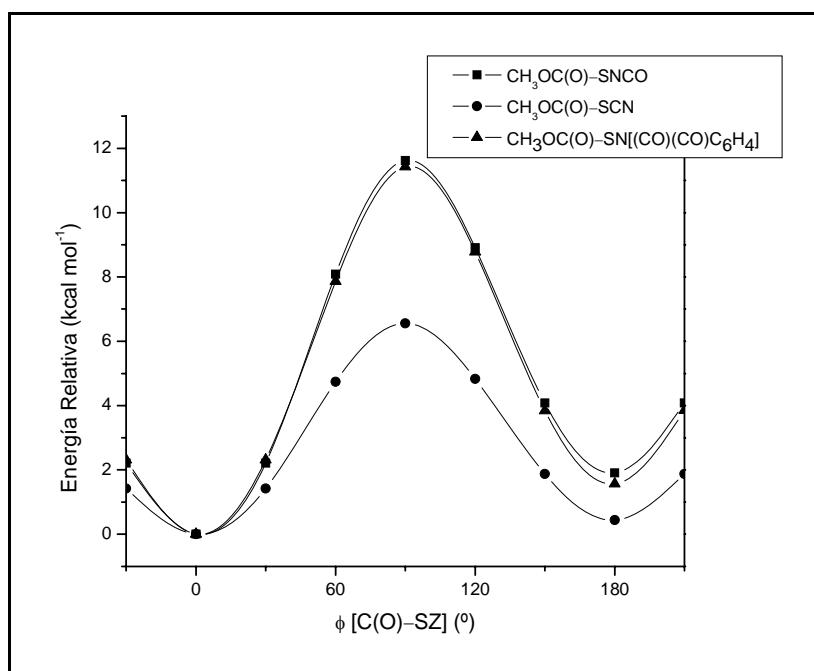


Figura 9.1 Curva de energía potencial de los derivados $CH_3OC(O)SZ$ en función de la variación del ángulo diedro ϕ (C(O)–SZ) calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

El comportamiento conformacional encontrado resulta congruente con los resultados previos reportados para especies similares,^[7, 10] siendo la conformación *syn* [$\phi(C(O)-SZ) = 0^\circ$] la más estable para las especies estudiadas en esta familia. Cabe resaltar los resultados obtenidos para el $CH_3OC(O)SCN$ donde se observa una

contribución importante de la forma *anti*, que alcanza un 39% de acuerdo con el análisis del espectro IR medido en fase gaseosa a temperatura ambiente.

La rotación alrededor del enlace S–N de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ mostrada en la Figura 9.2 resultó en una simetría local plana para el primero y conformación del tipo *gauche* para el segundo de los compuestos mencionados.

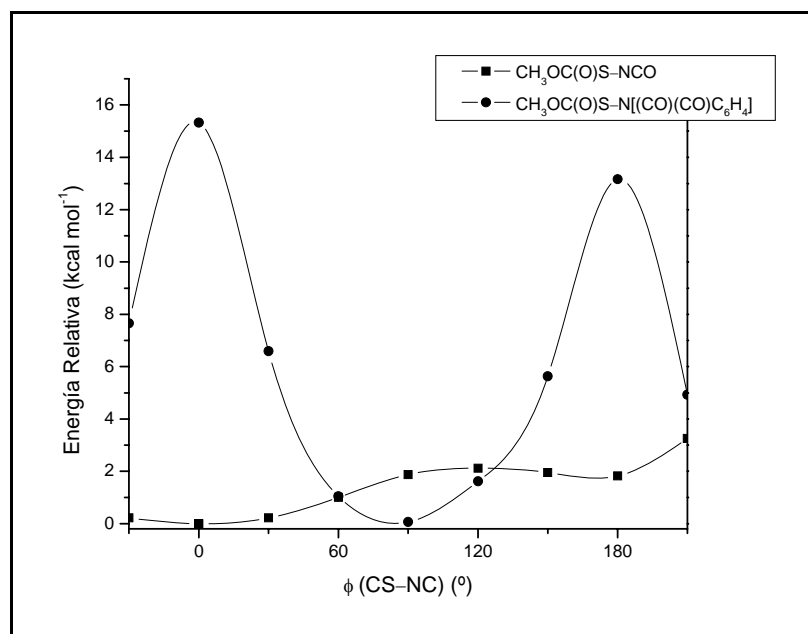


Figura 9.2 Curva de energía potencial para dos especies de la familia $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SZ}$ en función de la variación del ángulo diedro ϕ (CS–NC) calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

La especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ presenta dos conformaciones estables alrededor del enlace S–N, correspondientes a la forma *syn* como la más estable y una segunda conformación *anti*. Ambas formas son observadas en el espectro IR medido en fase gaseosa. Este comportamiento conformacional también fue observado en el $\text{FC}(\text{O})\text{SNCO}$.^[11] Cuando la temperatura se disminuye lo suficiente para que la sustancia cristalice, se obtuvo un monocristal que adopta la conformación más estable *syn-syn-syn* para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$.

A diferencia del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ presenta un solo mínimo que corresponde a una conformación *gauche* alrededor del enlace S–N con máximos a valores de ángulo diedro $\phi(\text{CS-NC}) = 0$ y 180° . Este fenómeno puede ser explicado debido a la mayor resonancia aportada por el doble enlace N=C en el sistema –SNCO de la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ que hace que esta

molécula sea plana, no observándose este aporte para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$.

La estructura molecular de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ se caracterizan por la presencia de un plano de simetría. Esta característica puede ser racionalizada debido a la deslocalización electrónica promovida por los pares libres de electrones del átomo de azufre. Así la planaridad de la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ es explicada por conjugación del sistema π entre el doble enlace del grupo $\text{C}=\text{O}$ y el grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vía los pares libres de electrones del átomo de azufre. Para esta especie la estabilización por deslocalización electrónica es mayor que el impedimento estérico esperado debido a la interacción de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. En efecto el valor del ángulo de enlace $\text{C}-\text{S}-\text{N} = 100,5(9)^\circ$ es superior a los normalmente encontrados para este tipo de enlaces.

La especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ con simetría molecular C_1 está caracterizada por una estructura global en la que pueden reconocerse la presencia de planos moleculares, uno de ellos conteniendo al resto metoxicarbonilsulfenilo y otro plano casi perpendicular [$\phi(\text{CN}-\text{SC}) = -83,16^\circ$ (no refinado)] al anterior conteniendo al resto ftalimido. El análisis por difracción de rayos X de esta especie denota la presencia de una única conformación *syn-syn-gauche* alrededor de los enlaces simples $\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{S}$ y $\text{S}-\text{N}$.

9.3.2 Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$

Los compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SYX}$ con $\text{Y} = \text{O}$ o S pueden clasificarse como pertenecientes a las familias de ésteres sulfénicos o disulfuros, cuya propiedad estructural característica es la conformación tipo *gauche* alrededor de los enlaces simples $\text{S}-\text{O}$ y $\text{S}-\text{S}$, con el valor ideal de ángulo diedro [$\phi(\text{CS}-\text{YX})$] de 90 grados.^[12-14] Adicionalmente, una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales es la llamada "transferibilidad conformacional". Este trabajo permite sistematizar el estudio conformacional y ahondar en el establecimiento de la transferibilidad conformacional en disulfuros de acilo y ésteres sulfénicos, con fragmentos $-\text{C}(\text{O})\text{SYC}(\text{O})-$ donde $\text{Y} = \text{S}, \text{O}$.

Los aportes realizados en este trabajo hacia la sistematización de los fenómenos antes mencionados fueron realizados analizando las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$.

Así en la Figura 9.3 se muestran las curvas de energía potencial calculada para la rotación alrededor del enlace disulfuro y tioéster en la especie anteriormente descrita. Los disulfuros estudiados muestran una conformación *gauche*, con valores de ángulo diedro [$\phi(\text{CS}-\text{SC})$] en el rango entre 80 y 92°. Este fenómeno puede ser entendido considerando el efecto anomérico, esto significa, la donación de electrones de los pares libres de los átomos de azufre hacia el orbital σ^* vacío de los enlaces opuestos a ellos $\text{S}-\text{X}$,^[15, 16] interacción orbital que se ve favorecida para valores de ángulos diedros $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ cercanos al valor ideal de 90°.

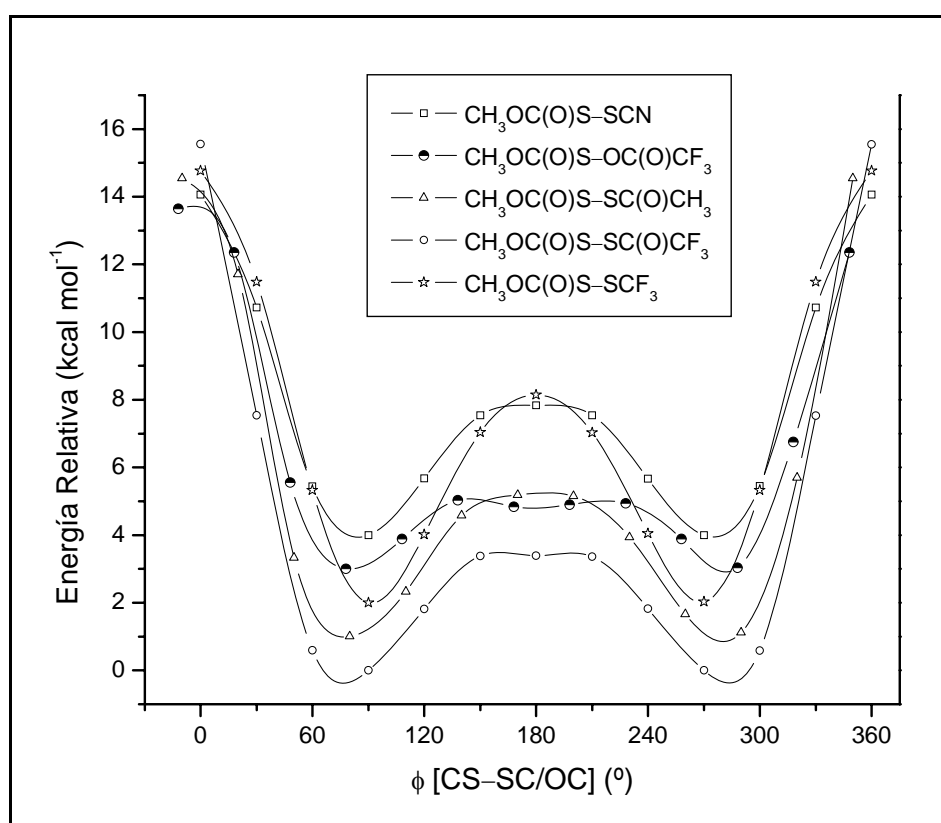


Figura 9.3 Curvas de energía potencial de los derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SYX}$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{SC}/\text{OC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*. Las curvas de energía potencial de todas las especies han sido incrementadas en 1, 2, 3 y 4 unidades de energía (excepto para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$) para una mejor visualización

Respecto a la estructura molecular de compuestos disulfuro, Breitzer y colaboradores^[17] reportaron un estudio en el cual se representa la relación entre distancias de enlace S-S y el ángulo diedro alrededor de este enlace. Los resultados para disulfuros simétricos para los cuales X corresponde a un grupo que contiene un átomo de carbono ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{O})\text{F}, t\text{-Bu}$) estudiados en fase sólida, muestran que la distancia de enlace S-S típica es de 2,02 Å y el ángulo diedro adopta valores

cercanos a 90° . No obstante se encuentran casos que merecen un comentario particular, por ejemplo las distancias de enlace S–S para derivados simétricamente sustituidos XSSX muestran variaciones, así si el sustituyente es un átomo de flúor esa distancia se ve acortada por un efecto de hiperconjugación (efecto anomérico) por el cual el par libre centrado formalmente en el átomo de azufre, está parcialmente deslocalizado por una donación de electrones al orbital molecular sigma antienlazante del enlace S–X.^[18] La presencia de un átomo electronegativo, favorece la interacción electrónica π que tiende a un acortamiento del enlace S–S.

En la Tabla 9.1 se muestra los valores de ángulo del enlace S–S junto con las distancias de enlace teóricos de compuestos disulfuro estudiados en este trabajo. Las distancias de enlace S–S están dentro el rango de valores reportados para compuestos disulfuro.^[19-23] Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ esta distancia experimental es de 2,0110(15) Å (rayos X). Para los compuestos disulfuro estudiados en este trabajo, la distancia de enlace S–S muestra poca variación. Este comportamiento puede atribuirse al hecho que en estos casos el orbital antienlazante corresponde a un orbital $\sigma^*_{\text{S-C}}$, con similar capacidad de aceptar electrones, independientemente de la naturaleza de los grupos unidos al átomo de carbono.

Tabla 9.1 Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) de compuestos disulfuro calculados con la aproximación B3LYP/6-31G*

compuestos disulfuro estudiados	S–S (Å)	$\phi(\text{CS–SC})$ ($^\circ$)
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$	2,102	87,35
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$	2,075	81,09
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$	2,078	80,70
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$	2,076	91,67

Como se observa en la Tabla 9.1 los valores de ángulo diedro del enlace disulfuro son claramente menores a 90° . Oberhammer y colaboradores^[24] observaron que el valor de ángulo diedro se relaciona con la hibridación del átomo de carbono unido al átomo de azufre. Una hibridación sp^2 típicamente en valores de ángulo diedro menores a 90° ,^[22, 23, 25] mientras que compuestos con átomos de carbono del tipo sp^3 generalmente muestran valores de ángulos diedros mayores a 120° .^[26] Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ el valor ligeramente superior a 90° [$92,74(15)^\circ$ experimental y $91,67$ teórico] puede ser justificado asumiendo una combinación de hibridación alrededor del enlace disulfuro, hibridación sp^2 del átomo

de carbono vecino a uno de los átomos de azufre e hibridación sp^3 para el otro átomo de carbono vecino al otro átomo de azufre.

Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ la rotación alrededor del enlace S–O resultó en dos mínimos, una conformación *gauche* como la más estable con un valor de ángulo diedro [$\phi(\text{CS}–\text{OC}) = 78^\circ$] mientras que una conformación *anti* también resultó ser un mínimo en la curva de energía potencial (Figura 9.3). Sin embargo la profundidad de este mínimo es de sólo $0,22 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP) haciéndose aún menos pronunciado con el método MP2. Estos resultados teóricos predicen 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 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, muy improbable. Similares resultados fueron reportados para la molécula $\text{FC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$.^[27]

Las especies estudiadas en este trabajo de investigación $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ ofrecen la posibilidad de analizar el fenómeno de transferibilidad conformacional. En efecto, estas especies pueden caracterizarse a estas especies como disulfuros (conteniendo enlace S–S) o bien como compuestos carbonilsulfenílico (conteniendo un grupo $–\text{C}(\text{O})\text{S}–$). Así para estas especies la rotación alrededor del enlace simple C–S (mostrado en la Figura 9.4) caracterizada por el ángulo diedro $\phi[(\text{O})\text{C}–\text{SS}]$, resulta en una estructura local plana con dos posibles conformaciones estables alrededor de este enlace, *syn* y *anti*, en las cuales se pone de manifiesto la preferencia por la conformación *syn*, seguida de la forma *anti*, con energías entre $0,9$ y $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ superiores a la forma más estable.

Por otro lado, los compuestos disulfuro estudiados presentan una orientación *gauche* entre los grupos unidos al enlace disulfuro. Podemos concluir de este modo que las características conformacionales de ambos grupos son transferidas y no se ven afectadas mutuamente cuando forman parte de una molécula en la que el átomo de azufre forma parte tanto de un enlace disulfuro como del grupo carbonilsulfenilo.

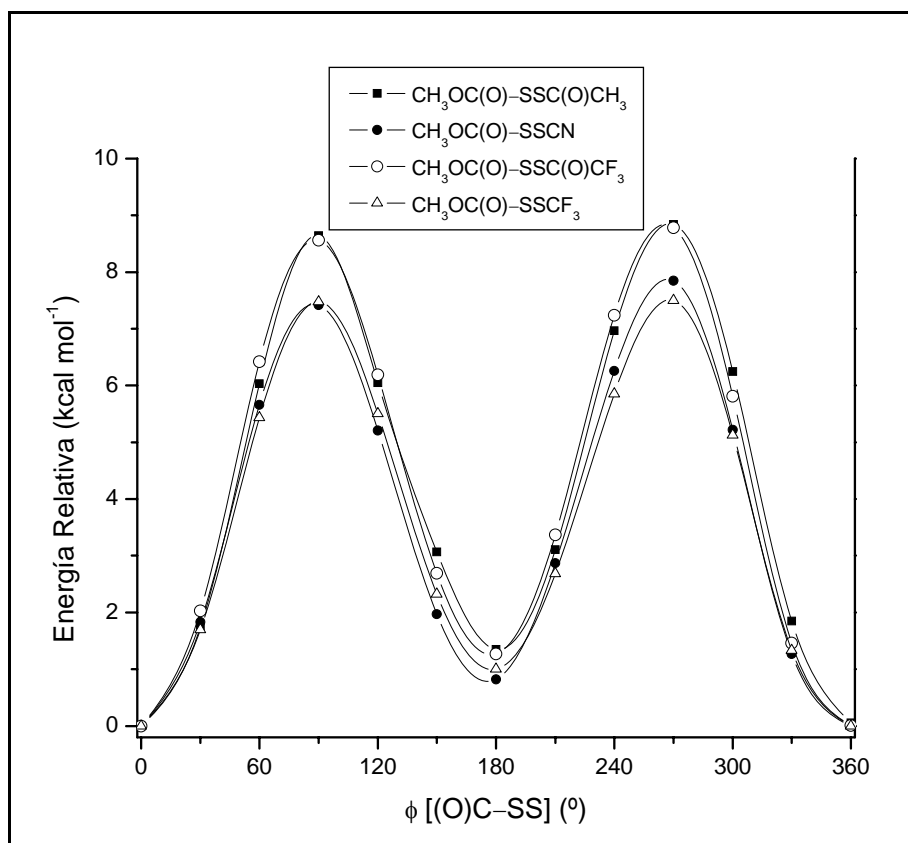


Figura 9.4 Curvas de energía potencial de los derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSX}$ ($X = -\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $-\text{CF}_3$) en función de la variación del ángulo diedro ϕ [(O)C-SS] calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

Este fenómeno comúnmente llamado “transferibilidad conformacional” se hace también evidente en la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ para la cual la rotación alrededor de los enlaces simples C-S y O-C ($\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$) resultó en conformaciones similares a las observadas para compuestos carbonilsulfenilos y además la rotación alrededor del enlace O-C resultó en una conformación *syn* casi exclusiva, con una forma *anti* a 6 kcal mol^{-1} superior en energía, cuyo aporte a la conformación de la molécula resulta irrelevante. Concluyendo de este modo que el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ es también un claro ejemplo de la llamada “transferibilidad conformacional” entre compuestos carbonilsulfenilos, ésteres sulfénicos y ésteres.

9.4 REFERENCIAS

- [1] B. Kamber, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1370-1381.
- [2] Y. Sanemitsu, S. Kawamura, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1053-1056.
- [3] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [4] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385-2390.
- [5] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [6] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [7] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4238-4241.
- [8] K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6152-6157.
- [9] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [10] K. I. Gobbato, H.-G. Mack, H. Oberhammer, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2173-2177.
- [11] K. I. Gobbato, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 527-532.
- [12] C. O. Della Védova, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 145-151.
- [13] C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta A* **1991**, *47*, 1619-1626.
- [14] A. C. Fantoni, C. O. Della Védova, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 240-245.
- [15] D. R. Alleres, D. L. Cooper, T. P. Cunningham, J. Gerratt, P. B. Karadakov, M. Raimondi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3357-3362.
- [16] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2379-2395.
- [17] J. G. Breitzer, A. I. Smirnov, L. F. Szczepura, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1421-1429.
- [18] R. Steudel, Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1990-1996.
- [19] C. J. Marsden, B. J. Smith, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 347-353.
- [20] C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Losking, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 233-245.
- [21] C. J. Marsden, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, *2*, 2213-2221.

- [22] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [23] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4418-4425.
- [24] R. Kopitzky, H. Willner, H.-G. Mack, A. Pfeiffer, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6208-6213.
- [25] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.
- [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. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10201-10205.

PARTE II

***"Formación de derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ y su reactividad
hacia la formación de complejos de metales de transición"***

*"Tu amigo tiene un amigo, y el amigo de tu
amigo tiene otro amigo;
por consiguiente, se discreto".*

--- El Talmud

CAPÍTULO 10

“INTRODUCCIÓN”

10.1 INTRODUCCIÓN

Los carbamatos y tiocarbamatos orgánicos son una clase de compuestos que han recibido especial atención debido a sus múltiples aplicaciones y a su reactividad. La síntesis clásica de derivados carbamato y tiocarbamato envuelve la utilización directa o indirecta de compuestos isocianato, ($-NCO$) y de su análogo azufrado, isotiocianato (\tilde{NCS}), respectivamente.^[1]

"Tiocarbamato" es el nombre genérico dado indistintamente a las especies tautoméricas de fórmula general $R_1SC(O)NR_2R_3$ o $R_1OC(S)NR_2R_3$, donde R_1 es típicamente un -grupo alquilo unido al átomo de azufre (S-tiocarbamato) o al átomo de oxígeno (O-tiocarbamato). Estos compuestos también pueden ser considerados ésteres de los ácidos $HOC(S)NH_2$ o $HSC(O)NH_2$.

Es conocida la importancia que poseen los derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos en la química de coordinación, así también se conocen importantes aplicaciones biológicas. Las diacilureas, más específicamente las benzoilureas inhiben la síntesis de quitina, siendo muy efectivas para el control de artrópodos, como lo demuestran estudios sobre la actividad antihelmíntica de una serie de 3'-benzoilureas sustituidas.^[2] También, los compuestos derivados de isocianatos son de gran interés químico, debido a la importancia en la formación de derivados de triazolininas, en las cuales los isocianatos de acilo pueden reaccionar con hidracinas mono-protegidas generando un intermediario que subsecuentemente es ciclizado a 1,2,4-triazolin-3-ona.^[3] Este último es un esqueleto estructural potente en la búsqueda de nuevos agentes terapéuticos de receptores acoplados de proteínas. También son de interés en la formación de compuestos biológicamente activos, que incluyen desde fungicidas,^[4] antiinflamatorios,^[5] agentes antitumorales^[6] hasta receptores antagonistas.^[7]

Los derivados tiocarbamato de O-alquilo N-alcoxi (o ariloxi)-carbonilo a su vez son compuestos de gran interés químico, ya que por reacciones de ciclocondensación con hidracinas derivan en compuestos conocidos como

alcoxitriazolinonas, conocidas como, intermediarios para la preparación de compuestos activos en agroquímica.^[8, 9] También pueden derivar en compuestos derivados, 1,2,4-triazolium betainas usados como herbicidas y fungicidas.^[10]

Adicionalmente, está reportado que algunos complejos de ésteres de tio- y ditiocarbamatos de Pt(II) y Pd(II) presentan interesantes propiedades citostáticas *in vitro*.^[11] Además la actividad antineoplásica de complejos de oro también ha sido demostrada.^[11, 12]

Los párrafos anteriores dan cuenta de la importancia biológica que pueden presentar los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$, así también los complejos de Au(I), Ag(I) y Pd(II) [tentativamente Pt(II), Ni(II) y Mg(II)] obtenidos con los ligandos carbamato.

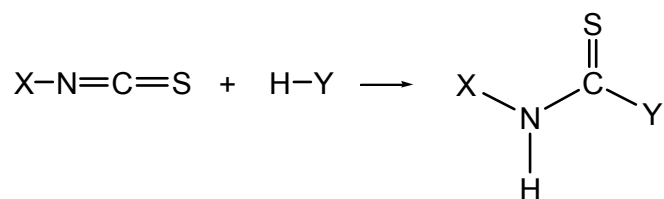
10.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS

Las reacciones que envuelven a los grupos isocianato ($-\text{NCO}$) y a su análogo azufrado, isotiocianato ($-\text{NCS}$) son múltiples, debido a que estos heteroalenos son buenos grupos precursores en síntesis orgánica.^[1]

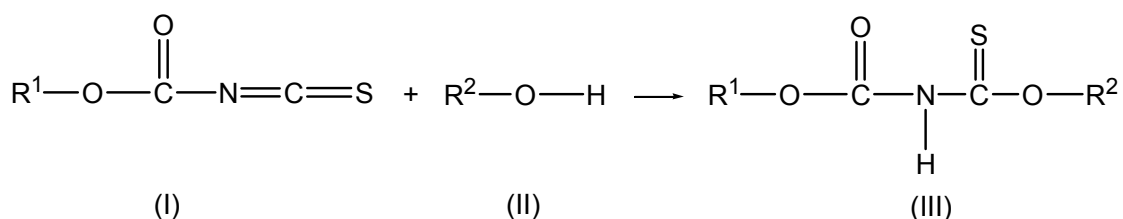
Es así que la reactividad de compuestos isotiocianatos han recibido la atención de muchos autores,^[13, 14] los cuales reportaron muchos tipos de reacciones en los que participan los isotiocianatos. Estas reacciones incluyen:

1) *síntesis de heterociclos*: reacciones de adición-ciclación que envuelven un grupo amino o amido; reacciones con amino-aldehídos, amino-cetonas y sus correspondientes oximas; reacciones con hidracinas e hidrazidas; reacciones de ciclo-condensación con grupos amido, 1,3-aminobinucleófilos y amido-halopiridinas.^[13, 15-18]

2) *síntesis de tiocarbamatos o ditiocarbamatos*: reacciones de adición con ácidos carboxílicos, agua, aminas, alcoholes y tioles;^[19-22] de una manera general los isotiocianatos reaccionan con todos aquellos compuestos que contengan hidrógenos ácidos ($\text{H}-\text{Y}$) de la forma siguiente:



Si X es un grupo alcoxi o ariloxi-carbonilo = ROC(O)- el compuesto resulta ser un isotiocianato de N-alcoxi o N-ariloxi-carbonilo (I) que en presencia de un grupo ácido (II) genera compuestos derivados de isotiocianato de N-alcoxi (o ariloxi)carbonilo de fórmula general (III).^[19]



Los compuestos de fórmula general (III), llamados tiocarbamatos de O-alquilo N-alcoxi (o ariloxi)-carbonilo, a su vez son compuestos de gran interés químico, ya que por reacciones de ciclocondensación con hidracinas derivan en compuestos conocidos como alcoxitriazolinonas, importantes intermediarios para la preparación de compuestos activos en agroquímica.^[8, 9] También pueden derivar en compuestos del tipo 1,2,4-triazolium betainas, usados como herbicidas y fungicidas.^[10]

Igualmente la reactividad de compuestos isocianatos ha sido ampliamente estudiada.^[23-25] Un significativo progreso en la química de los isocianatos ha sucedido en los pasados 50 años, impulsado por los grandes desarrollos que se han dado en el campo de los polímeros y polímeros modificados.^[26]

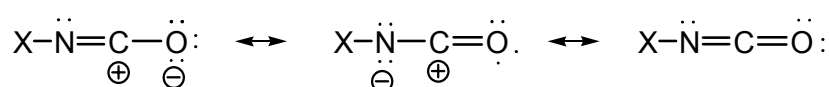
Consecuentemente las reacciones que envuelven al grupo isocianato continúa siendo un área de mucho interés en síntesis orgánica. Estas reacciones incluyen:^[27-29]

1) *Reacciones de adición a dobles enlaces:* Para los isocianatos son conocidos ambos tipos de adiciones, (2+2) para formar anillos de 4 miembros y adiciones (2+2+2) para formar anillos de 6 miembros.^[30-32]

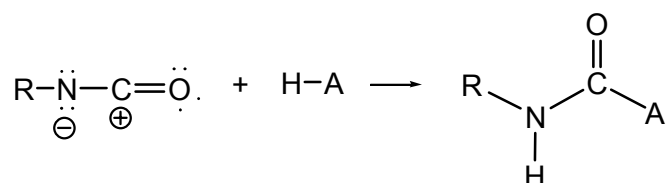
2) *Reacciones de polimerización:* son conocidas reacciones de polimerización de isocianato de vinilo, ciclopimerizaciones, copolimerizaciones (aldehidos e isocianatos) y trimerizaciones.^[33, 34]

3) *reacciones de formación de anillos*: este tipo incluye por ejemplo reacciones de sustitución doble de di-isocianuratos, entre otras.

4) *reacciones de adición nucleofílica*: las reacciones y reactividad de los isocianatos puede ser mejor entendida considerando la estructura electrónica del grupo isocianato y el efecto sobre esta estructura de varios grupos unidos al átomo de nitrógeno. Una consideración cualitativa de los híbridos de resonancia indica que la densidad de carga es mayor sobre los átomos de oxígeno (mayor carga neta negativa) y menor sobre el átomo de carbono (mayor carga neta positiva), quedando el átomo de nitrógeno como un intermediario que asume una carga neta negativa.



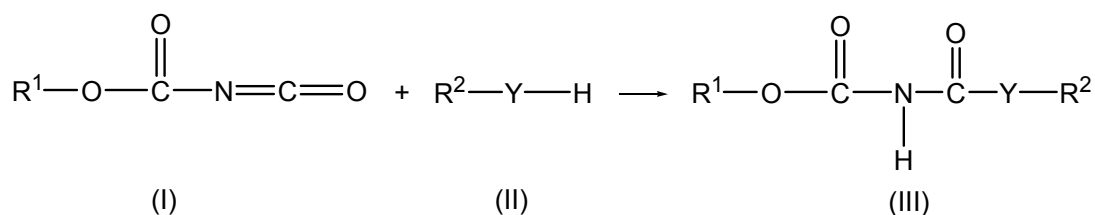
Las reacciones de isocianatos con compuestos que contengan hidrógenos activos (H-A) involucran un ataque del centro nucleofílico (átomo A) al carbono electrofílico del isocianato de la forma siguiente:^[28]



Donde H-A = NH₃, RNH₂, RRNH, H₂O, H₂S, H₂O₂, RNHC(O)NH₂, RNHCOOR, H₂NCN, ROH, ArOH, RSH, ArSH, PH₃, HF, HCl, HBr, HCN, RCOOH, CH₂(COOR)₂, RCH₂NO₂, ArH, R₂NOH, R₃SiOH, ROOH.^[28, 35-37]

La reactividad del grupo isocianato puede verse incrementada si son considerados estos factores electrónicos, así cualquier grupo unido al resto -NCO que abstraiga electrones incrementará la carga positiva del átomo de carbono incrementando la reactividad del isocianato frente al ataque nucleofílico.

Así, si R = R'OC(O)- (R' = alquilo o arilo) el compuesto resulta ser un isocianato de N-alcoxi o N-ariloxi-carbonilo (I) que en presencia de un grupo ácido de fórmula general (II) genera compuestos derivados de fórmula general (III).^[29] De este modo, las reacciones de adición de isocianatos con alcoholes, tioles y aminas derivan en compuestos carbamato, tiocarbamato y ureatos de fórmula general (III).



Las reacciones de hidrólisis de isocyanatos resultan en compuestos del tipo urea sustituidos, ampliamente usados como compuestos intermediarios en la producción de insecticidas, pesticidas, etc.^[4, 38] Es bien conocido que las diacilureas, más específicamente las benzoilureas inhiben la síntesis de quitina, las cuales son muy efectivas para el control de artrópodos, siendo reportados estudios sobre la actividad antihelmíntica de una serie de 3'-benzoilureas sustituidas.^[2]

Así, los compuestos derivados de isocyanatos son de gran interés químico, debido a su importancia en la formación de derivados de triazolinas, en las que la estructura del anillo triazolínico es encontrada en un gran número de compuestos biológicamente activos, que incluyen desde funguicidas,^[4] antiinflamatorios,^[5] agentes antitumorales^[6] hasta receptores antagonistas PPARs.^[7] Además los isocyanatos tienen una importancia fundamental en la formación de poliuretanos, los cuales ofrecen posibilidades interesantes para una variedad de aplicaciones importantes, los cuales incluyen adhesivos, pinturas funcionales y goma espumas flexibles y rígidas.^[39]

Como fue descrito en Capítulos precedentes, en el marco de este trabajo se han obtenido los derivados isotiocianato e isocianato de metoxicarbonil sulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. En esta segunda parte de tesis doctoral se estudiarán las propiedades químicas de los compuestos derivados obtenidos por reacciones de adición entre estos compuestos y diferentes alcoholes, tioles y aminas. Presentando los compuestos derivados de este último un interés adicional, ya que al presente son todos ellos desconocidos.

Así en la Figura 10. 1 se muestran los compuestos obtenidos en este trabajo por reacción de adición nucleofílica de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ con los respectivos alcoholes para la obtención de derivados tiocarbamato de O-alquilo.

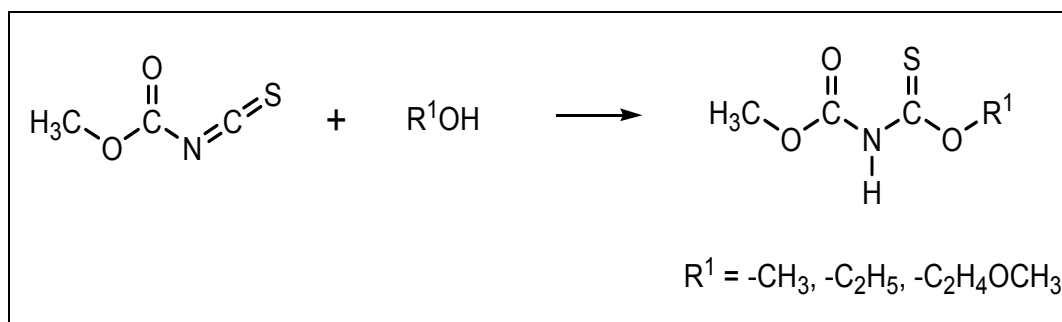


Figura 10. 1 Ruta general de síntesis de tiocarbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo, partiendo de isotiocianato de metoxicarbonilo

Adicionalmente, la obtención de derivados de urea sustituidos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alkilo fueron realizados por reacciones de adición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con H_2O y NR^1R^2 ($\text{R}^1 = \text{R}^2$ o $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$), ROH y RSH , respectivamente. La Figura 10. 2 muestra un resumen de los compuestos obtenidos en este trabajo.

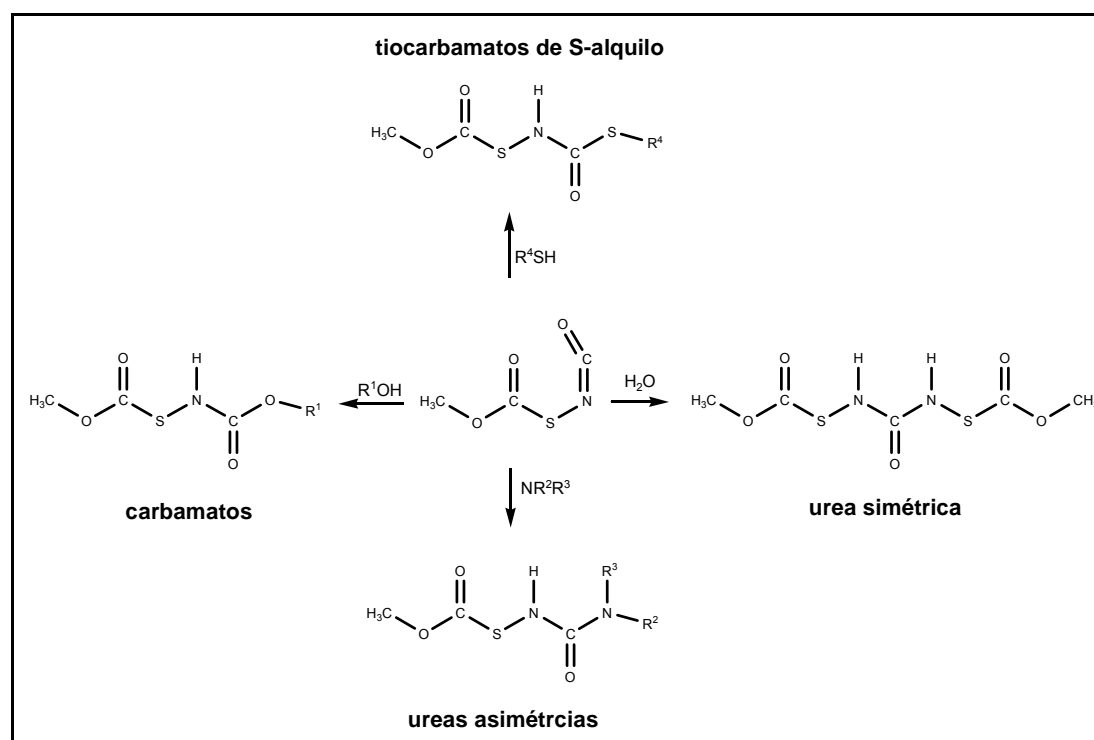


Figura 10. 2 Ruta general de síntesis para la obtención de compuestos derivados del isocianato de metoxicarbonil sulfenilo

10.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON LIGANDOS TIOCARBAMATO Y CARBAMATO

La presencia de los grupos $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ y $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ en las especies sintetizadas previamente resultan muy prometedores para encarar estudios sobre las propiedades quelantes o ligantes de este tipo de compuestos. Específicamente, el anión $-\text{C}(\text{O})\text{S}^-$ constituye un interesante clase de ligando teniendo un sitio donador débil (el átomo de azufre) y otro sitio donador fuerte (el átomo de oxígeno).^[40]

Son escasos los ejemplos de complejos metálicos conteniendo ligandos simples N,S-metal estando principalmente relacionados con grupos del tipo tiourea. En particular, complejos monoaniónicos de paladio y platino de tioureas alquílicas o arílicas han atraído el interés debido a su actividad biológica. En este sentido son bien conocidos los complejos del tipo cluster metálicos coordinados a tiourea.^[40] Relacionado con este tipo de compuestos, se han obtenido complejos de Cu(II), Au(I) y Ag(I) mediante la coordinación por el átomo de oxígeno del ligando N,N-dialquílcaramato.^[41] Adicionalmente, han sido reportados métodos para preparar complejos dialquílcaramatos que incluyen reacciones del cloruro de metal con dióxido de carbono y una amina secundaria,^[42] del metal elemental con dióxido de carbono y una amina secundaria,^[43] por inserción del dióxido de carbono en un enlace $\text{M}-\text{NR}_2$.^[44] También se ha reportado la síntesis de una serie de complejos diseleno y ditio-carbamatos.^[45, 46]

Sin embargo, complejos de metales de transición con compuestos que contengan el resto $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ son escasamente conocidos. Así el primer estudio referido a las propiedades coordinantes de la familia de los O-alquílésteres N-aciltiocaramatos fue publicado en 1995,^[47] seguido unos años más tarde por estudios concernientes a sus soluciones en termodinámica de complejación así como también a la aplicación de los mismos como agentes de extracción en metalurgia.^[48] Recientemente ha sido dedicada más atención a la termodinámica de estos sistemas de ligandos,^[49, 50] así como también a sus complejos de metales de transición.^[51] En este sentido, ha sido estudiada la formación de complejos de Bis[O-propil N'-(2-tienilcarbonil)tiocaramato] níquel (II).^[52]

Recientemente complejos diméricos hidroxilo $[\text{M}_2\text{R}_4(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$ del grupo 10 de elementos han sido usados como precursores en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos y organometálicos.^[53, 54] Las reacciones ácido-base de estos complejos

hidroxo con un electrófilo prótico [$M(\mu\text{-OH})_2M + \text{H}(\text{L-L}) \rightarrow M(\text{L-L})$ o $M(\mu\text{-L-L})_2M + 2\text{H}_2\text{O}$] permite la formación de complejos mono- o di-nucleares dependiendo de la naturaleza endo- o exo-bidentado del ligando deprotonado $(\text{L-L})^-$. En este sentido se ha estudiado la síntesis de complejos de Pd(II) hidroxo monoméricos con electrófilos próticos (ROH, RNH_2) en presencia de PhNCS y PhNCO, respectivamente.^[55] La ruta de reacción seguida por estos autores es mostrada en la Figura 10. 3. En este contexto, la primera estructura cristalina de un complejo metálico de tiocarbamato ha sido reportada por Ruiz y colaboradores.^[56]

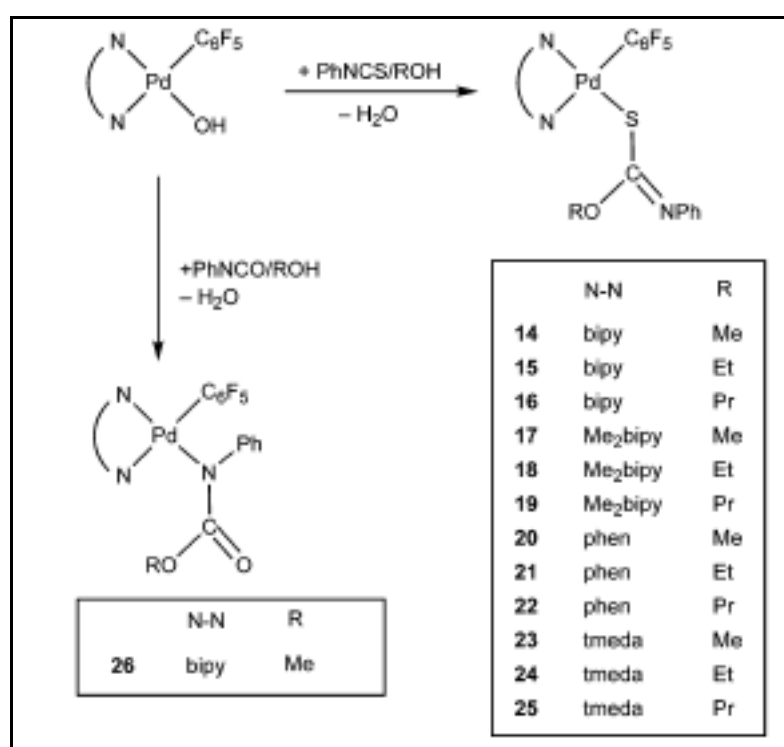
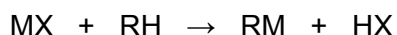


Figura 10. 3 Reacciones de complejos de paladio hidroxo monomérico con $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ en presencia de alcoholes (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, o $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ en solución de metanol (tomado de Ref. [55])

En tanto que complejos de metales de transición de compuestos que contengan el resto $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ son definitivamente desconocidos al presente. De esta manera, el interés en la síntesis de complejos de metales de transición con este tipo de ligandos implica un desafío adicional.

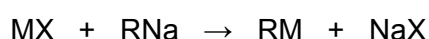
De un modo genérico, a continuación se muestra algunas reacciones usadas para la síntesis de este tipo de compuestos:

1) *Reacción de metalación con sales metálicas*, el desplazamiento de un átomo de hidrógeno de una molécula orgánica de acuerdo a la reacción:^[57]



y posterior adición de una base, como la trietilamina, en la cual la fuerza impulsora de la reacción es la formación de la sal de X trietilamonio, es una importante ruta de síntesis para la formación de algunos compuestos organometálicos, (siendo M = metal, R =molécula orgánica).

2) *Reacción de haluros metálicos con sales de moléculas orgánicas*, esta reacción implica el desplazamiento del o de los haluros de metal por una o más moléculas orgánicas, de acuerdo a la reacción:



Siendo este tipo de síntesis ampliamente difundido en la obtención de complejos de metales de transición.^[57] Así se tiene como método general para la preparación de complejos de ditiocarbamato la reacción del metal halogenado con cantidades equimolares de las sales de potasio, sodio o amonio de los ditiocarbamatos, respectivamente.

De un modo genérico en esta parte del trabajo de tesis doctoral se mostrarán los esfuerzos realizados en la obtención de complejos metálicos de compuestos derivados del isocianato de metoxycarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, por diferentes técnicas sintéticas, así las Figura 10.4 y Figura 10.5 muestran posibles rutas sintéticas para la obtención de complejos metálicos.

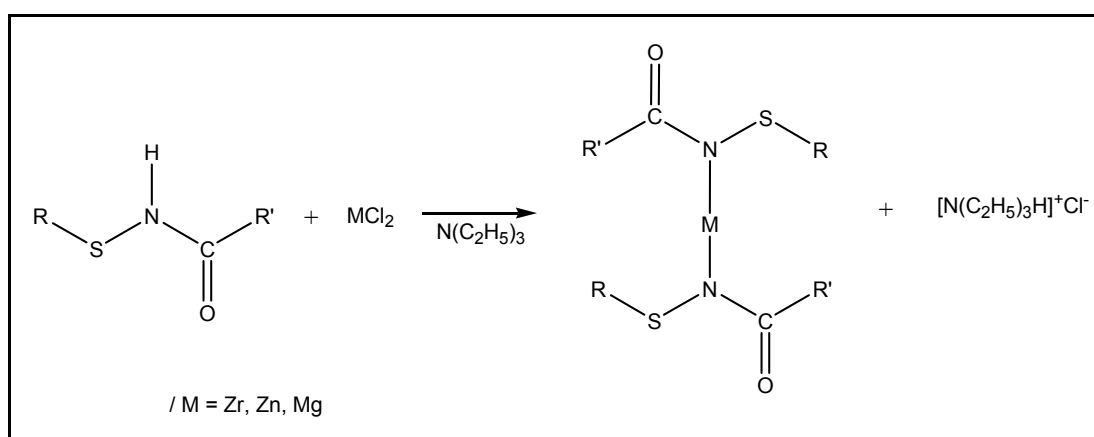


Figura 10.4 Posible ruta sintética para la obtención de complejos metálicos de derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$

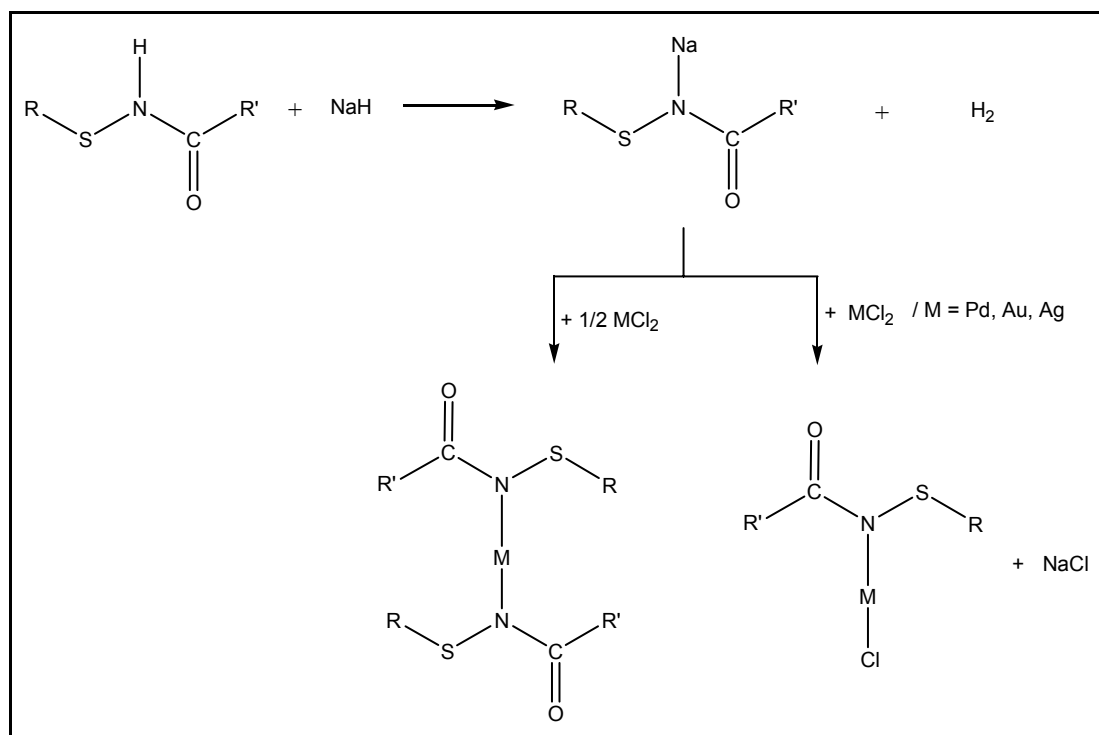


Figura 10.5 Posible ruta sintética para la obtención de complejos metálicos de derivados del $CH_3OC(O)SNCO$

10.4 REFERENCIAS

- [1] A. K. Mukerjee, R. Ashare, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1-24.
- [2] R. J. Weikert, J. Stanford Bingham, M. A. Emanuel, E. B. Fraser-Smith, D. G. Loughhead, P. H. Nelson, A. L. Poulton, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1630-1633.
- [3] J. Z. Deng, C. S. Burgey, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 7993-7996.
- [4] J. Heeres, L. J. J. Backx, J. Van Cutsem, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 894-900.
- [5] M. D. Mullican, M. W. Wilson, D. T. Conner, C. R. Kostlan, D. J. Schrier, R. D. Dyer, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1090-1099.
- [6] D. Neslihan, U. Reyhan, D. Ahmet, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3717-3723.
- [7] Y. Xu, D. Mayhugh, A. Saeed, X. Wang, R. C. Thompson, S. J. Dominianni, R. F. Kauffman, J. Singh, J. S. Bean, W. R. Bensch, R. J. Barr, J. Osborne, C. Montrose-Rafizadeh, R. W. Zink, N. P. Yumibe, N. Huang, D. Luffer-Atlas, D. Rungta, D. E. Maise, N. B. Mantlo, *J. med. Chem.* **2003**, *46*, 5121-5124.
- [8] M. Conrad, R. Lantzsch, V. C. Desai, S. V. Kulkarni, United States Patent, **1999**.

- [9] S. V. Kulkarni, V. A. Prasad, V. C. Desai, E. Rivadeneira, K. Jelich, Bayer Corporation, United States, **2001**.
- [10] T. K. Kokai, Sankyo Co., Japan, **1983**.
- [11] A. Furlani, V. Scarcia, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *67*, L41-L45.
- [12] B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385.
- [13] E. Ware, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 403-470.
- [14] T. S. Griffin, T. S. Woods, D. L. Klayman, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1975**, *18*, 99.
- [15] H. Singh, S. Kumar, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2177.
- [16] F. Blume, F. Arndt, E. Richter, C. Koetter, R. Rusch, *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 97681v.
- [17] J. H. Poupaert, G. Lhoest, *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 76398f.
- [18] T. Kinoshita, H. Watanabe, S. Sato, C. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 442.
- [19] S. V. Kulkarni, Bayer, United States, **2000**.
- [20] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, Bayer Corporation, United States, **2000**.
- [21] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2075-2086.
- [22] M. Nagano, J. Tobitsuka, T. Matsui, K. Oyamada, *Chem. Pharmaceut. Bull.* **1972**, *20*, 2618-2625.
- [23] H. W. Roesky, A. Hoff, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 162.
- [24] H. Jonas, D. Voigt, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 572.
- [25] R. Graf, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 509.
- [26] W. E. Hanford, D. F. Holmes, *Chem. Abstr.* **1942**, *36*, 6706.
- [27] J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 203-218.
- [28] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 157-496.
- [29] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47-76.
- [30] R. Richter, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 938.
- [31] K. Harada, Y. Mizoe, J. Furakawa, S. Yamashita, *Makromol. Chem.* **1970**, *132*, 295.
- [32] K. Ley, N. R., *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 544.
- [33] H. Takida, T. Noro, *Chem. Abstr.* **1966**, *64*, 2174b.
- [34] G. Odian, L. S. Huraoka, *J. Polym. Sci.* **1970**, *8*, 1309.
- [35] D. L. Klayman, J. J. Maul, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *3*, 517.
- [36] J. A. Vinson, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1661.
- [37] K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Part A* **1967**, *5*, 35.

- [38] F. Hernández-Luis, R. Castillo, L. Yépez-Mulia, R. Cedillo-Rivera, G. Martínez-Vázquez, R. Morales-Hurtado, H. Jung, M. Sánchez, A. Hernández-Campos, N. Viveros, O. Muñoz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **1996**, *6*, 2231-2236.
- [39] M. Furukawa, Y. Mitsui, T. Fukumaru, K. Kojio, *Polymer* **2005**, *46*, 10817-10822.
- [40] R. Devy, J. J. Vittal, P. A. W. Dean, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6939-6941.
- [41] R. Alessio, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, L. Labella, P. Strasser, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 219-230.
- [42] A. Belforte, F. Calderazzo, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2921.
- [43] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strahle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3778.
- [44] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 792-802.
- [45] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *Organometallics* **1991**, *10*, 730.
- [46] M. A. Malik, P. O'Brien, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 239-242.
- [47] D. C. Schröder, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 181.
- [48] B. Schröder, U. Schröder, F. Dietze, L. Beyer, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 398-401.
- [49] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, L. Beyer, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 491-495.
- [50] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 684-688.
- [51] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, L. Beyer, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 627-631.
- [52] L. R. Gomes, J. Nicolson Low, B. Schröder, P. Brandao, L. M. N. B. F. Santos, *Acta Crys.* **2007**, *E63*, m2588.
- [53] J. Ruiz, C. Vicente, J. M. Marti, N. Cutillas, G. García, G. López, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 241.
- [54] G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Marti, V. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 121.
- [55] J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3650-3661.
- [56] J. Ruiz, V. Rodríguez, C. de Haro, J. Pérez, G. López, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 2331-2338.
- [57] R. G. Jones, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 835-890.

CAPÍTULO 11

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

En este apartado se recogen los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, discutiéndolos de manera general en sus aspectos más salientes. Como se mencionó antes, este acápite se ha dividido en tres apartados.

Así el primer bloque corresponde a la síntesis y caracterización de ligandos. El segundo apartado se basa en el estudio de la coordinación de algunos de los ligandos sintetizados con los metales Zr(II), Zn(II), Pd(II) y Mg(II). Y por último, en el tercer apartado, se presenta el estudio de los complejos de Pd(II) [Pd(COD)Cl₂] (con COD = ciclooctadieno), Au(I) [AuClPPh₃] y Ag(I) [AgClP(cyp)₃]. Adicionalmente, se realizaron algunos otros intentos de síntesis de complejos con Pt(II), Ni(II) y Mg(II).

11.1 LIGANDOS

En esta parte del trabajo se presentan la síntesis y la caracterización de compuestos obtenidos de la reacción del CH₃OC(O)SNCO con:

- Agua y aminas, que resultaron en un derivado ureásico simétrico y dos asimétricos, respectivamente.
- Alcoholes, que derivaron en compuestos carbamatos.
- Tioles, que resultaron en derivados tiocarbamatos de S-alquilo.

Y ligandos obtenidos de la reacción del CH₃OC(O)NCS con:

- Alcoholes, para formar los derivados tiocarbamatos de O-alquilo.

Estos compuestos se presentan en la Figura 11.1. Todos los ligandos obtenidos de la derivatización del CH₃OC(O)SNCO excepto el obtenido por reacción de hidrólisis (el [CH₃OC(O)SNH]₂CO)^[1] han sido sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo, incluido el derivado tiocarbamato de O-alquilo (R = -C₂H₄OCH₃) de la Figura 11.1. La síntesis de los derivados tiocarbamato de O-alquilo (R = -CH₃, -C₂H₅) ha sido descrita en la bibliografía.^[2, 3] Para los compuestos previamente descritos en la literatura se presenta un estudio vibroconformacional exhaustivo, complementado con resultados provenientes de la química cuántica.

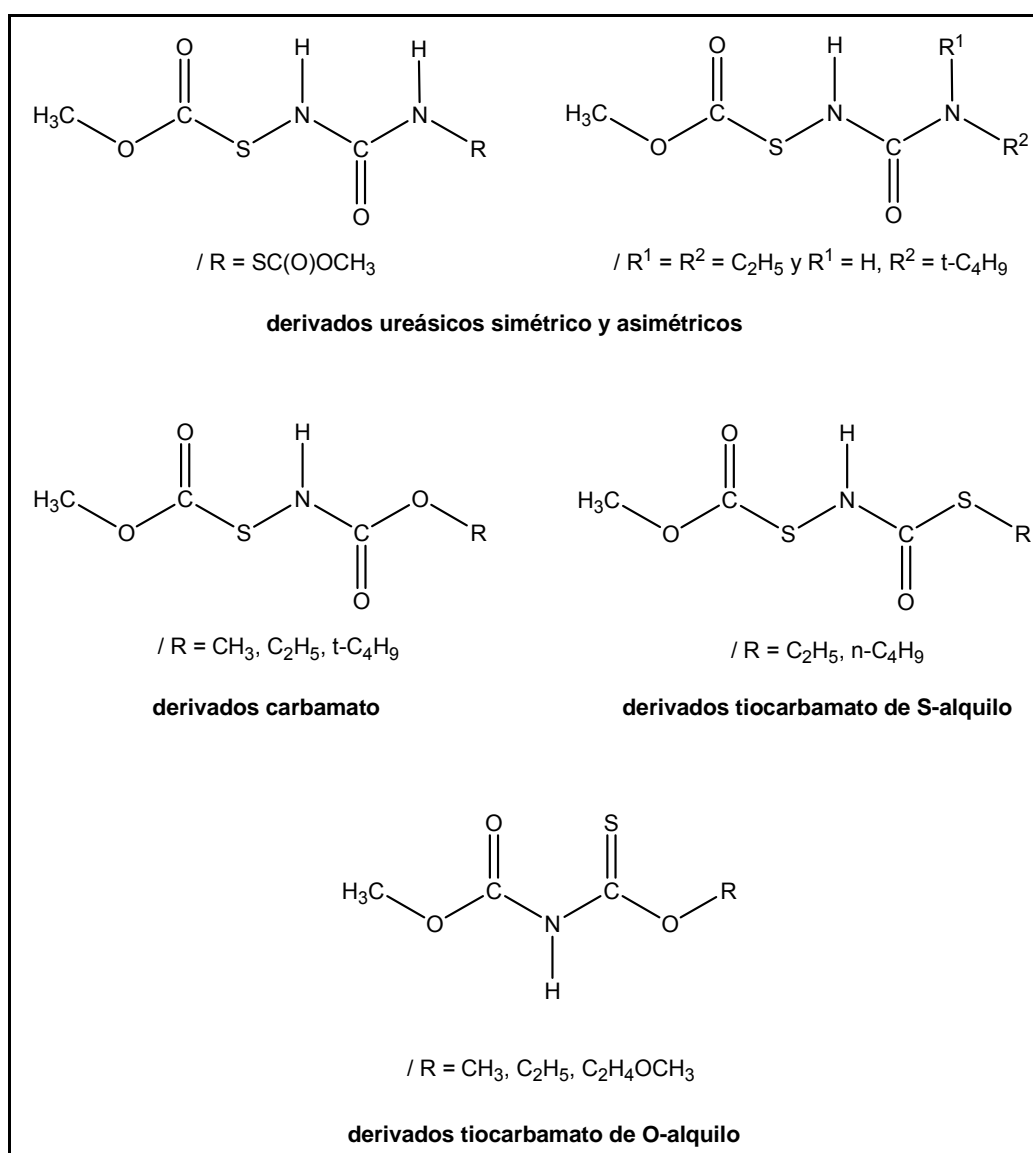


Figura 11.1 Derivados ureásicos, carbamatos, tiocarbamatos de S-alquilo y tiocarbamatos de O-alquilo obtenidos por reacciones de adición del CH₃OC(O)SNCO y CH₃OC(O)NCS

11.1.1 Síntesis y caracterización de derivados ureatos

Los derivados ureásicos pueden dividirse en dos tipos: el derivado de urea simétrico y los derivados de urea asimétricos, obtenidos por reacciones de adición nucleofílica del CH₃OC(O)SNCO con agua y aminas, respectivamente.

Para el ligando obtenido por reacción de hidrólisis del CH₃OC(O)SNCO se presentará un estudio que incluye análisis vibroconformacional completo de esta molécula en fase sólida. Este compuesto, el CH₃OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH₃,

había sido sintetizado anteriormente por Haas y colaboradores^[1] siguiendo una vía de síntesis diferente. De esta manera el estudio realizado nos ayudará a la caracterización de los restantes compuestos sintetizados partiendo del isocianato de metoxicarbonil sulfenilo, ya que como se mencionó antes, todos estos derivados son especies nuevas.

11.1.1.1 Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $[CH_3OC(O)SN(H)]_2C(O)$

El $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH_3$ fue sintetizado por reacción de hidrólisis del $CH_3OC(O)SNCO$.^[4] El método usado para esta síntesis es similar al reportado por Haas y Reinke^[1] y se muestra en el Figura 11.2. Además se obtuvo la especie deuterada de este compuesto por reacción con D_2O .

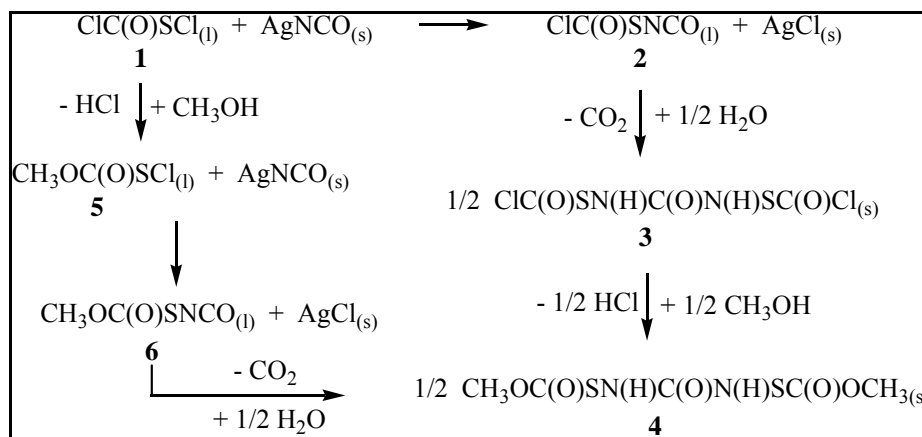


Figura 11.2 Diferentes rutas de síntesis para obtener el $[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$. La ruta que envuelve los pasos 1 a 4 fueron reportados por Haas^[1]

Técnicas de vacío convencionales fueron usadas para condensar $CH_3OC(O)SNCO$ y un exceso de agua destilada en un tubo de vidrio cerrado con válvula Young. La reacción es exotérmica a temperatura ambiente con evolución de CO_2 . Después de remover el exceso de agua y CO_2 , el producto sólido remanente fue purificado por recristalización de acetona y posteriormente secado en vacío a 60° . El rendimiento de esta reacción fue casi cuantitativa respecto a la cantidad de $CH_3OC(O)SNCO$ de la cual se partió.

La N,N' -di(metoxicarbonilsulfenil) urea y su derivado deuterado son sólidos blancos, siendo el primero estable a temperatura ambiente, mientras que el segundo es sensible a la humedad ambiental debido al fácil intercambio isotópico del deuterio por hidrógeno. La $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH_3$ es soluble en acetona (10

mg/ml) e insoluble en cloroformo y éter etílico. El punto de fusión del compuesto estudiado es 191(1) °C, ligeramente inferior al reportado por Haas (194 °C).^[1]

La caracterización espectroscópica del compuesto fue realizada mediante el uso de espectroscopia (IR, Raman, ¹H RMN) y espectrometría de masas. Además para este compuesto fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El espectro de ¹H RMN mostró dos señales singletes a 8,10 ppm (señal ancha) y a 3,85 ppm, los cuales corresponden a los grupos N-H y CH₃O, respectivamente. El espectro de masas del compuesto mostró el ión molecular como una señal de muy baja intensidad a $m/z = 240$, los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados: 15 (75, CH₃⁺), 59 (100, CH₃OC(O)⁺), 107 (70, CH₃OC(O)SNH₂⁺), 148 (15, CH₃OC(O)SN(H)C(O)N⁺), 181 (10, CH₃OC(O)SN(H)C(O)N(H)S⁺) y 209 (15, CH₃OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)⁺).

A continuación se presenta el estudio vibroconformacional realizado para este compuesto en virtud a lo antes ya mencionado, que es usarlo como modelo comparativo para el resto de moléculas similares obtenidas del CH₃OC(O)SNCO. Así se realizó un estudio teórico de las principales conformaciones. La geometría molecular y el espectro vibracional de la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea han sido calculados aplicando el método de los funcionales de la densidad B3LYP (6-31+G* y 6-311++G**). Los resultados provenientes de estos estudios teóricos fueron comparados con los resultados experimentales.

11.1.1.1.1 Análisis conformacional teórico

El compuesto en estudio puede estar presente en muchas conformaciones dependiendo de la orientación adoptada alrededor de cada uno de sus enlaces simples, (O-C, C-S, S-N y N-C). Se ha reportado previamente para compuestos del tipo CH₃OC(O)SX que la orientación *syn* resulta ser la preferida para los dos ángulos diedros que lo componen, $\delta(\text{CO}-\text{C}=\text{O})$ y $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{SX})$. Por ello, se prestó mayor atención al resto -SN(H)C(O)N(H)S- de la molécula.

Para este análisis se calcularon las curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples N6-C2 y C2-N9. Estas curvas se muestran en la Figura 11.3 y Figura 11.4.

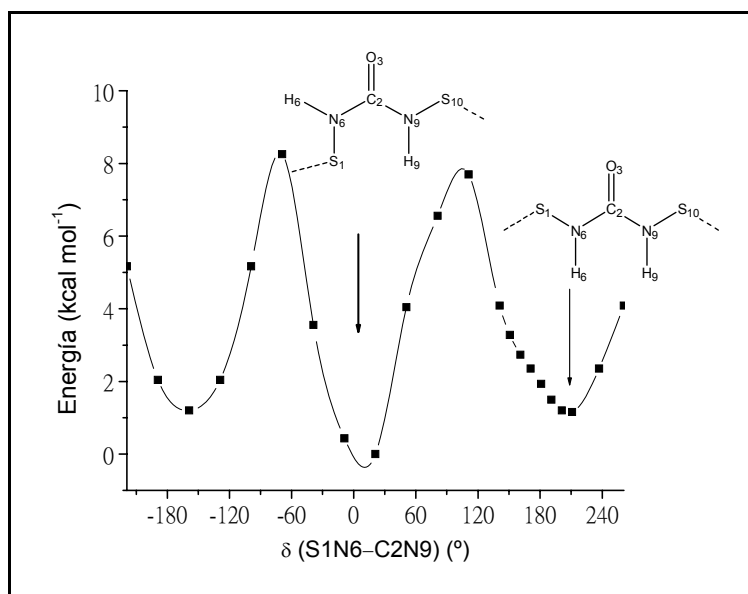


Figura 11.3 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31G*) para la rotación alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{S1N6-C2N9})$

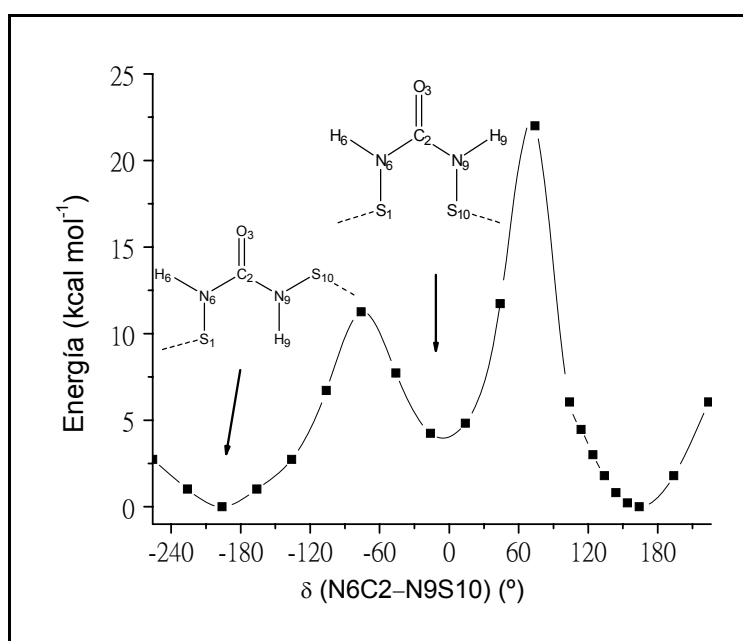


Figura 11.4 Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31G*) para la rotación alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{N6C2-N9S10})$

Como se puede observar en la Figura 11.3 existen tres mínimos, uno cerca de 0° y los otros dos equivalentes a -160° y 200°. Para la rotación alrededor del enlace C2-N9 se observan también dos mínimos equivalentes a valores de ángulo diedro de -190° y 170° y otro cercano a 0° (ver Figura 11.4). Adicionalmente se realizó la optimización de geometrías resultantes de la combinación de los mínimos

observados en las Figuras. Así resultaron dos conformaciones con energías inferiores a 2 kcal mol^{-1} . La forma más estable corresponde a una combinación de conformaciones *anti-syn* (enlace S–N *anti* y *syn* respecto al enlace opuesto N–C), seguido por la conformación *anti-anti* (enlace S–N *anti* respecto al enlace opuesto N–C) que se encuentra $1,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ superior en energía.

La geometría molecular de estas dos principales conformaciones de la $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH}_3$, junto con la numeración atómica se muestran en la Figura 11.5.

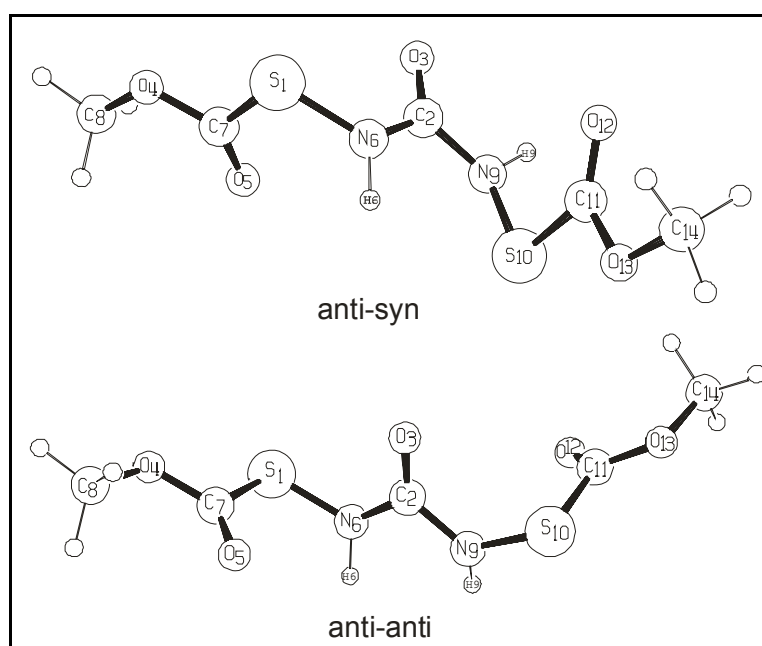


Figura 11.5 Modelos moleculares y numeración atómica para las dos principales conformaciones del $[\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)}]_2\text{CO}$

11.1.1.1.2 Análisis vibracional

Los espectros IR y Raman del compuesto medidos en fase sólida se muestran en la Figura 11.6. Los 60 modos normales de vibración del $[\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)}]_2\text{CO}$ son activos en infrarrojo y Raman y pueden ser clasificados como 30 modos *A* y 30 modos *B* en el grupo puntual de simetría C_2 , este grupo puntual de simetría es el observado en el análisis de la molécula por difracción de rayos X. Una asignación tentativa de todas las bandas observadas en IR fue realizada por comparación con números de onda obtenidos del cálculo teórico de frecuencias y también por comparación con moléculas similares previamente

reportadas.^[1, 5-9] La asignación completa de los 60 modos normales de vibración de la molécula $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ se presenta en el Apéndice VII (sección 15.7.1).

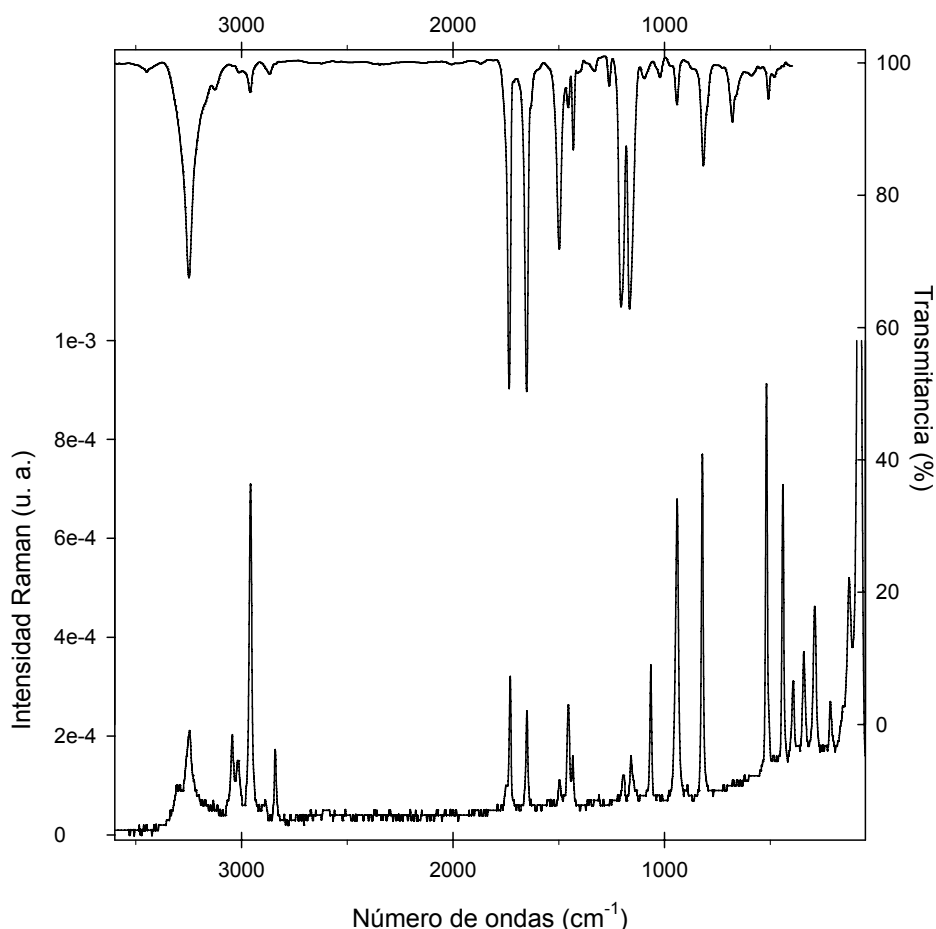


Figura 11.6 Espectros FTIR (trazo superior) y Raman (trazo inferior) del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ medidos en fase sólida

El análisis del espectro IR del derivado deuterado $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{D})]_2\text{CO}$ facilitó la asignación de las absorciones observadas para el compuesto en estudio. Se conoce que el intercambio de un átomo de hidrógeno por deuterio en aminas produce un corrimiento de la absorción de los grupos N–H de $3480\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ a $2590\text{--}2430\text{ cm}^{-1}$.^[1, 8, 10, 11] Para la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea, la absorción intensa a 3247 cm^{-1} en el espectro IR asignada al modo de estiramiento del grupo N–H se desplaza a 2429 cm^{-1} con la deuteración. Un efecto similar fue observado en el espectro Raman, donde los modos $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{N-D})$ se observan a 3246 cm^{-1} y 2427 cm^{-1} , respectivamente. Los espectros IR y Raman de la Figura 11.7 muestran el desplazamiento isotópico del grupo N–H, cuando el átomo de hidrógeno es intercambiado por un átomo de deuterio.

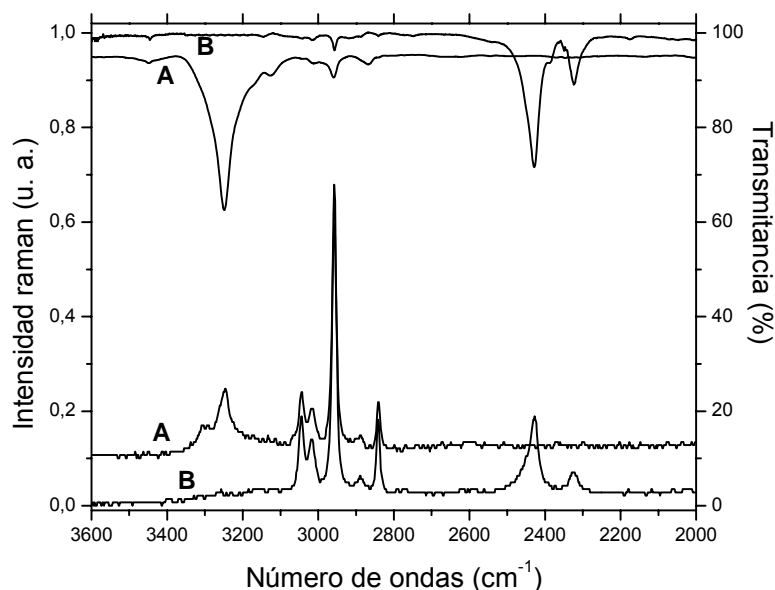


Figura 11.7 Región de estiramiento N–H en los espectros IR y Raman del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}]_2$ (A) normal y (B) deuterado

Una de las bandas más intensas observadas en el espectro Raman de la Figura 11.6 centrada a 2958 cm^{-1} es asignada al modo de estiramiento simétrico del grupo CH_3 . Las absorciones más intensas del espectro IR a 1732 y 1650 cm^{-1} son asignadas a los modos antisimétrico y simétrico de los grupos $\text{C}=\text{O}$, respectivamente. A su vez en el espectro IR (Figura 11.6) se destacan las señales correspondientes al modo de deformación del N–H a 1431 cm^{-1} y absorciones intensas centradas a 1206 cm^{-1} (1195 cm^{-1} en Raman) asignadas al modo de deformación antisimétrica del grupo $\text{CH}_3\text{-O}$ y 1167 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento antisimétrico del grupo C-O-C . Un modo de vibración que se observa acentuado en el espectro Raman a 1065 cm^{-1} es debido al estiramiento simétrico del N-C-N , el cual no es observado en el espectro IR. El modo de deformación del grupo O-C=O aparece como una señal intensa en el espectro Raman a 821 cm^{-1} y a 815 cm^{-1} en IR como una señal muy poco intensa. En cambio, la señal intensa en IR a 677 cm^{-1} corresponde al modo de deformación fuera del plano del grupo $\text{OC}(\text{O})\text{S}$. Finalmente el modo de deformación del O=C-S es asignada a la señal más intensa del espectro Raman a 517 cm^{-1} (509 cm^{-1} en el espectro IR).

11.1.1.1.3 Análisis estructural por difracción de rayos X

La estructura molecular de la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos X. La sustancia cristaliza en el

sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial $P2_12_12$) con dos moléculas por celda unidad.

Las moléculas se ordenan en la red cristalina formando una estructura polimérica a lo largo del eje c mediante uniones de puentes de hidrógeno. Cada molécula participa en la formación de dos de estos enlaces con moléculas vecinas a través de la interacción de los grupos amida ($N-H$) de una molécula y el enlace carbonílico ($C=O$) central de otra, tal como se muestra en la Figura 11.8.

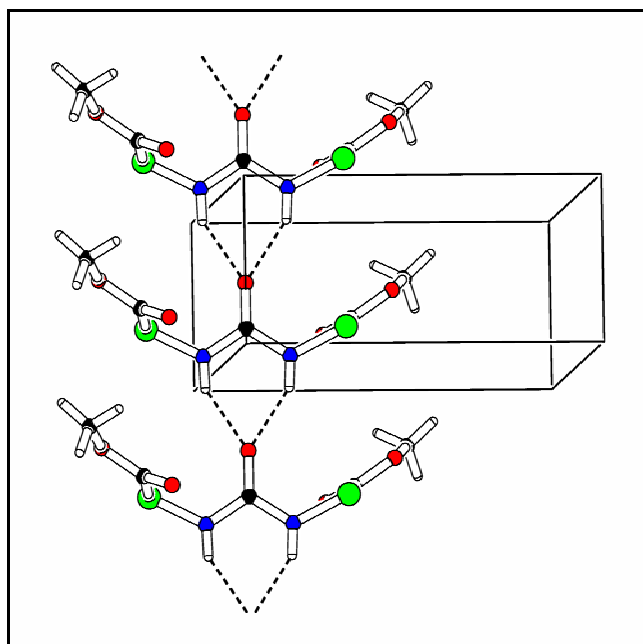


Figura 11.8 Vista a través del eje b del empaquetamiento cristalino del $[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$ mostrando los enlaces $N-H\cdots O=C$ de la estructura polimérica extendida a lo largo del eje c . El eje a del cristal es horizontal

Las distancia y ángulos de enlace que caracterizan esta unión $N-H\cdots O=C$ son: $d(N\cdots O) = 2.779 \text{ \AA}$ y $\angle(N-H\cdots O) = 149.2^\circ$. Este tipo de arreglo molecular hace que el resto central $-SN(H)C(O)N(H)S-$ de la molécula adopte una estructura básicamente planar con una conformación anti-anti (enlace $S-N$ anti respecto al enlace opuesto $C-N$) en el cristal.

Siguiendo la clasificación propuesta por Jeffrey^[12] para la fuerza de las uniones puentes de hidrógeno, el compuesto en estudio puede considerarse como conformado por “enlaces de hidrógeno moderados”,¹ ver Tabla 11.1.

Tabla 11.1 Puentes de hidrógeno fuertes, moderados y débiles siguiendo la clasificación de Jeffrey^[12] para la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$

Tipo de puente de hidrógeno	fuerte	moderado	débil
Tipo de interacción	fuertemente covalente	mayormente electrostático	electrostático/dispersivo
longitud de enlace (Å)			
H...A	1.2 – 1.5	1.5 - 2.2	> 2.2
H...O[CH₃OC(O)SNH]₂CO		2.004	
X-H versus H...A	X-H » H...A	X-H < H...A	X-H << H...A
N-H < H...O		0.86 < 2.04	
X...A [Å]	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
N...O[CH₃OC(O)SNH]₂CO		2.779	
ángulo de enlace (°)	170 – 180	> 130	> 90
∠ (N-H...O)		149.24	

Según cálculos químico cuánticos, la forma más estable para la molécula en fase gaseosa es diferente a la observada en fase sólida. En efecto, la estructura optimizada a partir de la geometría obtenida en fase cristalina resultó estar 1.9 kcal/mol por encima de la conformación más estable para la molécula libre. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases debe estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares presentes en el cristal.

11.1.1.1.4 Comparación de la estructura molecular experimental y calculada

Como se comentó en párrafos anteriores, en grupo central sulfenil-ureásico de la molécula de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}$ es básicamente planar, adoptando una conformación anti-anti en el cristal. Sin embargo los resultados teóricos predicen una estructura no-planar en fase gaseosa (los grupos N–H están separados por un ángulo cercano a 10°), con una conformación anti-syn como la forma más estable.

En la Tabla 11.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos X y los parámetros geométricos optimizados para un arreglo de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}$. El refinamiento estructural empleado y el

¹ Según Jeffrey, los puentes de hidrógeno se clasifican en débiles, moderados y fuertes. Se dice que un puente de hidrógeno es moderado (llamado también normal) cuando su fuerza es similar a aquellas que se presentan en moléculas de agua o en carbohidratos y son asociados con energías en el rango de 4–15 kcal mol⁻¹. [12] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, 1997.

método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.4), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del compuesto. Estudios experimentales y teóricos realizados previamente para micro-clusters de moléculas de urea demostraron que se producen asociaciones intermoleculares que pueden afectar la estructura molecular.^[13, 14]

Siguiendo la idea del párrafo anterior y con la finalidad de determinar el efecto de los puentes de hidrógeno en la estructura molecular de la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ se realizaron cálculos teóricos (B3LYP/6-311++G**) para un arreglo de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ en un esfuerzo por simular el empaquetamiento cristalino. Las geometrías optimizadas para este arreglo se presentan en la Tabla 11.2.

Tabla 11.2 Parámetros geométricos experimentales y calculados (B3LYP/6-311++G**) para la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$

Parámetro ^a	Experimental	Calculado		
		$[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$		Arreglo de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}^d$
	Rayos X	<i>anti-anti</i> ^b	<i>anti-syn</i> ^c	
S-N	1,667(2)	1,693	1,690	1,690
S-C	1,782(2)	1,813	1,825	1,813
O3=C2	1,222(4)	1,203	1,208	1,221
O4-C7	1,333(3)	1,337	1,337	1,335
O4-C8	1,450(3)	1,447	1,449	1,448
N6-C2	1,365(2)	1,401	1,400	1,382
C2-N9	1,365(2)	1,401	1,388	1,381
C7-O4-C8	116,9(2)	116,1	116,1	116,5
C2-N6-S1	121,0(2)	121,4	128,3	121,9
O3-C2-N9	122,4(1)	124,4	124,9	123,4
N9-C2-N6	115,3(3)	111,2	114,6	113,1
$\phi(\text{COC}(\text{O}))$	0,85	0,30	-0,63	7,80
$\phi(\text{O})\text{CSN}$	6,20	-5,00	-2,09	-3,04
$\phi(\text{SNC}(\text{O}))$	0,23	-3,34	175,42	0,08
d(N-H)	0,86	-	-	1,016
d(H...O)	2,004	-	-	1,999
d(N...O)	2,779	-	-	2,900
$\angle(\text{N-H...O})$	149,2	-	-	150,8

^a Valores en Å y ° (para numeración atómica ver Figura 11.5). ^b La conformación que adopta el compuesto en fase sólida. ^c La conformación más estable del compuesto en fase gaseosa, encontrada teóricamente. ^d Datos teóricos para el alineamiento de 3 moléculas. Se marcó en negrita las principales diferencias entre los resultados experimentales y teóricos (para 1 y 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$).

Los resultados teóricos de la Tabla 11.2 para el alineamiento de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ muestran sorprendentemente una estructura local plana del resto $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{S}-$, como se puede observar en la Figura 11.9. Así las interacciones tipo puentes de hidrógeno $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ presentes en el cristal parecen ser responsables de la planaridad de la molécula alrededor del enlace $\text{C}2=\text{O}3$ del resto ureásico.

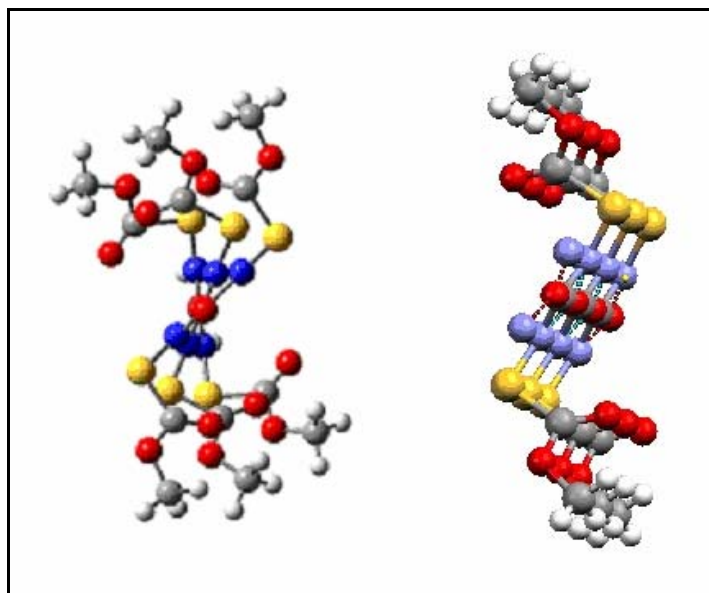


Figura 11.9 Arreglo molecular calculado (B3LYP/6-311++G**) para 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ (izquierda) y un extracto de 3 moléculas alineadas a lo largo del eje c (derecha)

Adicionalmente se observó que la presencia de los puentes de hidrógeno en la estructura cristalina pueden afectar los parámetros geométricos de la molécula, los cuales son mejor reproducidos teóricamente por el arreglo de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ que simulan el empaquetamiento cristalino, (ver los resultados marcados en negrita de la Tabla 11.2).

11.1.1.2 Síntesis y caracterización de derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$

La síntesis de los derivados de urea N,N -dietil N' -metoxicarbonilsulfenil urea y N -*ter*-Butil N' -metoxicarbonilsulfenil urea se la realizó por reacción de adición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con las respectivas aminas, como se muestra en la Figura 11.10.

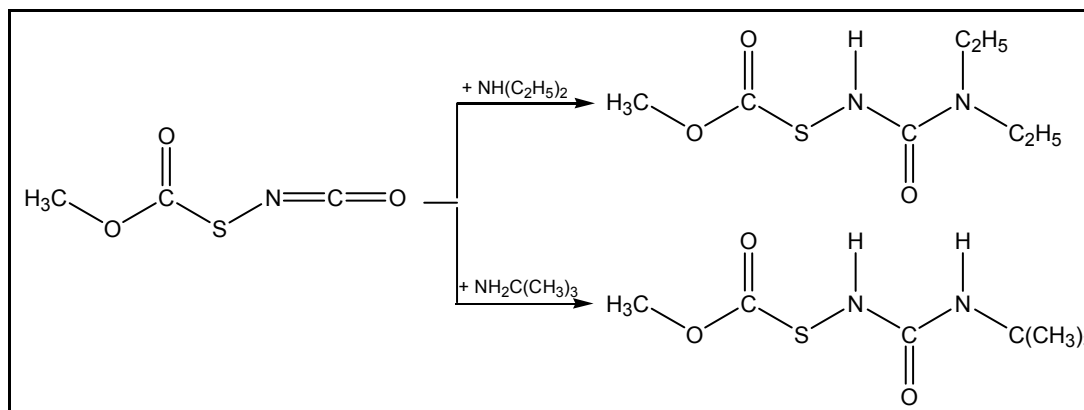


Figura 11.10 Esquema de la síntesis seguida para la obtención de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ y $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)

El procedimiento experimental para la obtención de estas ureas fue el siguiente:

- En un tubo que contenía 15 mmol de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ puro se condensó un ligero exceso de las aminas correspondientes (16 mmol) a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Estas reacciones son exotérmicas, especialmente la realizada con $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La mezcla de reacción se dejó llegar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo con agitación por 1 hora, tiempo después del cual se adicionó acetato de etilo y se separó por filtración un sólido insoluble, la solución obtenida se dejó cristalizar, obteniéndose cristales en forma de láminas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y cristales en forma de agujas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
- La purificación de estos compuestos se realizó por recrystalizaciones sucesivas de acetato de etilo para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y de una mezcla de acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v) se obtuvo cristales puros de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ cuyo punto de fusión es de $119 (\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de estas reacciones fue del 85 y 90 %, respectivamente.

Estos compuestos son solubles en metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo y parcialmente solubles en cloroformo e insolubles en tolueno, hexano y benceno.

Los nuevos compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia IR, Raman, RMN (^1H , ^{13}C) y espectrometría de masas. Para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ también fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

La identidad de los ligandos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares (M^+) como señales muy poco intensas a $m/z = 206$ para ambos compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ y $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$), respectivamente. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados de rupturas lógicas²: 30 (60, $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$), 44 (49, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$), 58 (100, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}=\text{CH}_2^+$), 59 (10, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 72 (20, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{OH}^+$) y 101 (28, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}^+$) para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ las principales rupturas se presentan a m/z igual a: 57 (50, $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$), 59 (12, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 107 (100, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$) y 191 (1, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$).

El espectro de ^1H RMN medido en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ para la *N,N*-dietil *N'*-metoxycarbonilsulfenil urea $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mostró las señales características de los grupos N-H y CH_3O como singletes a 5,62 y 3,86 ppm, respectivamente. Las señales de los grupos CH_2 se asignan tentativamente a las señales cuarteto centradas a 3,36 ppm (q , $^3J_{\text{HH}} = 6,75$ Hz, $-\text{CH}_2-$) y 3,12 ppm (q , $^3J_{\text{HH}} = 6,78$ Hz, $-\text{CH}_2-$) y las correspondientes a los grupos CH_3 se asignan tentativamente a las señales triplete observadas a 1,21 ppm (t , $^3J_{\text{HH}} = 6,69$ Hz, $-\text{CH}_3$) y 1,15 ppm (t , $^3J_{\text{HH}} = 7,08$ Hz, $-\text{CH}_3$).

En tanto que el espectro de ^1H RMN de del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ medido en CDCl_3 mostró 4 señales singlete químicamente diferentes a $\delta = 5,72$ y $5,40$ ppm, asignados a los dos grupos N-H de la molécula. La señal del grupo $\text{CH}_3\text{O-}$ se asigna al singlete a 3,89 ppm y por último la señal del grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ se asigna a la señal a 1,35 ppm. La integración del área debajo de estas señales concuerda perfectamente con la asignación propuesta. En la Figura 11.11 se muestra el espectro de ^1H RMN de este ligando.

² En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos y la signación de los mismos.

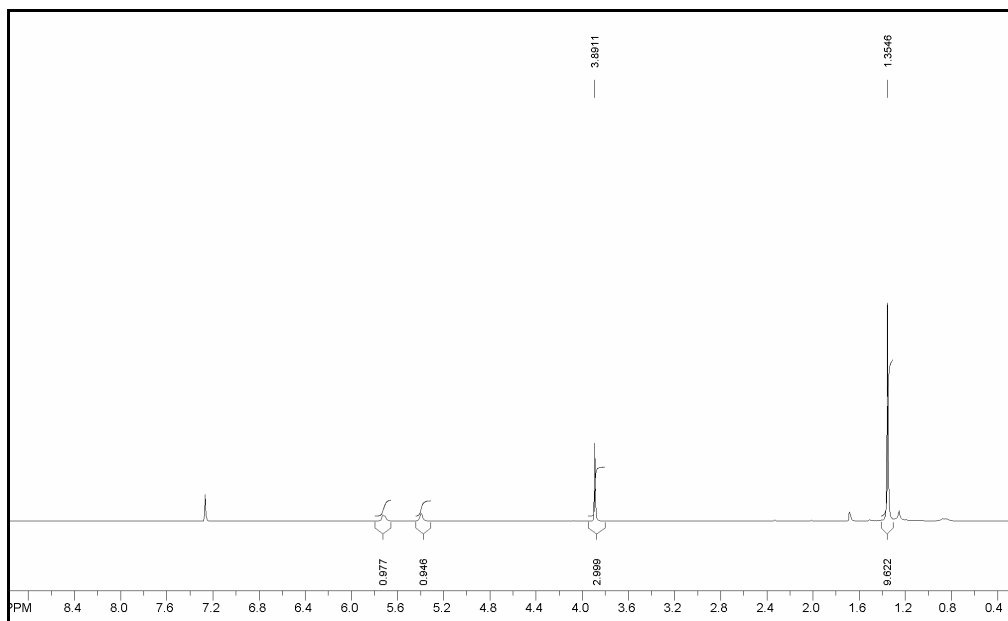


Figura 11.11 Espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Los desplazamientos químicos de estas dos ureas en el espectro de ^{13}C RMN muestran señales características de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y de los respectivos restos alquilo de ambas moléculas. Los valores de dichos desplazamientos químicos (δ en ppm) se muestran en la Tabla 11.3.

Tabla 11.3 Valores de desplazamiento químico (δ en ppm) de ^{13}C RMN los derivado ureáicos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ y $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)

^{13}C RMN (ppm)	$-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}=\text{O}$ (S-N-C)	173,8	171,4
$\text{C}=\text{O}$ (C-N-C)	156,9	155,4
$\text{CH}_3\text{O}-$	55,1	54,9
$-\text{C}-$ (terci)		51,2
$-\text{CH}_2-$	43,2	
$-\text{CH}_2-$	42,6	
$-(\text{CH}_3)_3$		28,9
$-\text{CH}_3$	14,8	
$-\text{CH}_3$	12,1	

La asignación de los carbonos alifáticos del resto $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ del respectivo ligando es tentativa.

Las bandas más significativas en los espectros IR de estos compuestos son las correspondientes a los grupos $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ mostrada a modo de ejemplo

en la Figura 11.12 para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$. En tanto que para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(C}_2\text{H}_5)_2$ este espectro se presenta en Apéndice VI (sección 16.6.1). La caracterización espectroscópica por IR de los principales modos normales de vibración de los dos compuestos se presenta en la Tabla 11.4, la misma fue realizada por comparación con espectros IR de moléculas similares^[4, 15] y en comparación con los otros derivados carbamato y tiocarbamato que se presentarán posteriormente.

Tabla 11.4 Números de ondas (cm^{-1}) experimentales de los principales modos normales de vibración de $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ y $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C(CH}_3)_3$)

Experimental		Asignación propuesta
$-\text{C(O)N(C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{C(O)N(H)C(CH}_3)_3$	
IR (cm^{-1}) ^a	IR (cm^{-1}) ^a	
	3359 s	$\nu(\text{N-H})$
3274 s	3250 s	$\nu(\text{N-H})$
1735 vs	1741 vs	$\nu(\text{C=O})$ [O-C(O)-S]
1698	1694	$\nu(\text{C=O})^{**}$
1655 vs	1659 vs	$\nu(\text{C=O})$ [N-C(O)-N]
	1546 s	$\delta(\text{N-H})$ [C-N-C]
1474 s	1470 m	$\rho_s(\text{CH}_3)_3 / \rho_s(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
1440 m	1432 m	$\delta(\text{N-H})$ [S-N-C]
1273 m	1267 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C-C})$
1192 s	1192 s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C-N}) + \rho(\text{N-H})$
1149 vs	1156 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
	1079 m	$\delta(\text{N-(CH}_3)_3)$
1049 w	1040 w	$\nu(\text{N-C})$ [S-N-C]
887 vw	877 w	$\nu(\text{S-N})$
815 w	817 w	$\delta(\text{O-C=O})$
781 vw	766 vw	$\bar{\delta}_{\text{oop}}$ [NC(O)N]
675 w	647 m	$\bar{\delta}_{\text{oop}}$ [OC(O)S]

^a Intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s =intenso, m = medio, w = débil, vw =muy débil.

** modo de vibración del enlace C=O del acetato de etilo (usado como solvente de recristalización).

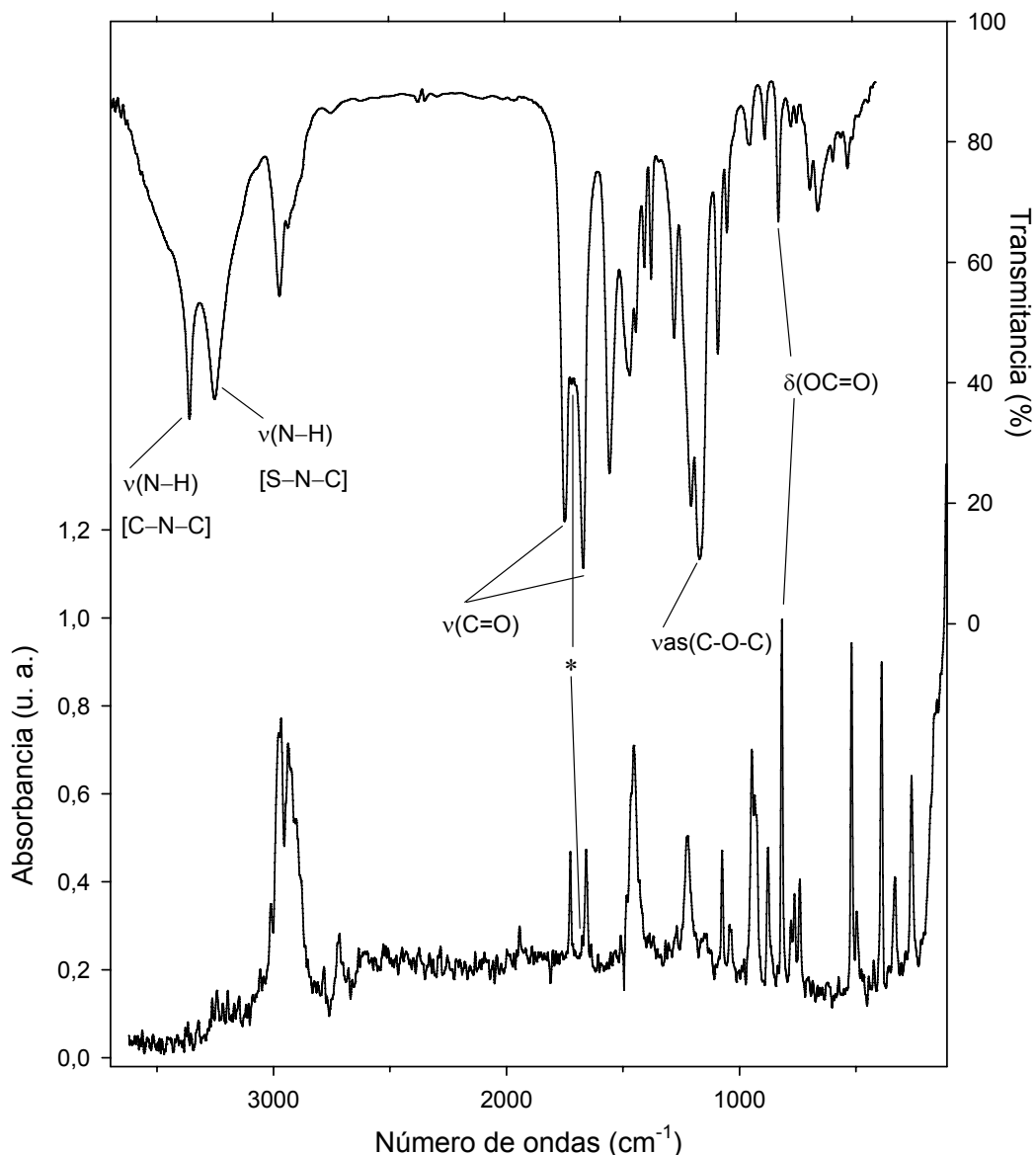


Figura 11.12 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$. Trazo superior: espectro FTIR del compuesto medido en fase sólida. Trazo inferior: espectro FT-Raman del sólido a temperatura ambiente medido en fase sólida en un accesorio para sólidos, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia. La absorción marcada con * corresponde al $\nu(\text{CO})$ del acetato de etilo, $\text{CH}_3\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$

Como se puede observar el espectro Raman de la Figura 11.12, las señales más intensas del mismo son debidas a los modos de deformación de los grupos $-\text{OC(O)}-$ y $-(\text{O})\text{CS}-$.

Además de la caracterización espectroscópica fue posible obtener el patrón de difracción por rayos X del compuesto $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$, para el

cual se obtuvieron cristales aptos para dicha medida por recristalización en una solución de acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v).

La sustancia cristaliza en el sistema cristalino monoclinico (grupo espacial $P2(1)/n$), conteniendo 8 moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y 4 moléculas de solvente $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ por celda unidad, cuyos parámetros son: $a = 1028,72(9)$, $b = 936,48(5)$, $c = 2657,70(2)$ pm y $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,010(7)^\circ$.

La estructura consiste en moléculas unidas por dos tipos de puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$, uno bifurcado³ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,948 \text{ \AA}$]⁴ (dos átomos donores por un átomo aceptor) y otro puente de hidrógeno normal [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,833 \text{ \AA}$] (un átomo donador por un átomo aceptor), como se muestra en la Figura 11.13.

Interacciones moleculares hacen que se forme un aducto del compuesto con el solvente en relación ligando/solvente (2/1), siendo en este caso una molécula de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

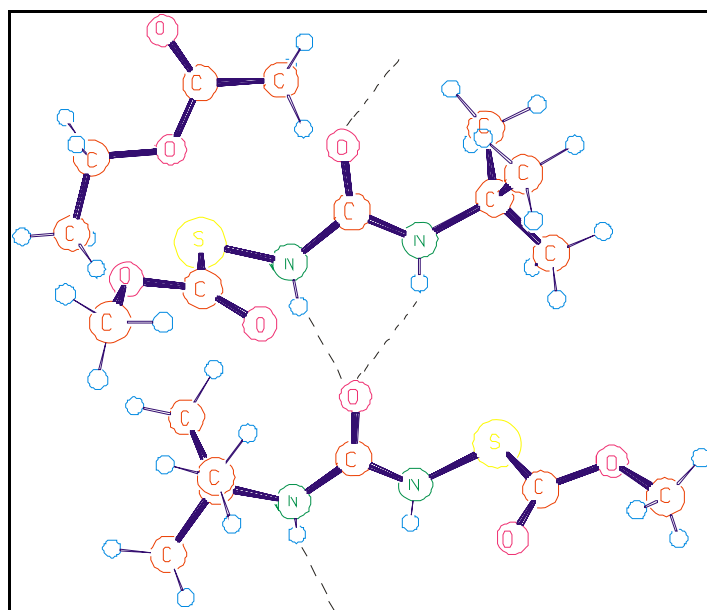


Figura 11.13 Estructura cristalina del ligando $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ e interacciones $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$

³ Puente de hidrógeno bifurcado, se llama así cuando la separación de las dos distancias $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, son diferentes, la interacción más corta es llamada componente mayor mientras que la más larga es llamada componente menor del enlace bifurcado.[16]T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.

⁴ Distancia promedio de las dos diferentes distancia $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ que componen el puente de hidrógeno bifurcado de la molécula: $[(2,829 + 3,066)/2 = 2,948 \text{ \AA}]$

Los parámetros geométricos de los átomos que participan en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares se ven afectados, siendo los únicos grupos que participan de este tipo de enlaces uno de los C=O y los dos N–H. Así, la longitud de enlace del grupo carbonilo C=O que participa en la formación del puente de hidrógeno bifurcado es 1,241(3) Å, mientras que para el C=O que participa en la formación del puente de hidrógeno normal es 1,233(3) Å. La distancia de enlace de los grupos C=O que no participan en este tipo de interacciones es igual a 1,190(3) Å.

La estructura molecular del compuesto presenta una simetría local plana alrededor del resto –SN(H)C(O)N(H)–. La disposición espacial de la molécula alrededor del grupo central –C(O)SN(H)C(O)– es *syn-gauche-syn*, esto nos lleva a un valor de ángulo diedro alrededor del enlace S–N igual a 88,13°. El valor calculado para este parámetro es de 77,82° (B3LYP/6-311++G**). Sin embargo, la conformación obtenida teóricamente es diferente a la observada experimentalmente, en este caso *syn-gauche-anti* alrededor de los enlaces simples C–S, S–N y N–C del grupo central –C(O)SN(H)C(O)–. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases debe estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares presentes en el cristal, siendo este fenómeno también observado para la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea, previamente descrita. En la Figura 11.14 se muestra el esquema molecular de las dos conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$ calculada (B3LYP/6-311++G**), con la respectiva numeración atómica.

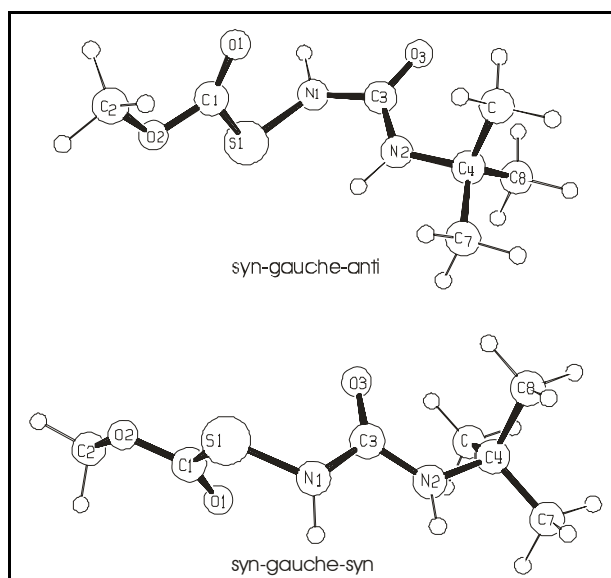


Figura 11.14 Diagrama molecular de las dos conformaciones más estables calculadas (B3LYP/6-311++G**) del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$ y la numeración atómica respectiva

En la Tabla 11.5 se listan parámetros geométricos seleccionados experimentales comparados con valores teóricos (B3LYP/6-311++G**) para la conformación más estable de este compuesto. El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.5), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Tabla 11.5 Parámetros geométricos experimentales y teóricos seleccionados para la conformación más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Parámetro ^a	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
	Experimental	Calculado ^b
	Rayos X	<i>syn-gauche-syn</i>
C1=O1	1,190(3)	1,190
C1-S	1,775(3)	1,800
N1-S	1,648(3)	1,690
N1-C3	1,377(3)	1,410
C3=O3	1,241(3)	1,210
C3-N2	1,328(3)	1,360
C1-S-N1	100,92(13)	100,55
S-N1-C3	122,7(2)	120,8
N1-C3-O3	120,6(3)	122,3
O3-C3-N2	124,2(3)	125,5
δ (O1=C1-SN1)	-0,04	5,51
δ (C1S-N1C3)	88,13	77,82
δ (SN1-C3O3)	7,22	5,58

^a valores en Å y grados, para numeración atómica ver Figura 11.14. ^b conformación más estable calculada (B3LYP/6-311++G**), *syn-gauche-syn* alrededor de los enlaces simples C-S, S-N y N-C.

11.1.2 Síntesis y caracterización de derivados carbamato $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$

El procedimiento experimental para la obtención de derivados de la reacción de adición del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con los respectivos alcoholes, se realizó siguiendo una ruta sintética análoga a la reportada para la obtención de derivados tiocarbamato de O-alquilo.^[2, 3] Como esta serie de derivados representa compuestos nuevos, los detalles de síntesis de los ligandos se presentan en este trabajo.

El esquema de las reacciones de esta serie de derivados se muestra en la Figura 11.15.

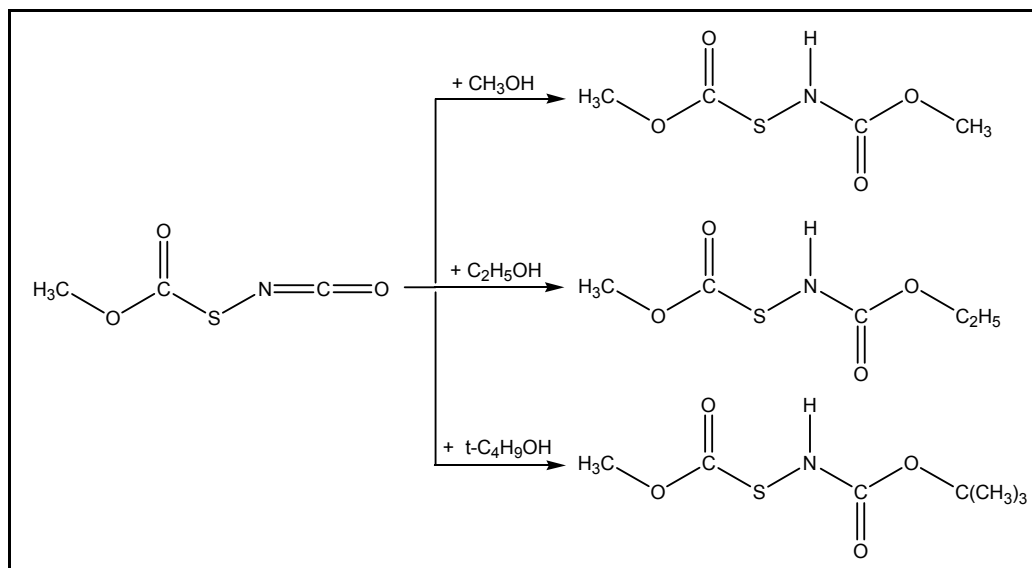


Figura 11.15 Método de síntesis para la obtención de carbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonil sulfenilo

Los tres derivados carbamato se obtuvieron mediante la reacción de adición de los respectivos alcoholes (previamente destilados y secados) sobre el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ (previamente sintetizado).^[4] Cantidades equimolares de los alcoholes correspondientes se fueron adicionando sobre el compuesto isocianato, con agitación y a una temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, luego se dejó 1 hora más a temperatura ambiente. Los compuestos así obtenidos se manejaron al aire, los mismos son estables en estas condiciones. En todos los casos se trabajó con línea de vacío y/o bajo atmósfera de gases inertes (argón o nitrógeno).

La purificación de los carbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonil sulfenilo se lo realizó por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1, v/v). Estos dos compuestos son líquidos a temperatura ambiente. En cambio el carbamato de O-*t*-butilo N-metoxicarbonil sulfenilo es sólido y fue purificado por sublimación a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 1×10^{-3} mbar de presión o bien por recristalización de una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1, v/v), obteniéndose cristales puros de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ cuyo punto de fusión es de $61 (\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de estas reacciones fue superior al 95 %.

Estos compuestos son solubles en metanol, etanol, cloroformo, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano y parcialmente solubles en hexano, tolueno y éter etílico e insolubles en agua y benceno.

Las tres especies sintetizadas fueron caracterizadas por espectroscopia IR, Raman, RMN (^1H , ^{13}C) y espectrometría de masas. Fue posible obtener un monocristal del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ a partir de recristalizaciones utilizando una mezcla de solventes acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v). A partir de este cristal fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

La identidad de los compuestos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares (M^+) como señales muy poco intensas a $m/z = 165$, 179 y 207 para los compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), respectivamente. Las principales señales observadas en el espectro fueron asignados a rupturas lógicas. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados⁵: 15 (100 , CH_3^+)⁶, 59 (95 , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$)⁷ y 76 (85 , $\text{O}=\text{CS}(\text{H})\text{N}(\text{H})^+$) del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$. En tanto que para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ las principales rupturas se presentan a m/z igual a: 15 (40 , CH_3^+), 29 (100 , C_2H_5^+), 59 (50 , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$) y 107 (20 , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$). Y por ultimo para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ las dos rupturas más importantes observadas en el espectro de masas corresponden a los fragmentos: 57 (100 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$) y 107 (20 , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$).

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN, han sido medidos utilizando como disolvente CDCl_3 . Espectros de ^1H para los compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) se muestran en las Figura 11.16, Figura 11.17 y Figura 11.18, respectivamente. Son de destacar que las señales correspondientes a los grupos, CH_3O y N-H aparecen como singletes (este ultimo como una señal muy ancha entre $5,5$ y $6,5$ ppm) y para el grupo CH_3O entre $3,7$ y $4,0$ ppm. En tanto que las señales del grupo etilo correspondientes a los CH_2 y CH_3 del compuesto respectivo aparece como señales cuatriplete y triplete con $^3J_{\text{HH}} = 6,79$ Hz y $^3J_{\text{HH}} = 6,83$ Hz, respectivamente.

⁵ En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.

⁶ Fragmentos obtenidos por ruptura inductiva.

⁷ Fragmentos obtenidos por ruptura alfa.

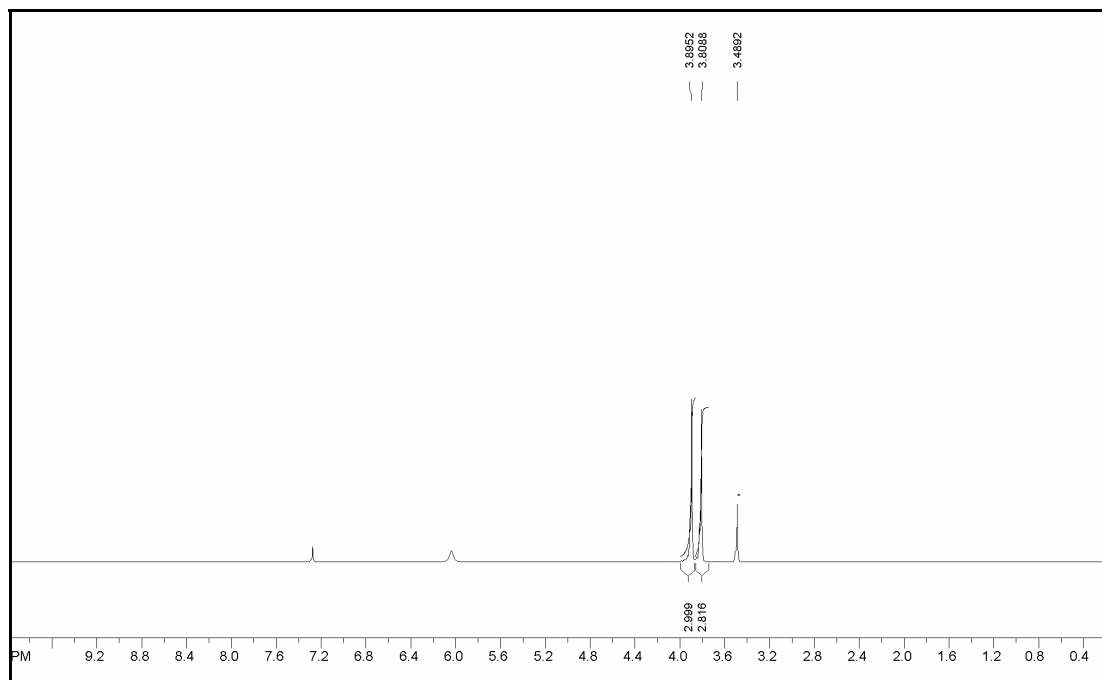


Figura 11.16 Espectro de ^1H RMN de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$. * corresponde a los hidrógenos del reactivo, CH_3OH

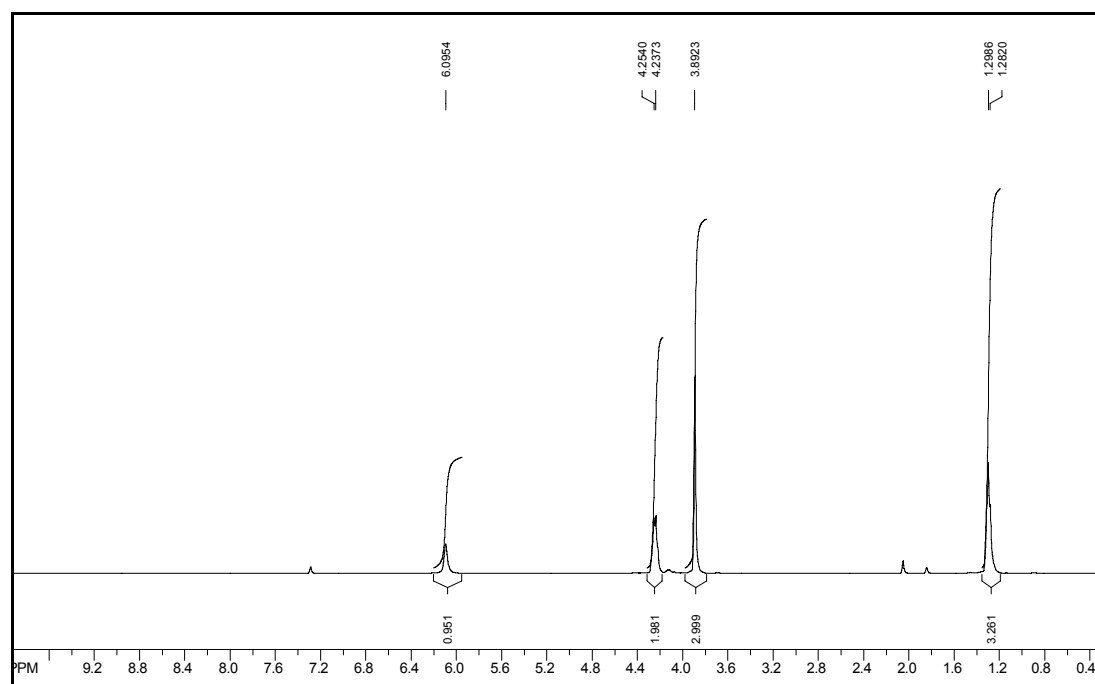


Figura 11.17 Espectro de ^1H RMN de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

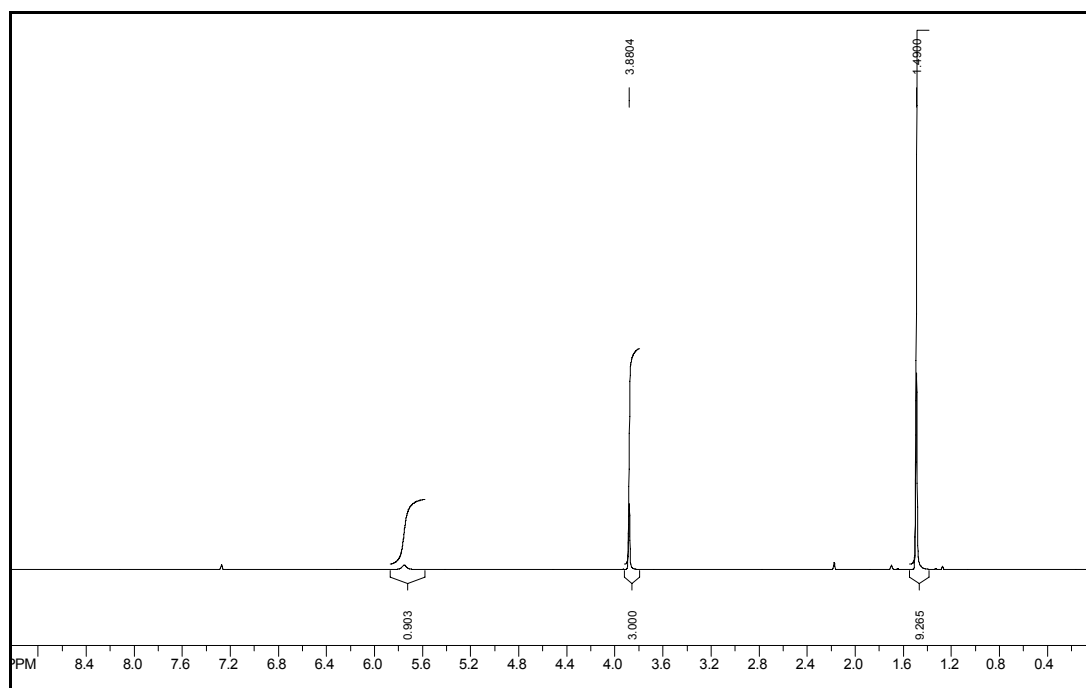


Figura 11.18 Espectro de ^1H RMN de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Todos los espectros de ^{13}C RMN fueron medidos desacoplados a ^1H . Para los ligandos carbamato de O-alquilo N-metoxicarbonilo estas señales se muestran en la Tabla 11.6.

Tabla 11.6 Valores de ^{13}C RMN de los ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

RMN ^{13}C (ppm)	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}=\text{O}$ ($\text{S}-\text{C}=\text{O}$)	171,1	171,3	171,5
$\text{C}=\text{O}$ ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$)	156,8	156,4	155,0
$-\text{C}-$ (terci)			82,7
$-\text{CH}_2-$		63,3	
$\text{CH}_3\text{O}-$ (vecino al átomo de S)	54,8	54,8	54,6
$\text{CH}_3\text{O}-$ (vecino al átomo de N)	54,1		
$-(\text{CH}_3)_3$			28,0
$-\text{CH}_3$		14,3	

Estos valores de ^{13}C RMN son consistentes con otros valores encontrados para compuestos similares.^[4]

Los espectros IR-Raman que presentan los compuestos carbamato de O-metilo/etilo N-metoxicarbonil sulfenilo son muy similares. Las bandas más

significativas de los espectros IR de estos corresponden a los modos de estiramiento de los grupos amida [$\nu(\text{N-H})$], carbonilo [$\nu_s(\text{CO})$ y $\nu_{as}(\text{CO})$], metoxicarbonilo [$\nu_{as}(\text{C-O-C})$], metoxilo [$\nu(\text{CH}_3\text{-O})$] y $\nu(\text{S-N})$ y a los modos de deformación fuera del plano de los grupos $[\text{OC}(\text{O})\text{N}]$ y $[\text{OC}(\text{O})\text{S}]$, los cuales aparecen a 3283, 1740, 1721, 1237, 995 y 844 cm^{-1} para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$. La señal más intensa del espectro Raman de este último compuesto es atribuible al modo de estiramiento $\nu(\text{C-S})$ a 821 cm^{-1} . Como se mencionó antes, los espectros IR y Raman de los dos compuestos son muy similares, por lo que en la Figura 11.19 se muestra el espectro IR-Raman del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$. El espectro FTIR del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ se presenta en el Capítulo de Apéndices (sección 15.6.2).

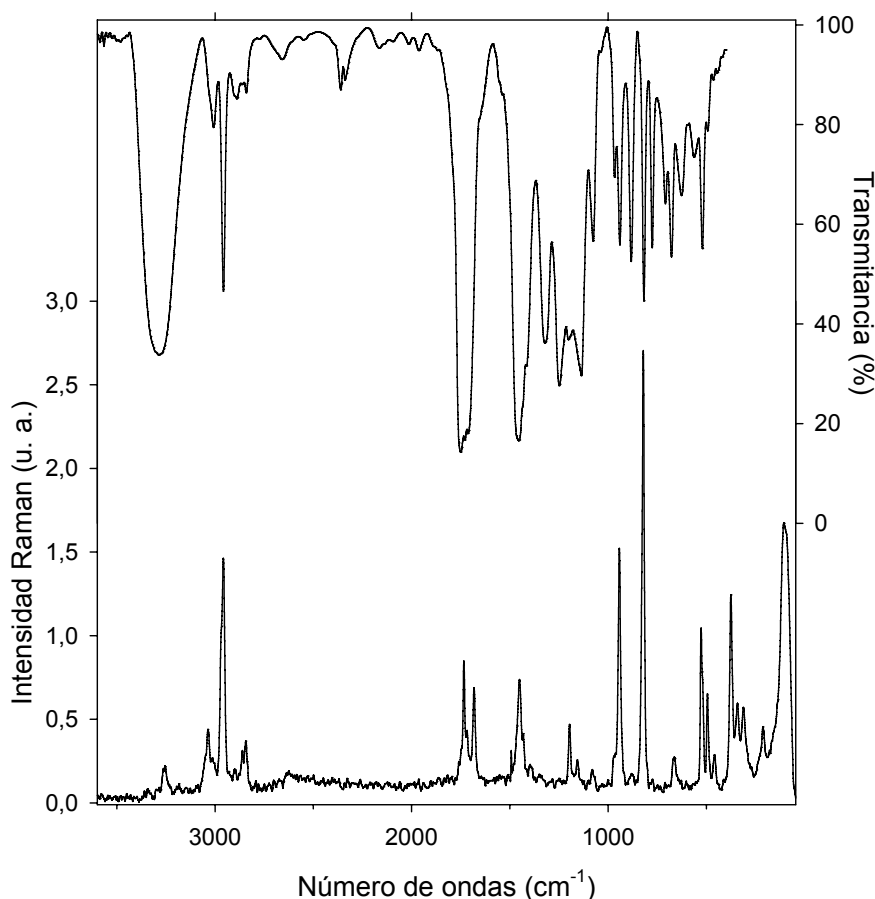


Figura 11.19 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido medido como película entre ventanas de KBr. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente medido en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia

Para el ligando $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ cabe destacar que el espectro IR es similar al de sus pares carbamatos de O-alkilo antes mencionados, pero la asignación de las absorciones difiere, especialmente por las absorciones del grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, así para este compuesto se observan muchos modos vibracionales acoplados como picos muy intensos, correspondiendo los más importantes a los modos: $[\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}) + \rho(\text{N}-\text{H})]$ a 1246 cm^{-1} , $[\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ a 1196 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$ a 1137 cm^{-1} . Otras bandas a destacar en IR son los modos de deformación del grupo $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y el modo de estiramiento simétrico del mismo grupo a 833 y 735 cm^{-1} , respectivamente. El espectro IR de este compuesto se presenta en Apéndice VI (sección 15.6.3).

El espectro Raman del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ muestra señales muy intensas por debajo de 1000 cm^{-1} , como se puede ver en la Figura 11.20, las cuales fueron asignadas a los modos de: estiramiento, $\nu(\text{CH}_3-\text{O})$ y $\nu(\text{S}-\text{N})$ a 936 y 922 cm^{-1} , respectivamente y deformación, $\rho(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ y el acoplado $[\rho(\text{O}(\text{CO})) + \nu(\text{C}-\text{S})]$ a 833 y 823 cm^{-1} . La señal más intensa del espectro Raman se observa a 519 cm^{-1} y corresponde a los modos de deformación acoplados de los grupos $[\rho_{\text{oop}}(\text{NH}) + \rho(\text{S}(\text{CO})) + \rho_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$. Todas las asignaciones de los principales modos vibracionales de los ligandos carbamato de O-alkilo N-metoxicarbonil sulfenilo se las realizó por comparación con espectros de moléculas relacionadas y con la ayuda de los cálculos químico cuánticos de frecuencias.^[4, 15, 17]

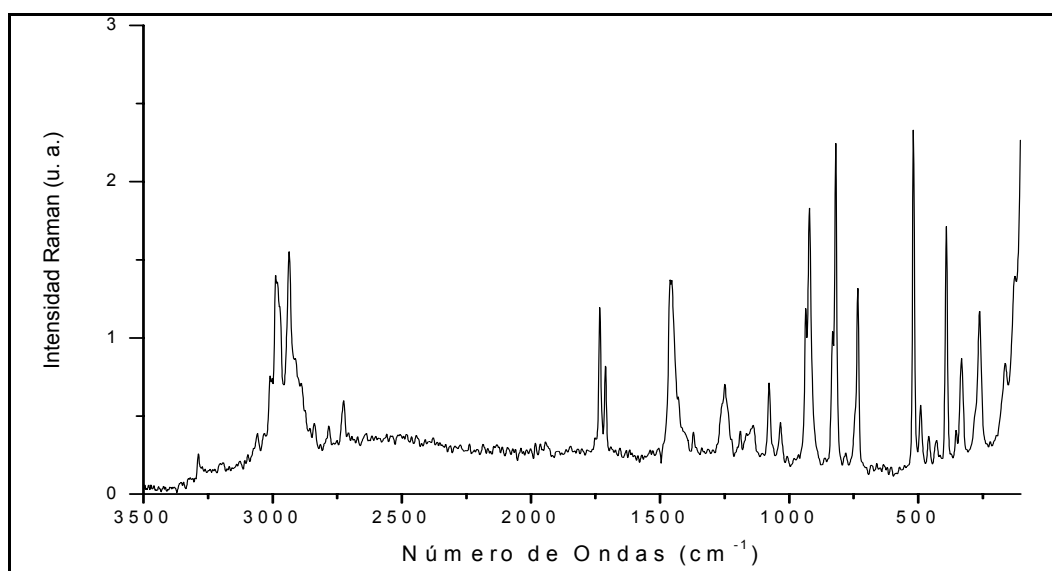


Figura 11.20 Espectro FT-Raman del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ medido en fase sólida en un accesorio Raman para sólidos

Como se mencionó antes, para el derivado $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ se han obtenido monocristales aptos para la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El compuesto cristaliza en el sistema cristalino monoclinico y pertenece al grupo espacial $P2(1)/c$, con 4 moléculas por celda unidad, cuyos parámetros son: $a = 1105,67(5)$, $b = 1027,23(3)$, $c = 965,30(3)$ pm y $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111,252(4)^\circ$. El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.6), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$.

La estructura consiste en moléculas unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,847 \text{ \AA}$], como se muestra en la Figura 11.21. Se observa una estructura local plana alrededor del resto $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$, que involucra estas interacciones puente de hidrógeno.

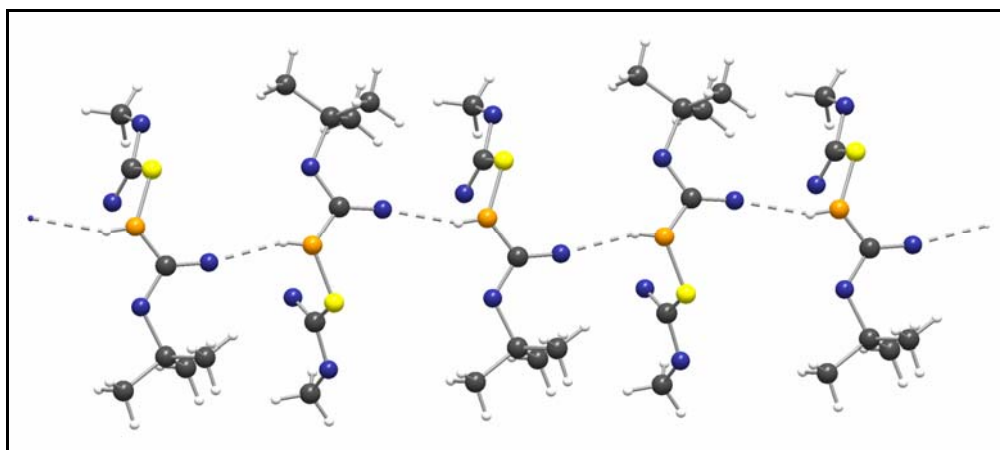


Figura 11.21 Estructura cristalina del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

La longitud de enlace del grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$ que participa en la formación de este puente de hidrógeno se observa claramente incrementada en comparación con su par que no participa en este tipo de interacción, así estas distancias son: $1,210(2)$ y $1,192(2) \text{ \AA}$, respectivamente.

Las moléculas en el cristal no presentan plano de simetría local, la disposición espacial de la molécula alrededor del grupo central $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ es *syn-gauche-syn*, adoptando un valor de ángulo diedro alrededor del enlace $\text{S}-\text{N}$ igual a $88,34^\circ$. El valor calculado para este parámetro es de $80,52^\circ$ (B3LYP/6-

311++G**) y la conformación más estable corresponde a la misma que se obtuvo experimentalmente.

11.1.3 Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de S-alquilo $CH_3OC(O)SN(H)C(O)SR$

La síntesis de este tipo de compuestos se realizó por reacción de adición nucleofílica del $CH_3OC(O)SNCO$ con los tioles correspondientes. La ruta de síntesis seguida para la obtención de estos derivados es equivalente a la que se siguió para los derivados carbamato de O-alquilo de la sección anterior.

Por ser esta serie de derivados nuevos, los detalles de síntesis de los ligandos se presentan en este trabajo. El esquema de las reacciones de estos compuestos se muestra en la Figura 11.22.

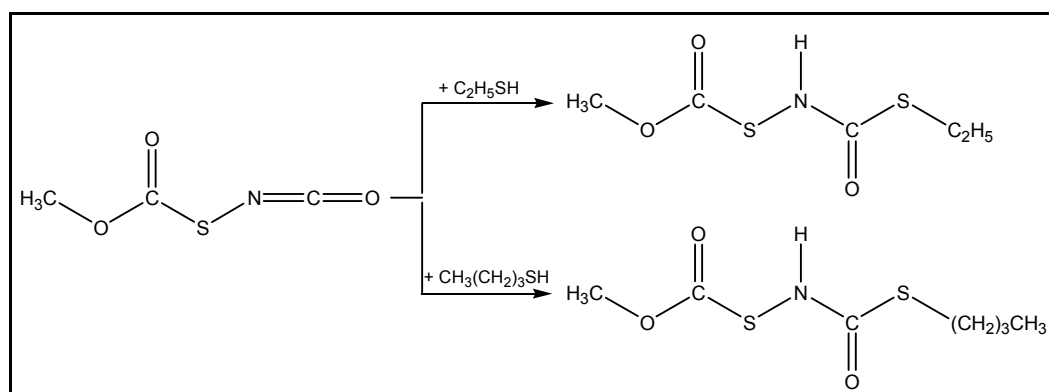


Figura 11.22 Método de síntesis seguido para la obtención de los carbamatos de S-alquilo N-metoxicarbonil sulfenilo

Las condiciones experimentales empleadas para la obtención de los dos compuestos mostrados en la Figura 11.22 fueron las siguientes:

- Sobre 12 mmol de $CH_3OC(O)SNCO$ (previamente preparada)^[4] se condensó un ligero exceso, 13 mmol, de los tioles correspondientes (previamente secados)⁸. La mezcla de reacción así obtenida se dejó con agitación a -60

⁸ Los compuestos isocianato reaccionan con compuestos que en su estructura tengan hidrógenos ácidos, por esa razón los reactivos usados para estas síntesis deben estar libres de agua, ya que esta es una reacción competitiva (el grupo isocianato reacciona con moléculas de agua).[15] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2008**, *In press*.

°C por 1 hora, luego se la mantuvo agitando a temperatura ambiente 0,5 horas más.

- Se eliminó el exceso de los tioles respectivos en vacío. Los productos de reacción obtenidos son líquidos a temperatura ambiente, luego se abre los mismos al aire (no son muy estables en estas condiciones, ya que van formando compuestos sólidos que precipitan, especialmente el derivado del C₂H₅SH).
- El proceso de purificación fue realizado por cromatografía líquida en columna usando como solvente eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (2/1, v/v) y hexano/cloroformo/acetato de etilo (9/9/1, v/v/v) para los compuestos CH₃OC(O)SN(H)C(O)SR (R = C₂H₅, n-C₄H₉), respectivamente. El rendimiento de estas reacciones fue del 85 y 90 %.

Los compuestos obtenidos son solubles en metanol, etanol, cloroformo, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, hexano, tolueno y parcialmente solubles en éter etílico y benceno e insolubles en agua.

Los dos derivados sintetizados son líquidos a temperatura ambiente y fueron caracterizados por cromatografía gaseosa, espectroscopia IR, Raman, RMN (¹H, ¹³C) y espectrometría de masas.

La pureza de los mismos fue examinada por cromatografía gaseosa, el cromatograma mostró un solo pico para los respectivos derivados tiocarbamato de S-etilo y S-butilo con tiempos de retención de 7,5 y 9,4 min, respectivamente, (estas medidas se las realizaron preparando soluciones a concentraciones aproximadas de 200 ppm de los compuestos en CHCl₃). La identificación de los productos obtenidos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares (M⁺) como señales muy poco intensas a *m/z* = 195 y 223 para los compuestos CH₃OC(O)SN(H)C(O)SR (R = -C₂H₅, -C₄H₉), respectivamente. Las principales señales observadas fueron asignadas a los fragmentos iónicos observados de rupturas lógicas. Los siguientes valores de *m/z* fueron asignados: 15 (35, CH₃⁺), 29 (100, CH₃CH₂⁺), 59 (55, CH₃OC(O)⁺), 61 (45, C₂H₅S⁺) y 166 (20, CH₃OC(O)SN(H)C(O)S⁺) al CH₃OC(O)SN(H)C(O)SC₂H₅. Y 15 (25, CH₃⁺), 29 (90, CH₃CH₂⁺), 41 (100, CH₃CH=CH⁺), 57 (55, CH₃CH₂CH₂CH₂⁺), 59 (68, CH₃OC(O)⁺) y 180 (30, CH₃OC(O)SN(H)C(O)SCH₂⁺) para el CH₃OC(O)SN(H)C(O)SC₄H₉.

La caracterización espectroscópica de los compuestos tiocarbamato de S-alquilo por ¹H y ¹³C RMN se realizó midiendo soluciones de los compuestos

respectivos en CDCl_3 . El análisis de los espectros de ^1H RMN para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ muestra 4 señales, a $\delta = 5,59$ (s, N–H, señal muy ancha), 3,90 (s, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$), 2,81 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,24$ Hz, $-\text{CH}_2-$) y 1,33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,40$ Hz, $-\text{CH}_3$) (en paréntesis se muestra la multiplicidad de la señal, las constantes de acoplamiento y la asignación de los hidrógenos correspondientes). En la Figura 11.23 se muestra el espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$.

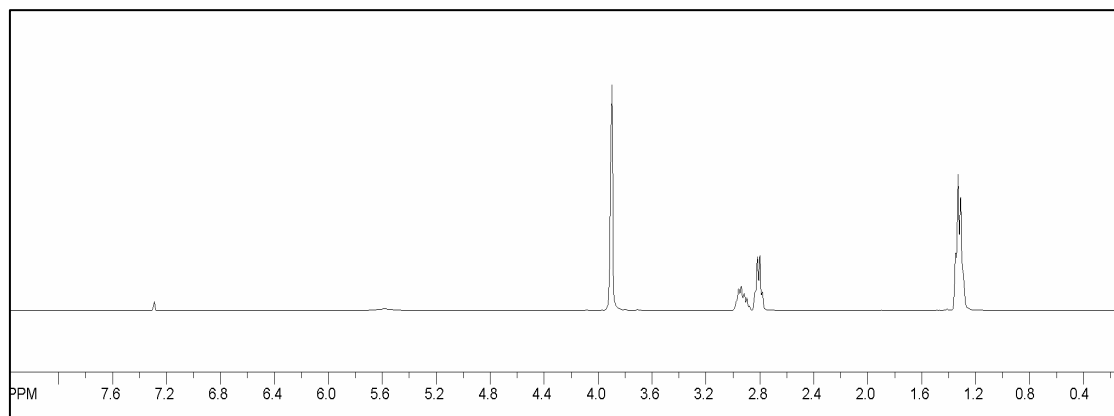


Figura 11.23 Espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$

Para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ el espectro de ^1H RMN se muestra en la Figura 11.24. En este espectro se destacan las señales singletes de los grupos N–H y $\text{CH}_3\text{O}-$ a 5,48 y 3,89 ppm (la señal del hidrógeno amídico se muestra ampliada en la misma figura) y las señales multiplete del resto $-\text{C}_4\text{H}_9$, entre estos son de destacar las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$ unido al átomo de azufre a 2,79 ppm como triplete ($^3J_{\text{HH}} = 6,51$ Hz) y a los del metilo terminal del grupo alquilo a 0,93 ppm también como triplete ($^3J_{\text{HH}} = 6,47$ Hz).

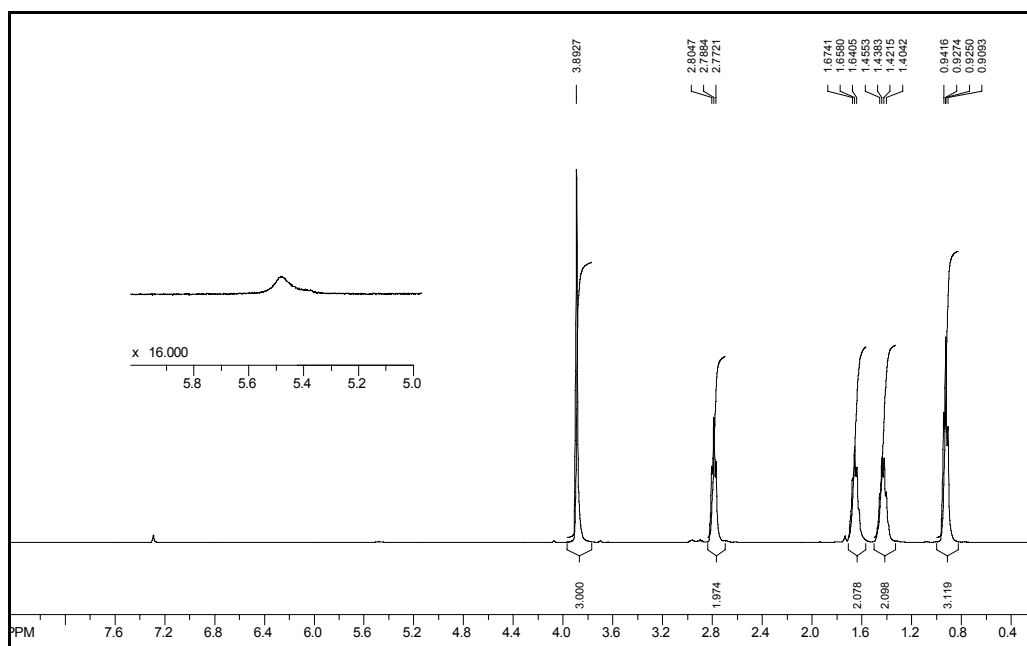


Figura 11.24 Espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$. Se muestra ampliada la zona entre 5 y 6 ppm, donde se observa la señal del N-H

Los espectros de ^{13}C RMN los correspondientes compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) muestran 5 y 7 señales de carbonos químicamente diferentes, respectivamente. Los desplazamientos químicos (δ) a los cuales aparecen estas señales junto con la asignación de los mismos se muestran en la Tabla 11.7.

Tabla 11.7 Valores de desplazamiento químico (δ) de ^{13}C RMN los ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ y C_4H_9)

RMN ^{13}C (ppm)	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_4\text{H}_9$
C=O (N-C-S)	207,3	206,9
C=O (O-C-S)	170,5	170,4
$\text{CH}_3\text{O}-$	55,6	55,3
$-\text{CH}_2-$	33	39
$-\text{CH}_2-$		31
$-\text{CH}_2-$		22
$-\text{CH}_3$	14	13,6

Son de destacar en esta medida las señales correspondientes a los carbonilos unidos al grupo S-alkil, para los cuales se observa un corrimiento hacia campos bajos del espectro de ^{13}C RMN superiores a 200 ppm, a diferencia de los correspondientes carbonilos de los carbamatos de O-alkil N-metoxicarbonil

sulfenilo, para los cuales la señal de estos se desplazan en la dirección opuesta, esto es a campos altos.

La caracterización espectroscópica por infrarrojo y Raman de los tiocarbamatos de S-alkilo fueron realizados midiendo sus respectivos espectros en fase líquida. Los espectros IR y Raman que presentan estos dos productos son muy similares. La apariencia general de estos espectros se muestra para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ en la Figura 11.25. En la sección de Apéndices se muestra el respectivo espectro IR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$ (sección 15.6.4).

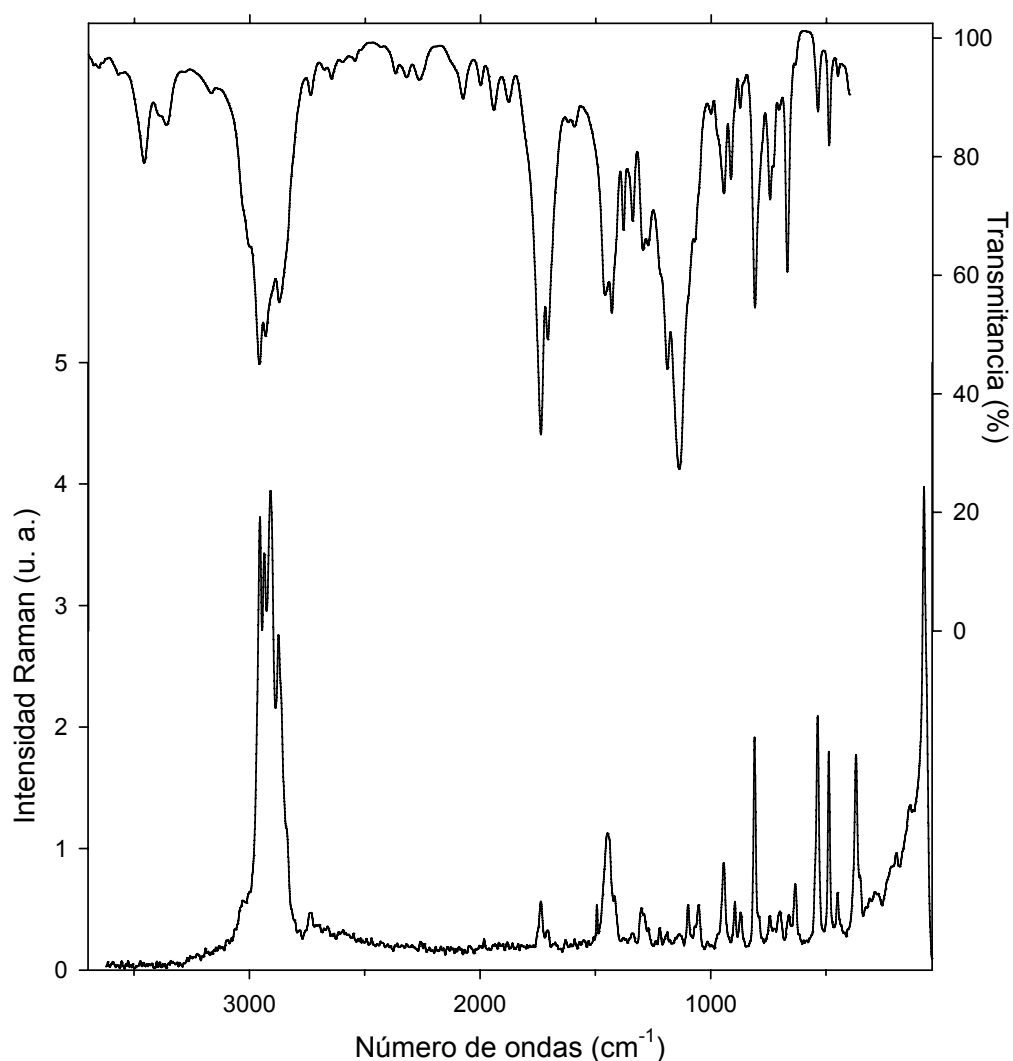


Figura 11.25 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$. Trazo superior: espectro FTIR del líquido medido como película entre ventanas de KBr. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente medido en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia

Las bandas más significativas de estos compuestos y tal como se ve en la Figura 11.25, son las atribuibles a la vibración del grupo N–H observadas a 3294 y 3361 cm^{-1} para los derivados tiocarbamato de S-etilo y S-butilo, respectivamente. Las vibraciones simétricas y antisimétricas de los grupos $\text{CH}_3\text{O}-$, C_2H_5 y C_4H_9 son asignables a las bandas en la región entre 3000 y 2750 cm^{-1} y las deformaciones para los mismos son las bandas que están entre 1500 y 1250 cm^{-1} . Entre las absorciones más intensas del espectro IR de ambos compuestos está el modo $\nu_s(\text{CO})$ y $\nu_{as}(\text{CO})$ en la región entre 1740 y 1700 cm^{-1} y la absorción más intensa de los espectros IR pertenece al estiramiento del enlace N–C(O) a 1140 y 1138 cm^{-1} para los derivados S-etilo y S-butilo, respectivamente.

La zona baja de los espectros IR y Raman de la especie $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_4\text{H}_9$ esté caracterizada por absorciones de intensidad media. Entre estas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de tensión de los enlaces S–N y S–C (C_4H_9) a 810 y 670 cm^{-1} del espectro IR y los modos de deformación de los grupos $-(\text{O})\text{CS}-$ y $(\text{O})\text{CS} [(\text{O})\text{CSC}_4\text{H}_9]$ a 537 y 488 cm^{-1} en el espectro Raman. Para el caso de $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_2\text{H}_5$ se observaron estos mismos modos vibracionales con ligeros corrimientos de números de onda tanto en el espectro IR como en Raman.

11.1.4 Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de O-alquilo $\text{CH}_3\text{OC(O)N(H)C(S)OR}$

Los derivados tiocarbamato de O-alquilo han sido obtenidos por reacciones de adición nucleofílica del $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ con los respectivos alcoholes. El esquema de las reacciones para esta serie de compuestos se muestra en la Figura 11.26.

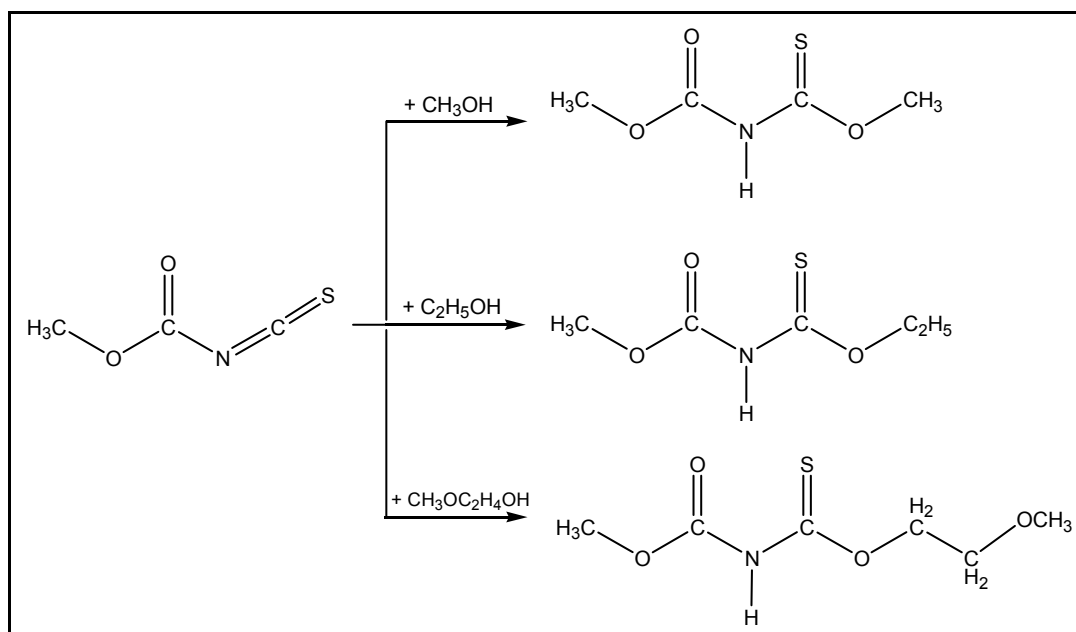


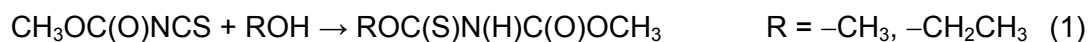
Figura 11.27 Método de síntesis para la obtención de tiocarbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonilo

Para los ligandos obtenidos por reacción de adición del $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ con CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se presentará el estudio vibroconformacional experimental complementado con cálculos químico cuánticos. El estudio realizado para estas moléculas nos ayudará a la caracterización del compuesto obtenido por reacción del $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ con $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$, ya que como se mencionó anteriormente este compuesto es nuevo.

11.1.4.1 Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $\text{CH}_3\text{OC(O)N(H)C(S)OR}$ ($R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$)

Kulkarni y Arslan^[2, 18] han reportado un proceso para la preparación de derivados isotiocyanatos de N-alcoxi carbonilos, haciendo reaccionar cloroformiato de metilo con sales metálicas de tiocyanatos en presencia de un solvente orgánico y una cantidad catalítica de una amina terciaria. Este intermediario es subsecuentemente convertido en el correspondiente tiocarbamato por reacción con alcoholes.

Evitando el empleo de solventes y catalizadores, las especies presentadas en este acápite, $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ han sido sintetizadas por reacción de adición entre el isotiocianato de metoxicarbonilo puro, $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ y los correspondientes alcoholes, (ROH , $R = -\text{CH}_3$ y $-\text{C}_2\text{H}_5$), de acuerdo a la ecuación (1).



Este método es una adaptación al método de síntesis recientemente reportado por Arslan y colaboradores,^[2] para el tiocarbamato de O-etilo N-bencilo. La técnica seguida para la obtención de los tiocarbamatos fue la siguiente:

- Técnicas de vacío convencionales fueron utilizadas para condensar $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ puro y un exceso de metanol/etanol en un tubo de vidrio cerrado por válvulas Young. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente por un período de dos horas.
- Después de remover el exceso de etanol en vacío el respectivo producto sólido remanente fue purificado por sublimación a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1×10^{-2} torr de presión, obteniéndose cristales puros de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$. Por otra parte el derivado de O-metilo fue purificado por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de éter etílico/hexano (3/1, v/v). El rendimiento de los carbamatos de O-(metilo/etilo) N-metoxicarbonilo fue casi cuantitativo. La pureza final de los compuestos fue seguida por espectroscopias IR y RMN.

El $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ fue preparado por isomerización térmica del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ (descrito en la primera parte de este trabajo de tesis doctoral). Este último fue sintetizado siguiendo el método reportado por Haas y Reinke^[6] para compuestos similares, XC(O)SCN ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$).

Los tiocarbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonilo son sólidos blancos a temperatura ambiente, cuyos puntos de fusión son: $44(1)^\circ$ y $78(1)^\circ\text{ C}$, respectivamente.

La caracterización espectroscópica de los compuestos fue llevada a cabo por espectroscopia (IR, Raman, RMN ^1H y ^{13}C) y espectrometría de masas. Además, para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

El análisis de los espectros de RMN de ^1H para el $\text{CH}_3\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ muestra 3 singletes observados a $\delta = 8,39$ (s, N-H), 4,13 (s, $^2J_{\text{CH}} = 74,2$ Hz, $\text{CH}_3\text{OC(S)-}$) y 3,77 ppm (s, $^2J_{\text{CH}} = 74,2$ Hz, $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$) (en paréntesis se muestra la multiplicidad de la señal, la asignación y las constantes de acoplamiento que fueron tomadas de los satélites del espectro de ^{13}C RMN medido desacoplado con

^1H) y el de ^{13}C RMN muestra 4 señales a $\delta = 189,6$; $149,8$; $59,5$ y $53,4$ ppm, pertenecientes a los grupos C=S, C=O, CH_3 (vecino al grupo C=S) y CH_3 , respectivamente.

En tanto que los espectros de RMN de ^1H para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ muestra 4 señales, a $\delta = 8,26$ (s, N–H), $4,60$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $-\text{CH}_2-$), $3,76$ (s, $^1J_{\text{CH}} = 74,0$ Hz, $\text{CH}_3\text{O}-$) y $1,41$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_3$) y el de ^{13}C RMN muestra 5 señales a $\delta = 188,8$; $149,7$; $69,3$; $53,3$ y $13,9$ ppm, asignado a los grupos C=S, C=O, CH_2 , CH_3O y CH_3 , respectivamente.

La asignación de las señales de ^1H y ^{13}C RMN son compatibles con las asignaciones para compuestos tiocarbamato previamente reportados.^[19-21] Asimismo estas asignaciones son confirmadas por espectroscopia de RMN bidimensional (HSQC), estos espectros se pueden ver en Apéndice VIII (sección 16.8.1 y 16.8.2).

El cromatograma de gases mostró un solo pico con tiempos de retención de $7,3$ y $10,6$ min para los compuestos (I) y (II), respectivamente. El espectro de masas de los dos compuestos muestran picos del ión molecular (M^+) como señales intensas a $m/z = 149$ para el derivado O-metilo y 163 para el derivado O-etilo.

Los espectros de masas presentan los fragmentos iónicos esperados, los cuales fueron asignados a rupturas lógicas, como puede observarse en la Tabla 11.8.

Tabla 11.8 Principales picos observados en el espectro de masas del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (I) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (II)

m/z	Intensidad (%)		Fragmentos de iones moleculares	
	(I)	(II)	(I)	(II)
135		27		$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{HO}^+$
119	25	25	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$
89	20	20	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})^+$
75	25	40	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{HNH}^+$
59	55	78	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$
45		65		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$
31	10		CH_3O^+	
29		100 (pico base)		CH_3CH_2^+
15	100 (pico base)	75	CH_3^+	CH_3^+

A continuación se presenta con más detalle el estudio vibroconformacional realizado para los tiocarbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonilo, que incluye un estudio teórico de las principales conformaciones. La geometría molecular y el

espectro vibracional de los dos tiocarbamatos han sido calculados aplicando el método de los funcionales de la densidad B3LYP (6-31+G* y 6-311++G**). Los resultados provenientes de estos estudios teóricos fueron comparados con los resultados experimentales.

11.1.4.1.1 Análisis conformacional teórico

Investigaciones teóricas de ácidos carbámicos y ácidos O-,S-tiocarbámicos fueron llevadas a cabo por Remko y colaboradores,^[22] siendo una de las características más importantes de estos sistemas la resonancia electrónica del grupo tioamida.^[23] Sin embargo, sólo existe reportado un trabajo previo concerniente con estudios teóricos de derivados tiocarbamato.^[2]

La geometría molecular y el espectro vibracional de ROC(S)N(H)C(O)OCH₃ (R = CH₃- y CH₃CH₂-) han sido calculados usando el método de los funcionales de la densidad, B3LYP y el conjunto de bases 6-31G* y 6-311++G**.

Asociados a la rotación alrededor de los enlaces simples de los compuestos en estudio, se esperaría en principio muchas posibles conformaciones alrededor de estos enlaces, C-O, O-C, C-N, N-C y C-O. Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para compuestos conteniendo el resto metoxicarbonilo -C(O)OCH₃, para los cuales se ha demostrado que la orientación *syn* del ángulo diedro $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{OC})$ es la preferida,^[4, 17, 24-28] se prestó especial atención al resto ROC(S)N(H)C(O)- de los compuestos en estudio.

El estudio conformacional se inició con la obtención de las curvas de energía potencial para la rotación interna alrededor de los ángulos diedros, $\delta(\text{C}5\text{C}4-\text{O}3\text{C}3)$, $\delta(\text{C}4\text{O}3-\text{C}3\text{S})$, $\delta(\text{S}\text{C}3-\text{N}\text{C}2)$ y $\delta(\text{C}3\text{N}-\text{C}2\text{O}2)$. Las funciones de energía potencial para los dos compuestos se muestran en la Figura 11.28 (para ver la numeración atómica ver la Figura 11.29).

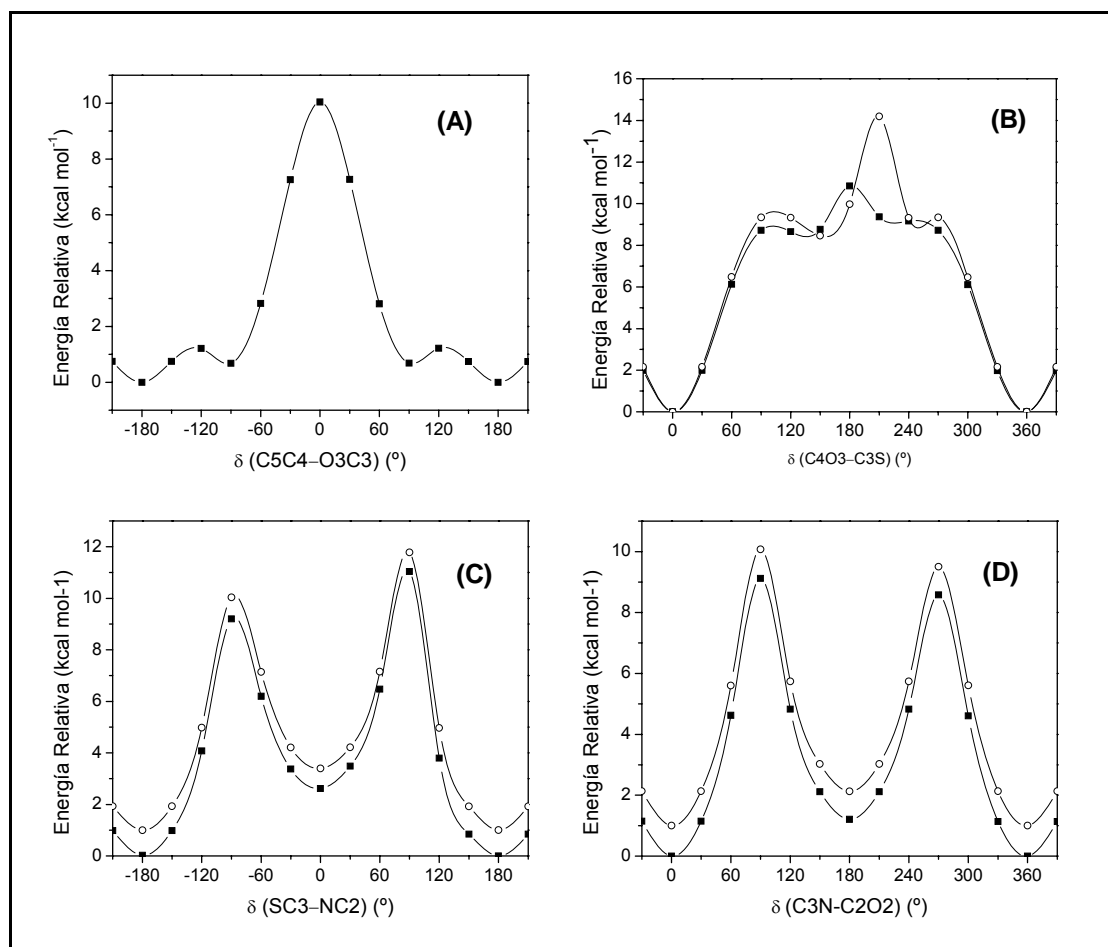


Figura 11.28 Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31G*) para la rotación interna de los enlaces simples de $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ [(-■-) R = CH_3CH_2- y (-○-) R = CH_3-] como una función de los ángulos diedros, $\delta(\text{C5C4-O3C3})$ (A), $\delta(\text{C4O3-C3S})$ (B), $\delta(\text{SC3-NC2})$ (C) y $\delta(\text{C3N-C2O2})$ (D)⁹

Observando las curvas de la Figura 11.28 tenemos: para la rotación alrededor del enlace simple C4–O3 dos mínimos, uno a $\pm 180^\circ$ y el otro a 90° que corresponden a las formas *anti* y *gauche* del respectivo compuesto. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace O3–C3 muestra un mínimo a 0° , que corresponde a una orientación *syn*. Mientras que la forma *anti* corresponde a un máximo de energía potencial para el derivado O-etilo.

Las curvas de energía potencial resultantes para la rotación de los grupos amídicos, caracterizados por los ángulos diedros $\delta(\text{SC3-NC2})$ y $\delta(\text{C3N-C2O2})$ presentan mínimos para ambas formas planares, *syn* y *anti*.

⁹ Para los dos últimos ángulos diedros, la curva de energía potencial correspondiente al compuesto (I) ha sido incrementada en 1 kcal mol^{-1} de energía.

Adicionalmente a este análisis, se realizó la optimización completa de las geometrías y el cálculo de frecuencias para cada una de las estructuras más estables de los dos compuestos en estudio, usando el método B3LYP y el conjunto de bases 6-31G* y 6-311++G**. Los valores de las energías relativas obtenidas de esta optimización, ΔE° (corregidas por la energía de punto cero) se presentan en la Tabla 11.9.

Tabla 11.9 Energía relativa calculada ΔE° (corregida por la energía de punto cero) en kcal mol⁻¹ para los conformeros más estables del ROC(S)N(H)C(O)OCH₃ [R = CH₃- (I) y CH₃CH₂- (II)]

Conformación*		Nivel de aproximación	ΔE° (I)	ΔE° (II)
(I)	(II)			
s-a-s	a-s-a-s	B3LYP	6-31G*	0,00
			6-311++G**	0,00
	g-s-a-s	B3LYP	6-31G*	-
			6-311++G**	0,86
s-a-a	a-s-a-a	B3LYP	6-31G*	1,22
			6-311++G**	1,35
	g-s-s-s	B3LYP	6-31G*	2,13
			6-311++G**	2,30
s-s-s	a-s-s-s	B3LYP	6-31G*	2,41
			6-311++G**	1,83
	g-s-s-s	B3LYP	6-31G*	3,11
			6-311++G**	2,62
s-s-a	a-s-s-a	B3LYP	6-31G*	2,78
			6-311++G**	2,40
	g-s-s-a	B3LYP	6-31G*	3,53
			6-311++G**	3,24

* s = *syn*, a = *anti*, g = *gauche*

De acuerdo a los resultados de la Tabla 11.9, la conformación más estable del compuesto (II) posee una orientación alternada *anti-syn-anti-syn* (a-s-a-s) alrededor de los enlaces simples C4–O3, O3–C3, C3–N, N–C2, respectivamente. Para el compuesto (I) la conformación con orientación *syn-anti-syn* alrededor de los enlaces simples O3–C3, C3–N, N–C2 es la forma más estable del CH₃OC(S)N(H)C(O)OCH₃. En la Figura 11.29 se presentan las estructuras moleculares optimizadas para los principales conformeros de los compuestos ROC(S)N(H)C(O)OCH₃ (R = CH₃, C₂H₅).

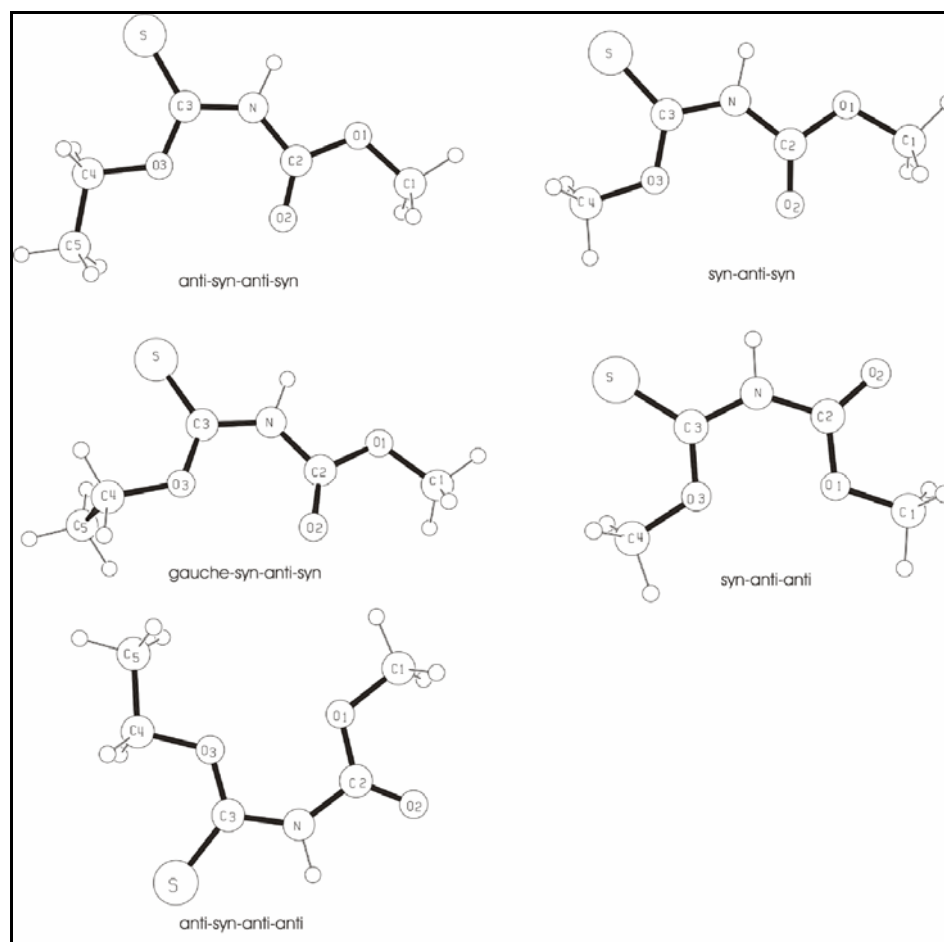


Figura 11.29 Estructura molecular de las principales conformaciones del tiocarbamato de O-etilo N-metoxicarbonilo (lado izquierdo) y tiocarbamato de O-metilo N-metoxicarbonilo (lado derecho) encontrada teóricamente, incluye numeración atómica

La segunda conformación más estable del compuesto (II), superior en energía $0,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G**) con respecto a la forma más estable corresponde al conformero con orientación *gauche* del ángulo diedro, $\delta(\text{C5C4-03C3})$ (conformación *gauche-syn-anti-syn* en la Figura 11.29). Una tercera conformación con energía menor a 2 kcal mol^{-1} , corresponde a la orientación anti del ángulo diedro $\delta(\text{C3N-C2O2})$ con una energía de $1,48 \text{ kcal mol}^{-1}$ superior en energía con respecto a la forma más estable.

Para el compuesto (I) la segunda conformación estable ($\Delta E^\circ = 1,35 \text{ kcal mol}^{-1}$) posee una orientación anti del ángulo diedro, $\delta(\text{C3N-C2O2})$ (conformación *syn-anti-syn* en la Figura 11.29).

11.1.4.1.2 Análisis vibracional

En la literatura no se encontraron estudios vibracionales experimentales ni teóricos de los compuestos $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3-$ y CH_3CH_2-). Dicho análisis fue llevado a cabo mediante análisis detallado de los espectros infrarrojo y Raman de los mismos. Los espectros son muy similares para ambos compuestos.

En la Figura 11.30 se muestran a modo de ejemplo los espectros IR y Raman del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$. La asignación tentativa de todas las bandas observadas para los dos ligandos fue realizada por comparación con números de onda obtenidos del cálculo teórico de frecuencias y también por comparación con espectros IR de moléculas similares previamente reportadas.^[2, 21, 29-33] Dichas asignaciones se presentan en las Tablas 15.34 y 15.35 presentada en el Apéndice VII (Capítulo 15).

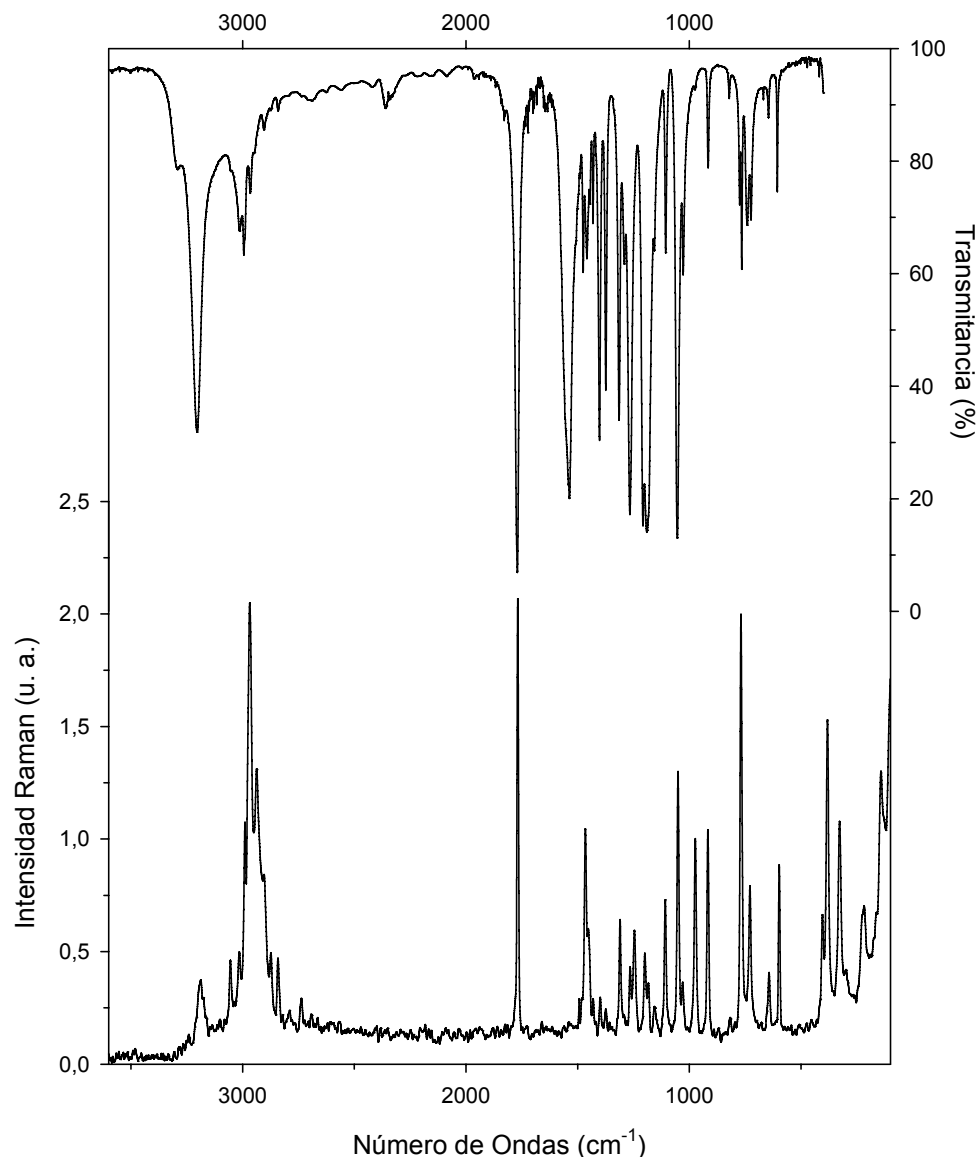


Figura 11.30 Espectros vibracionales del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$. Trazo superior: espectro FTIR en fase sólida medido con KBr y una resolución de 2 cm^{-1} . Trazo inferior: espectro Raman del sólido puro, medido en un dispositivo especial para sólidos finamente pulverizados, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG, medido con 50 mW de potencia y 2 cm^{-1} de resolución

Los compuestos en estudio en su conformación más estable pertenecen al grupo puntual de simetría C_s y los 42 ($27A' + 15A''$) y 51 ($32A' + 19A''$) modos normales de vibración de los compuestos (I) y (II), respectivamente, son infrarrojo y Raman activos. Los rasgos generales de los espectros vibracionales de los compuestos sólidos $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ ($R = \text{CH}_3-$ y CH_3CH_2-) pueden ser explicados suponiendo la sola presencia de los confómeros más estables, *syn-anti-syn* y *anti-syn-anti-syn*, respectivamente.

Las bandas más significativas en los espectros IR y Raman de estos ligandos son las correspondientes al resto central $-\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ presente en ambos compuestos. Entre estas, una de las absorciones intensas del espectro IR para los compuestos (I) y (II) aparecen a 3216 y 3204 cm^{-1} , respectivamente y son asignados al modo de estiramiento del grupo N–H. Estos valores están en concordancia con el espectro IR del tiocarbamato de O-etilo N-benzoilo, en el cual este modo de vibración es observado a 3256 cm^{-1} .^[2] En la zona de estiramiento del grupo carbonilo, una sola banda de absorción es observada para los dos compuestos en estudio, así en sus respectivos espectros IR, absorciones intensas a 1768 y 1170 cm^{-1} con su contraparte también intensa en los espectros Raman a 1761 y 1768 cm^{-1} fueron asignados a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los compuestos (I) y (II), respectivamente.

Las absorciones observadas en el espectro IR a 1255 y 1266 cm^{-1} fueron asignadas al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$ de los compuestos (I) y (II), estos valores son bien reproducidos por los cálculos teóricos (ver Tabla 11.10). La formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}-\text{X}$ parece tener un fuerte efecto en el valor del número de ondas del modo $\nu(\text{C}=\text{S})$. Por ejemplo un compuesto similar, el tiocarbamato de (*E*)-O-etilo N-(4-clorofenilo) que en su estructura presenta puentes de hidrógeno intermoleculares presenta una banda intensa a 1203 cm^{-1} en su espectro IR asignada al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$.^[29] En tanto que los valores de los modos de estiramiento para algunas tioureas libres fueron reportados en la región de 1325 cm^{-1} .^[30] El valor relativamente bajo de frecuencia para el modo de estiramiento, $\nu(\text{C}=\text{S})$ observado en el espectro IR para los compuestos en estudio puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares que envuelven al grupo tiocarbonilo. Efectivamente, interacciones $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}$ son observadas en la estructura cristalina del compuesto (II), como se discutirá en la siguiente sección.

En relación a los grupos amida y tioamida se observan absorciones intensas en los espectros IR a 1548 y 1537 cm^{-1} de los compuestos (I) y (II) asignados al modo de deformación en el plano del N–H, $[\delta(\text{N}-\text{H}), \text{A}']$. Relacionados a estos grupos también se observan en los espectros IR absorciones de intensidad media a 1345 y 1315 cm^{-1} (1345 y 1310 cm^{-1} en el espectro Raman, respectivamente) asignados al modo de estiramiento vibracional de los enlaces C(S)–N de los compuestos (I) y (II), respectivamente. Para completar la descripción de los modos de estiramiento de estos grupos, se observan en los espectros IR las absorciones más intensas a 1205 y 1190 cm^{-1} asignados a los modos de estiramiento

vibracionales de los enlaces N–C(O) de los tiocarbamatos de O-metilo/O-etilo N-metoxicarbonilo, respectivamente. Todos estos valores están en analogía con valores reportados para especies similares.^[2, 31]

Otras absorciones claramente definidas en los espectros IR y Raman (ver Tabla 11.10) corresponden a los modos de deformación fuera del plano de los grupos C=O y N-H, observados como señales intensas a 781 y 769 cm^{-1} del espectro Raman. El correspondiente modo de deformación fuera del plano del grupo C=S es observado a 590 y 646 cm^{-1} (583 y 643 cm^{-1} en el espectro Raman) para los compuestos (I) y (II), respectivamente.

Las asignaciones de los modos de vibración característicos del resto central –OC(S)N(H)C(O)– común en ambos compuestos junto con los resultados teóricos se se presenta en Tabla 11.10.

Tabla 11.10 Números de ondas (cm^{-1}) experimentales y teóricos para el resto –OC(S)N(H)C(O)– de los tiocarbamatos de O-metilo y O-etilo N-metoxiarbonilo

Experimental				Calculado ^b		Asignación propuesta/ Simetría
IR ^a		Raman ^a		B3LYP/6-311++G**		
(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	
3216 m	3204 s	3192 vvw	3188 vw	3622 (10)	3621 (9)	$\nu(\text{N-H}) / A'$
1768 vs	1770 vs	1761 vs	1768 vs	1828 (56)	1826 (53)	$\nu(\text{C=O}) / A'$
1548 vs	1537 vs	–	–	1541 (100)	1537 (100)	$\delta(\text{N-H}) / A'$
1345 m	1315 m	1345 w	1310 w	1347 (44)	1331 (47)	$\nu[\text{C(S)-N}] / A'$
1255 vs	1266 s	1245 m	1265 vw	1266 (43)	1264 (46)	$\nu(\text{C=S}) / A'$
1205 vs	1190 vs	1205 w	1183 vw	1201 (45)	1182 (98)	$\nu(\text{N-C(O)}) / A'$
765 w	766 w	781 vs	769 vs	772 (3)	772 (3)	$\delta_{\text{oop}} [\tilde{\text{O}}\text{C(O)N}] / A''$
639 w	724 w	638 w	728 w	646 (10)	653 (9)	$\rho(\text{N-H}) / A''$
590 w	646 w	583 s	643 vw	635 (1)	633 (1)	$\delta_{\text{oop}} [\tilde{\text{N}}\text{C(S)O}] / A''$

^a Intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s=intenso, m = medio, sh =hombro, w = débil, vw =muy débil, vvw = muy muy débil; ^b en paréntesis la intensidad relativa de las bandas para la conformaciones más estables de los compuestos (I) y (II), (100% \equiv 679,10 Km/mol (s-a-s) y (100% \equiv 705,99 Km/mol (a-s-a-s)), respectivamente.

11.1.4.1.3 Análisis estructural por difracción de rayos X

La estructura molecular del tiocarbamato de O-etilo *N*-metoxicarbonilo fue estudiada por difracción de rayos X.

El $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial, $\text{P}2_1/n$), con dimensiones de celda unidad de $a = 4,088(1) \text{ \AA}$, $b = 22,346(1) \text{ \AA}$, $c = 8,248(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100,687(3)^\circ$ y $Z = 4$. El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.7), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X para la sustancia en estudio.

Las moléculas en el cristal adoptan una conformación con ambos átomos donores oxígeno y azufre en orientación mutua *anti*, con ángulos de torsión casi planares, $\delta(\text{O}2\text{C}2-\text{NC}3) = -0,25^\circ$ y $\delta(\text{C}2\text{N}-\text{C}3\text{S}) = -175,64^\circ$. En este sentido, estudios experimentales reportados para compuestos tiourea relacionados reflejan la conformación casi plana del resto $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{NR}^1\text{R}^2$,^[34, 35] observándose este mismo comportamiento para el resto $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ de los compuestos en estudio.

La orientación *anti* de los átomos donores azufre y oxígeno del resto $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ tiene un rol significativo en el empaquetamiento molecular del compuesto en estudio. Esta conformación favorece la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}$ [$d(\text{N}\cdots\text{S}) = 3,387 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}) = 166,36^\circ$] entre moléculas adyacentes, como se puede ver en la Figura 11.31.

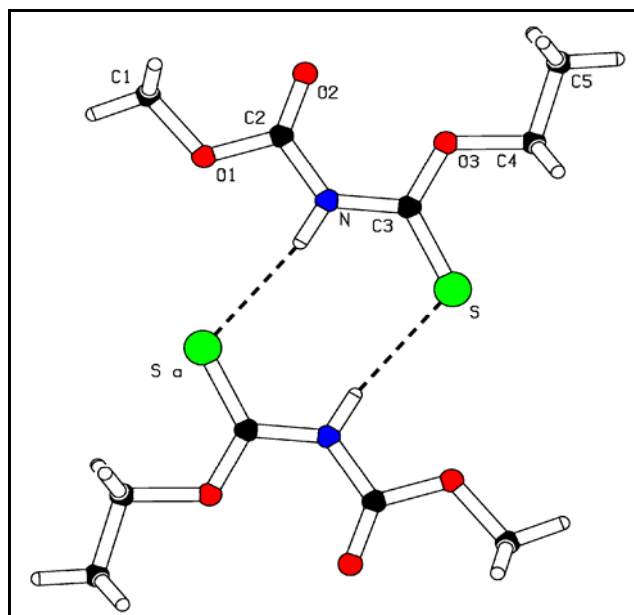
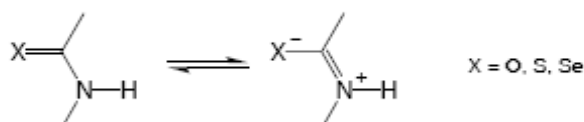


Figura 11.31 Diagrama molecular de la unidad dimérica de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, los monómeros están relacionados uno con otro por un centro de inversión cristalográfico

Las moléculas están empaquetadas como unidades diméricas planas centro-simétricas relacionadas por un centro de inversión. Este tipo de formación de puente de hidrógeno representa un ejemplo de cooperación pi (π) o comúnmente llamada resonancia asistida por enlaces de hidrógeno, “RAHB” por sus siglas en inglés “Resonance-Assisted Hydrogen Bonding”,^[16] caracterizada debido a que grupos X–H pueden ser polarizados por el flujo de carga a través de los enlaces π .¹⁰

¹⁰ Por ejemplo el grupo N-H de una amida se hace cada vez más donador a medida que el átomo de oxígeno del mismo grupo acepta un átomo de hidrógeno, generando de este modo interacciones, $\text{X}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$. Esto debido a que la resonancia estabiliza a la forma iónica



Este mismo efecto se da en tio y selenoamidas.[36] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, 1999. La forma neutra es siempre dominante, pero la contribución de la forma iónica cobra mayor peso a medida que el grupo acepta o dona un enlace de hidrógeno.

Las unidades amídicas como resultado de su capacidad dual donador-aceptor, frecuentemente forman puentes de hidrógeno en cadena o en anillo (como en la estructura secundaria de una proteína, como se ve en:

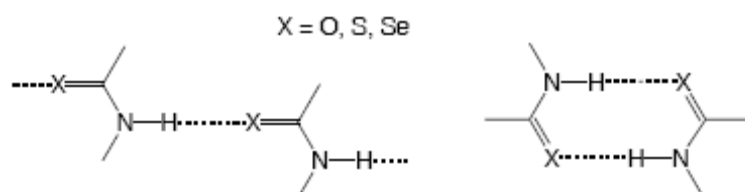
Como resultado de la capacidad dual de la unidad tioamida (N-H donador de protón y C=O aceptor de protón), puentes de hidrógeno intermoleculares del tipo N-H...S=C son comúnmente observados en compuestos tioureásicos, como se puede ver en la Tabla 11.11.

Tabla 11.11 Puentes de hidrógeno intermoleculares observadas para el compuesto, CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃ comparado con moléculas relacionadas

Compuestos	d(N-H)	d(H...S)	d(N...S)	∠(N-H...S)
CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃	0,88	2,53	3,39	166,4
CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C ₆ H ₄ Cl ^[29]	0,87	2,6	3,42	159,0
[(C ₂ H ₅)]NC(S)N(H)C(O)] ₂ (CH ₂) ₃ ^[37]	0,82	2,58	3,39	173,0
[(C ₂ H ₅)]NC(S)N(H)C(O)] ₂ (CH ₂) ₃ ^[37]	0,77	2,60	3,34	165,0
C ₁₂ H ₁₆ N ₂ (H)C(S)N(H)C(O)C ₆ H ₄ CH ₃ ^[34]	0,88	2,68	3,43	144,0
(C ₂ H ₅) ₂ NC(S)N(H)C(O)C ₆ H ₄ OCH ₃ ^[38]	0,86	2,76	3,49	143,0

Las distancias d están dadas en Å y ∠ en grados (°). En negrita se presentan los resultados obtenidos para el compuesto estudiado en este trabajo.

Adicionalmente a las interacciones ya descritas, interacciones débiles C=S...H-C que involucran a los grupos metoxilo son observados en la estructura dimérica del empaquetamiento cristalino. Dos distancias diferentes (d = 2,920 y 2,754 Å) separan las capas del empaquetamiento. En la Figura 11.32 se muestra como se alternan estas interacciones de no-enlace en las capas moleculares del CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃ en estado cristalino.



la cual muestra cadenas y anillos formados por amidas, tioamidias y selenoamidias a través de la cooperación π.

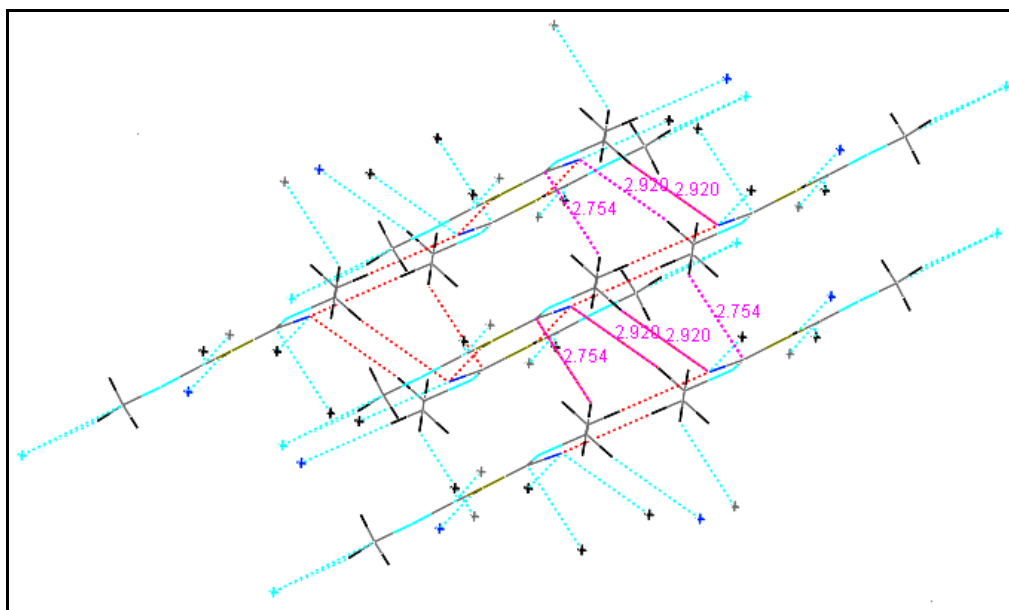


Figura 11.32 Vista de las interacciones de no enlace, $C=S \cdots H-C$ caracterizadas por dos distancias diferentes presentes en el empaquetamiento cristalino del $CH_3CH_2OC(S)N(H)C(O)OCH_3$

Este es el primer ejemplo de una especie tiocarbamato que forma este tipo de puentes de hidrógeno, $N-H \cdots S=C$. Habiendo sido observados este tipo de interacciones en especies relacionadas, tales como las tio- y selenoureas.^[37, 39] La presencia de este tipo de interacciones afecta las longitudes de enlace de los átomos que los contienen, así la longitud de enlace $C=S$ se observa claramente alargada [$d(C3=S) = 1,654(2) \text{ \AA}$]. Una comparación de las distancias de enlace $C=S$ para una serie de moléculas que poseen el resto $-C(S)N(H)C(O)-$ se muestra en la Tabla 11.12. En la misma se pueden observar que las especies que presentan interacciones, $N-H \cdots S=C$, poseen longitudes de enlace $C=S$ mayores en cerca a $0,04 \text{ \AA}$ comparados con las especies que no presentan interacciones intermoleculares del tipo $N-H \cdots S=C$.

Tabla 11.12 Comparación del alargamiento del enlace C=S en compuestos que presentan y en aquellos que no presentan puentes de hidrógeno N-H...S=C

Especies	Resto principal	Distancia C=S (Å)
CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	-C(O)N(H)C=SO-	1,654(2) ^a
CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C ₆ H ₄ Cl ^[29]	-C(O)N(H)C=SO-	1,667(2) ^b
ClC ₆ H ₄ N(H)C(S)N(H)C(O)C ₆ H ₄ CH ₃ ^[34]	-C(O)N(H)C=SN-	1,6696(18) ^b
[(C ₂ H ₅) ₂ NC(S)N(H)C(O)] ₂ (CH ₂) ₃ ^[37]	-C(O)N(H)C=SN-	1,687(3) ^b
(C ₂ H ₅) ₂ NC(S)N(H)C(O)C ₆ H ₄ OCH ₃ ^[38]	-C(O)N(H)C=SN-	1,676(4) ^b
CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)C ₆ H ₅ ^[2]	-C(O)N(H)C=SO-	1,619(3) ^c
[C ₂ H ₅ OC(S)N(H)C(O)] ₂ -1,4C ₆ H ₄ ^[40]	-C(O)N(H)C=SO-	1,638(3) ^c
(CH(CH ₃) ₂)OC(S)N(H)C(O)C ₄ OH ₄ ^[41]	-C(O)N(H)C=SO-	1,636(5) ^c
[CH ₃ OC(S)N(H)C(O)] ₂ -1,3C ₆ H ₄ ^[42]	-C(O)N(H)C=SO-	1,637(2) ^c

^a Resultados experimentales para el CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃. ^b Compuestos similares que presentan puentes de hidrógeno N-H...S=C. ^c Compuestos similares que no presentan interacciones N-H...S=C.

Otro parámetro geométrico afectado por este tipo de interacción es la distancia de enlace C-N, la cual se presenta mucho más acortada que una distancia C-N promedio de 1,472 (5) Å.^[43] Sin embargo, para la molécula en estudio la distancia de enlace C-N del grupo tiourea (S)C-NH [C3-N = 1,368 (2)^o] es apreciablemente mucho menor que el enlace C-N del grupo amida (O)C-NH [C2-N = 1,401 (2)^o]. Esta última observación parece ser característica de compuestos tiocarbamato.^[2, 29, 41] Por otro lado, para tioureas carboxílicas sustituidas, la tendencia observada en el párrafo anterior es opuesta, así la distancia de enlace C-N del grupo amida (O=C-NH-) es menor que la distancia C-N del grupo tiourea (S)C-NH.^[31-34, 44]

En la Tabla 11.13 se listan parámetros geométricos seleccionados experimentales comparados con valores teóricos (B3LYP/6-311++G**) para las conformaciones más estables de los compuestos en estudio.

Tabla 11.13 Parámetros geométricos seleccionados experimentales y teóricos para las conformaciones más estables del ROC(S)N(H)C(O)OCH₃ (R = CH₃- y CH₃CH₂-)

Parámetro ^a	CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃		CH ₃ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃
	Experimental	Calculado ^b	Calculado ^b
	Rayos X	<i>anti-syn-anti-syn</i>	<i>syn-anti-syn</i>
O=C	1,194(2)	1,200	1,200
N-C2	1,401(2)	1,396	1,397
N-C3	1,368(2)	1,383	1,382
S=C	1,654(2)	1,661	1,659
O3-C3	1,318(2)	1,318	1,320
O3-C4	1,464(2)	1,452	1,439
O2-C2-N	127,2(2)	127,9	127,9
C-N-C	128,1(1)	130,1	130
O3-C3-N	113,1(1)	112,5	112,3
N-C=S	121,2(1)	120,5	120,8
O3-C=S	125,7(1)	127,0	126,8
C3-O3-C4	118,1(1)	119,7	119,2
δ (CO-C=O)	-0,8	0,0	0,0
δ (O=C-NC)	-0,2	0,0	0,0
δ (CN-CS)	-175,6	-179,9	-179,9
δ (S=C-OC)	4,4	0,0	0,0
δ (CO-CC)	-177,9	-179,9	--
d(N-H)	0,88	1,01	1,01

^a valores en Å y grados, para numeración atómica ver Figura 11.31. ^b conformaciones más estables calculadas (B3LYP/6-311++G**) para los compuestos (I) y (II).

Como se puede observar, los parámetros geométricos experimentales son muy bien reproducidos por los cálculos teóricos, a excepción de los valores de distancias de enlace experimentales N-C2 y N-C3. Esta observación puede ser racionalizada debido a la interacción intermolecular tipo puente de hidrógeno en la estructura cristalina del CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃, descrita en párrafos precedentes.

La molécula en el estado cristalino presenta una conformación *anti-syn-anti-syn*, coincidiendo perfectamente con los cálculos químico-cuánticos.

11.1.4.2 Síntesis y caracterización del CH₃OC(O)N(H)C(S)OC₂H₄OCH₃

El tiocarbamato de O-1-metoxietilo N-metoxicarbonilo fue obtenido siguiendo la ruta de síntesis descrita en la sección anterior para los otros tiocarbamatos. Así el compuesto en estudio fue obtenido por reacción del CH₃OC(O)NCS con CH₃OC₂H₄OH, de acuerdo a la ecuación (2).



Este método es una adaptación al método de síntesis recientemente reportado por Arslan y colaboradores,^[2] para el tiocarbamato de O-etilo N-bencilo. La técnica seguida para la obtención de este nuevo tiocarbamato fue la siguiente:

- En un tubo que contenía 15 mmol de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ puro se condensó un ligero exceso del alcohol $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (16 mmol) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, la mezcla de reacción se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo con agitación por 1 hora.
- Después de remover el exceso del alcohol el producto líquido remanente fue purificado por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (2/1, v/v). El rendimiento de esta reacción fue casi cuantitativo. La pureza final del compuesto fue seguida por espectroscopias IR y RMN.

El compuesto sintetizado fue caracterizado por espectroscopia IR, RMN (^1H , ^{13}C) y espectrometría de masas.

La identificación del producto ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose el pico molecular (M^+) como una señal intensa a $m/z = 193$. Los siguientes valores de m/z fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados de rupturas lógicas (en paréntesis se muestra la intensidad y la asignación de los diferentes fragmentos): 15 (75, CH_3^+), 31 (50, CH_3O^+), 59 (100, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 75 (30, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^+$), 119 (25, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$), 135 (20, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{HO}^+$) y 162 (10, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})^+$).

Las bandas más significativas en el espectro IR del compuesto medido en fase líquida son las correspondientes al grupo central $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{O}-$. Entre estas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de estiramiento ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{CH}_3\text{O})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=S})$) y de deformación ($\delta(\text{N-H})$, $\delta_{\text{oop}}(\text{OC}(\text{O})\text{N})$), las primeras aparecen como señales intensas a 3253, entre 2986 y 2835, 1772 y 1254 cm^{-1} , respectivamente, mientras las segundas lo hacen a 1539 y 768 cm^{-1} . Otras bandas remarcables son las correspondientes a las vibraciones de estiramiento antisimétricas de los grupos C-O-C , estas son generalmente de fuerte intensidad y aparecen entre 1180 y 1000 cm^{-1} . En la Figura 11.33 se muestra el espectro IR del tiocarbamato en estudio.

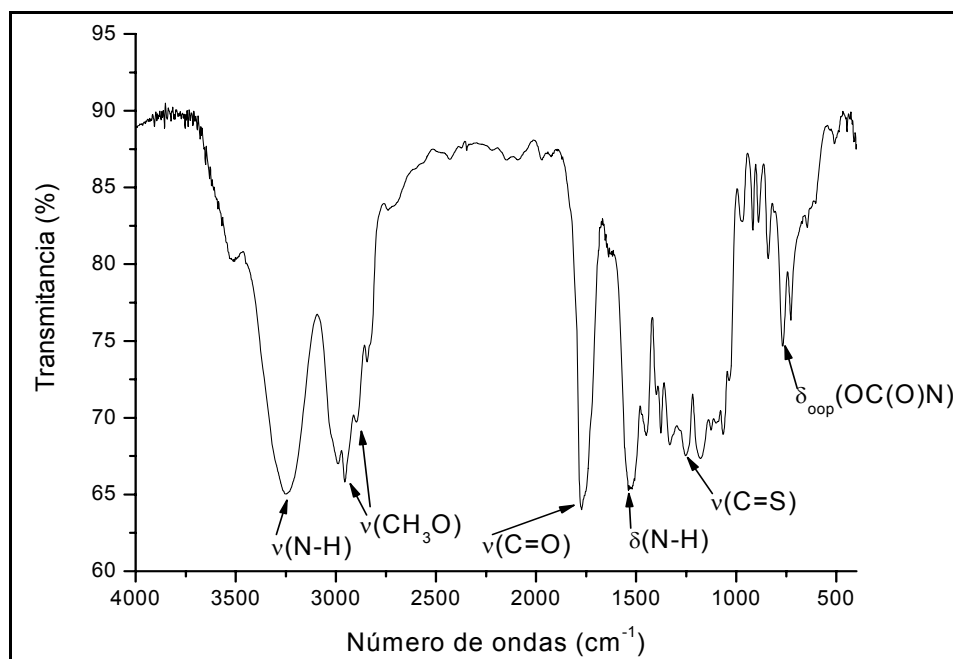


Figura 11.33 Espectro IR del $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, medido en fase líquida

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN han sido registrados utilizando como disolvente CDCl_3 .

En el espectro de ^1H RMN se pueden observar dos zonas claramente diferenciadas. A campo bajo aparece la señal del protón amídico a 8,40 ppm, mientras que en la zona central aparecen los protones de los grupos alquilo. Así las señales centradas a 4,67, 3,79, 3,76 y 3,43 ppm fueron asignadas a los grupos $-\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ y $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, respectivamente (en negrita están marcados los hidrógenos que originan cada señal). Esta asignación fue realizada en comparación con espectros de ^1H de moléculas similares^[4] y con los tiocarbamatos estudiados en la sección anterior.^[2]

En la Figura 11.34 se muestra el espectro de ^1H RMN del tiocarbamato de O-1-metoxietilo *N*-metoxicarbonilo con las respectivas asignaciones.

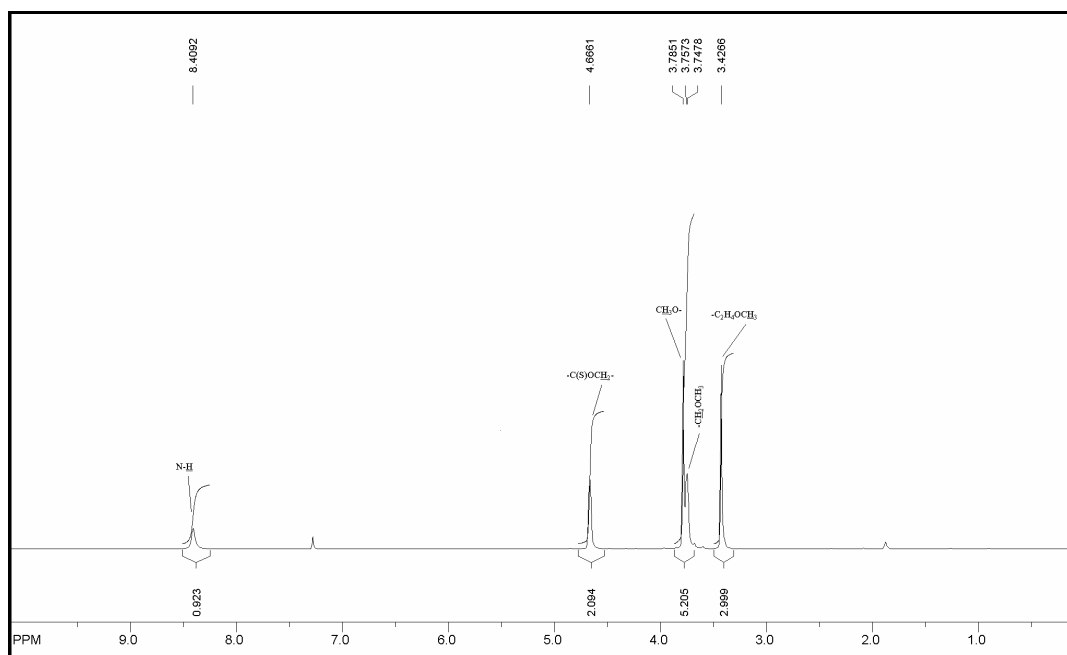


Figura 11.34 Espectro de ^1H RMN del $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

En el espectro de ^{13}C RMN (medido desacoplado con ^1H) también se observan las dos zonas diferenciadas, campos bajos y campos altos, ver Figura 11.35. Los desplazamientos químicos de los diferentes átomos de carbono aparecen a δ 187,9; 149,9; 71,3; 69,7; 59,1 y 53,2 ppm asignados a los grupos $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{O}$, CH_3OCH_2- , $\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ y $\text{CH}_3\text{O}-$, respectivamente.

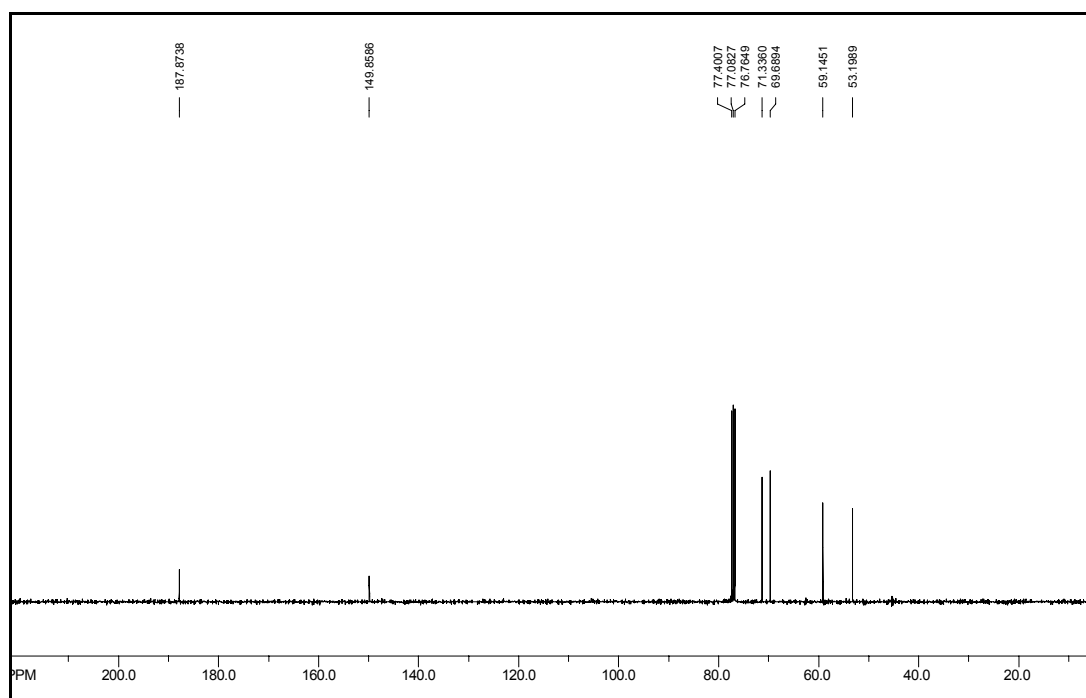


Figura 11.35 Espectro de ^{13}C RMN del $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

11.2 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DERIVADOS CARBAMATO HACIA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS

A continuación, resulta interesante estudiar la reactividad de algunos de los compuestos anteriormente estudiados en la Sección 11.1. En concreto los derivados ureásicos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alquilo hacia la formación de complejos de coordinación con metales de transición.

En principio, se puede pensar que los derivados anteriormente mencionados pueden actuar como agentes quelantes, debido a los pares libres de electrones existentes en los átomos que conforman los restos $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{S}-$ y $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})-$, por lo que se estudio la posibilidad de que estos sistemas actúen como agentes quelantes en la química de coordinación.

11.2.1 Reactividad frente a $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$

Los primeros intentos para obtener complejos metálicos fueron llevados a cabo utilizando el aducto dicloro Pd(II) ciclooctadieno, intentando desplazar el grupo COD (ciclooctadieno) y dejar libres dos posiciones de coordinación del centro metálico.^[45] Así se esperaba favorecer la coordinación de los átomos dadores de electrones, N, S y O (sp^2 y sp^3) de los derivados ureásicos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alquilo hacia el paladio.

Un primer intento fue realizado de la siguiente forma:

- Sobre 0,42 mmol de $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ disuelto en CH_2Cl_2 y en atmosfera de argon, se fue adicionando gota a gota 0,84 mmol del ligando $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{XR}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) disuelto en CH_2Cl_2 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación. Se mantuvo a esta temperatura por 1 hora y sin observarse cambio aparente, por lo cual se continuó con agitación a temperatura ambiente por 24 horas.
- Después se filtró en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío.

El producto sólido fue caracterizado por espectroscopia de ^1H RMN, el cual no mostró indicios de formación del complejo, este análisis mostró la presencia del ligando y del aducto libres.

Un segundo intento fue realizado en las mismas condiciones mencionadas arriba pero esta vez con calentamiento a reflujo por 8 horas, después del proceso de evaporación del solvente, el análisis de ^1H RMN (medido en CDCl_3) reveló la presencia intacta del ligando y aducto libres.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 11.36 el espectro de ^1H RMN después de la reacción entre el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ y el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$, en la cual se puede observar las señales del ligando y del metal libres, evidenciando de este modo que no hubo reacción. En la sección de apéndices se muestra el espectro de ^1H RMN del reactivo $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$, el cual posee las mismas bandas a iguales desplazamientos químicos (si ajustamos la señal del protón de referencia) que los indicados para este reactivo en el espectro de abajo.

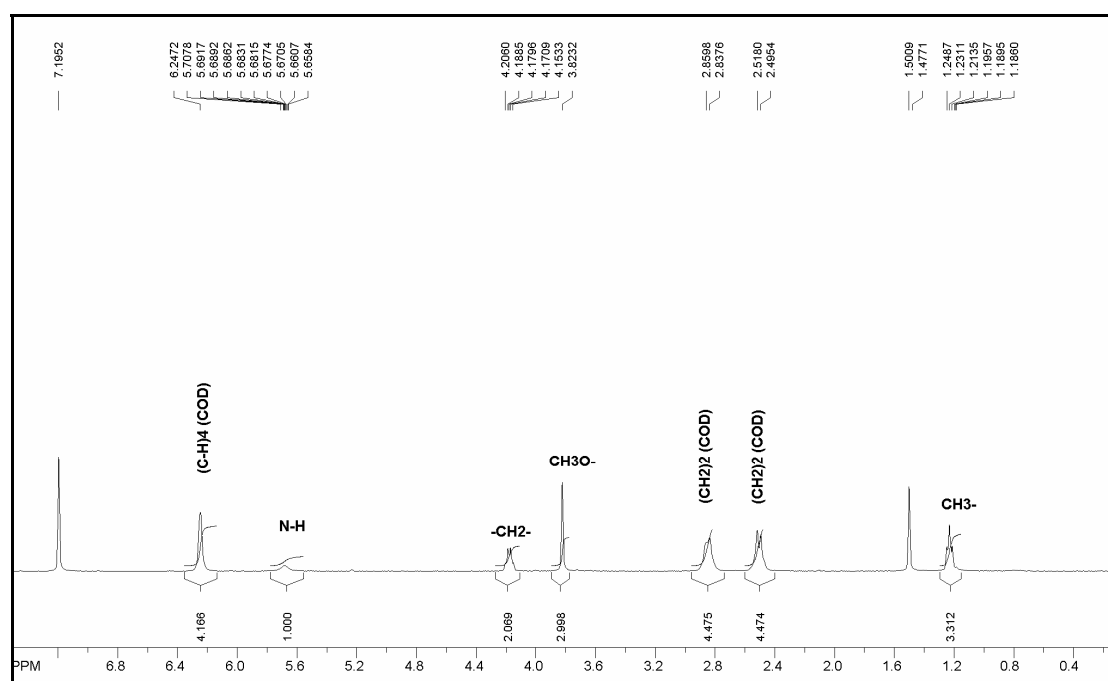


Figura 11.36 Espectro de ^1H RMN después de la reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ y $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ a reflujo en CH_2Cl_2 por 8 horas, las señales del ligando y del metal se observan intactas

Al observar la estabilidad de los sistemas de ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$), se procedió a realizar una tercera prueba en las mismas condiciones, pero esta vez a reflujo de tolueno (punto de ebullición, $111\text{ }^\circ\text{C}$) por 8 horas, se observó un precipitado de color café-negruzco. El análisis de ^1H RMN del precipitado café mostró señales de descomposición del aducto $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ y la

evaporación del líquido remanente y posterior análisis mostró señales del ligando libre también descompuesto.

La justificación de la poca reactividad de los compuestos antes mencionados puede estar dada por la conformación molecular que los ligandos adoptan en su estructura.

Se identifican un conjunto de impedimentos estéricos que pueden ser responsables de la escasa reactividad observada. Así si observamos la estructura molecular de este tipo de ligandos obtenida por difracción de rayos X (Figura 11.37), se puede observar que la conformación de los átomos es tal que los pares libres de electrones de los átomos de O, S y N se encuentran en posiciones casi perpendiculares, uno respecto a otro, dificultando el solapamiento hacia la formación de un enlace coordinado-dativo hacia el centro metálico. Adicionalmente, se observa en la estructura molecular que los átomos de oxígeno carbonílicos (sp^2) se encuentran en planos mutuamente casi perpendiculares, debido a la conformación alrededor del enlace simple S–N, cuyo valor es cercano a 90° , por lo que un solapamiento de sus orbitales es casi nulo. Además una interacción de orbitales de los átomos de S y $O(sp^2)$ por la posición de los mismos es también casi nulo (ver Figura 11.37).

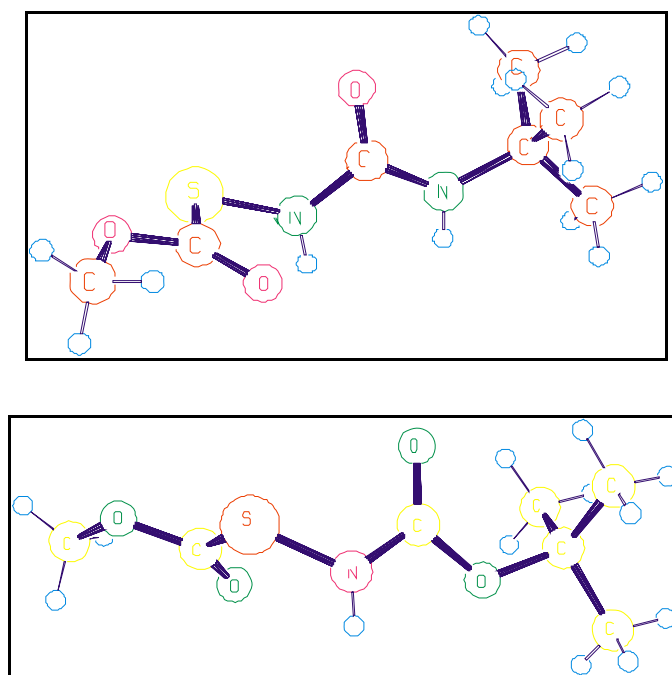


Figura 11.37 Estructura molecular en fase sólida de los ligandos, arriba: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y abajo: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Pueden reconocerse asimismo efectos del tipo electrónicos que pueden afectar el comportamiento de los ligandos analizados respecto de su capacidad para actuar como donantes de electrones y se esperaría que los pares libres del átomo de nitrógeno estén completamente deslocalizados debido a la resonancia en este tipo de sistemas.^[23, 46]

Sin embargo se puede pensar que en solución los ligandos pueden adoptar una conformación diferente a la encontrada en fase sólida o estar presentes en un equilibrio conformacional. Un estudio teórico realizado para el sistema $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$ ($X = \text{O}, \text{S}$) muestra que estos compuestos estarán presentes mayoritariamente en dos conformaciones, siendo la conformación más estable la misma que se observó experimentalmente.

Las dos conformaciones más estables encontradas teóricamente (B3LYP/6-311++G**) llamadas *syn-gauche-syn* y *syn-gauche-anti* son referidas al resto central $-\text{C(O)SN(H)C(O)-}$, para la rotación alrededor de los enlaces simples C-S, S-N y N-C, respectivamente. En la Figura 11.38 se presentan estas principales conformaciones calculadas (B3LYP/6-311++G**), debajo de cada una de ellas se muestra una ilustración de la posible disposición espacial de los orbitales de los átomos donantes de electrones, en este caso los átomos de O, S y N. Si consideramos como donates electrónicos los electrones del tipo pares libres localizados en los átomos de S y N, aparentemente podemos observar que no hay interacción entre estos orbitales, esto debido al ángulo de enlace $\angle(\text{C-S-N}) = 100^\circ$ que hace que el orbital del átomo de azufre localizado en el mismo plano que el ocupado por el orbital del átomo de N, esté en dirección opuesta a este último, no siendo posible que este tipo de sistemas estudiados sean agentes quelantes por ese par de átomos.

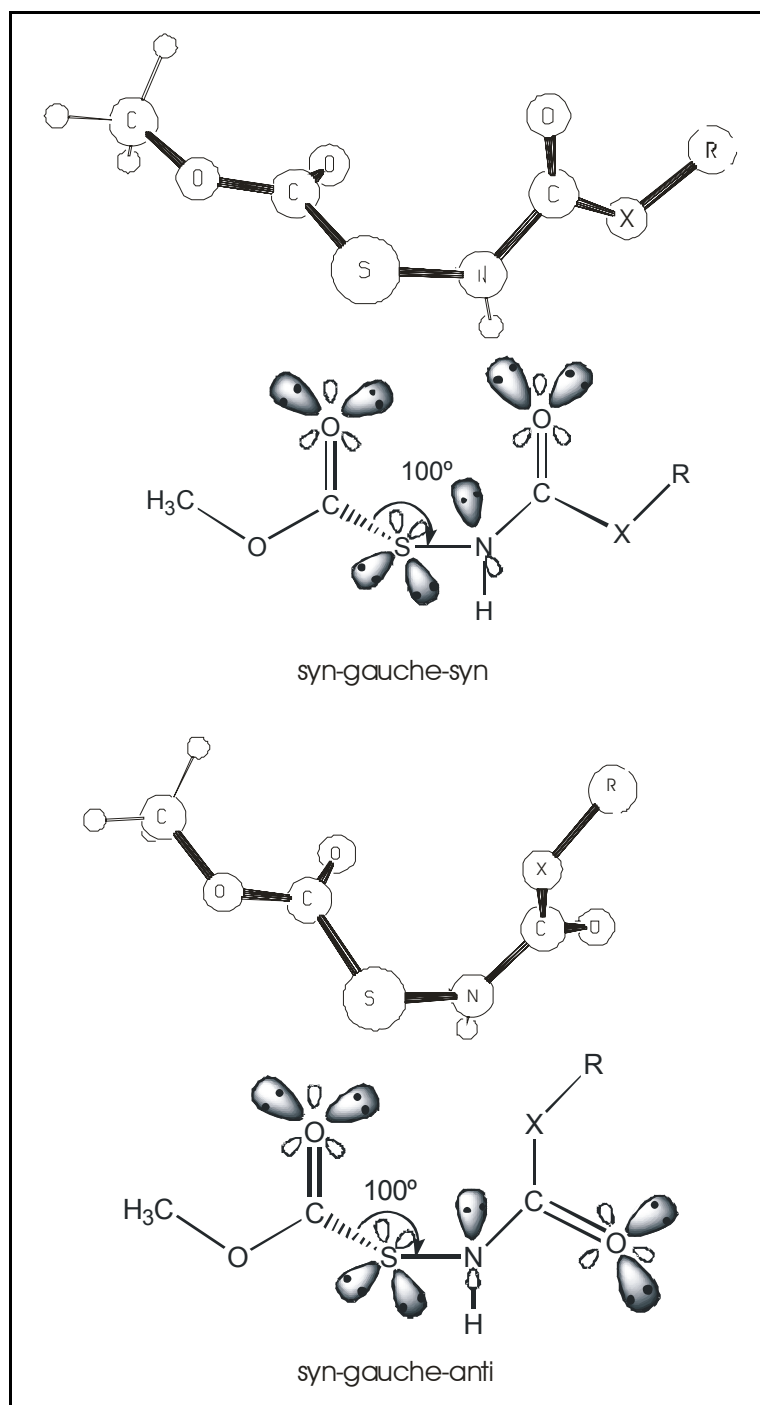


Figura 11.38 Principales conformaciones de los sistemas $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$, calculados teóricamente (B3LYP/6-311++G**), debajo de cada conformación molecular se presenta una ilustración de la orientación espacial de los orbitales pares libres de los átomos donantes de electrones

Adicionalmente al hecho de considerar los pares libres de electrones localizados, debemos considerar la unidad amídica $-\text{N(H)C(O)}-$ en la cual los pares libres de electrones de los átomos de N y O pueden estar deslocalizados por resonancia.^[23, 46] Asumiendo este hecho los sistemas $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$

estarían envueltos en una nube electrónica a lo largo de los enlaces $-N-(C=O)-$, lo cual los hace también sistemas muy estables.

Los resultados obtenidos hasta ahora dan cuenta que los ligandos carbamato y tiocarbamato de S-alquilo presumiblemente no son buenos agentes quelantes, al menos no en las condiciones y con el metal que se han empleado en este trabajo.

11.2.2 Reactividad con haluros de metal y la adición de una base

Se conoce que una forma de activación de los grupos amídicos hacia la formación de complejos metálicos consiste en abstraer el hidrógeno del resto N-H en presencia de una base.^[47] Así se puede hacer reaccionar los ligandos con los respectivos haluros metálicos y la adición de una base de tal modo que se forme la sal de la base abstrayendo el átomo de hidrógeno del ligando, la formación de la sal sería la fuerza impulsora de esta reacción.

Así se realizaron las reacciones mostradas en la Figura 11.39, mediante la reacción de $CH_3OC(O)SN(H)C(O)XR$ ($X = O, S$) con los respectivos haluros metálicos y la adición de trietil amina.

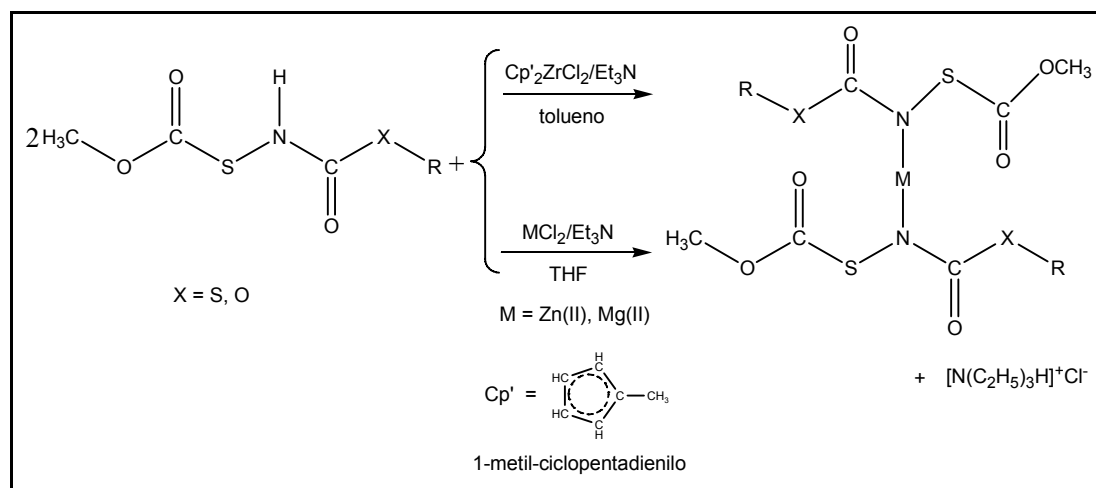


Figura 11.39 Reacciones de $CH_3OC(O)SN(H)C(O)XR$ ($X = O, S$) con haluros metálicos y la adición de $N(C_2H_5)_3$

Las reacciones mostradas en la Figura 11.39 fueron realizadas de la siguiente forma:

- Sobre 0,42 mmol de MCl_2 ($M = Zr(II), Zn(II), Mg(II)$) disuelto en tetrahidrofurano (THF) o tolueno en atmósfera de nitrógeno se adicionó gota

a gota 0,84 mmol de los ligandos carbamato y tiocarbamato de S-alquilo $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$ ($X = \text{O}, \text{S}$) disueltos en THF a temperatura ambiente y con agitación. A esta mezcla de reacción se adicionó la cantidad estequiométrica de $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. No se observaron cambios aparentes por lo que se mantuvo con agitación por 24 horas, tiempo después del cual se observó ligera turbidez de las mezclas de reacción.

- Se filtro en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío, al sólido remanente se lo caracterizó por espectroscopia de ^1H RMN.

El análisis de ^1H RMN no mostró indicios de formación de los complejos esperados. En el caso de la reacción de los ligandos con $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}' = 1$ -metil ciclopentadienilo) y con ZnCl_2 se observó la presencia de los ligandos libres, observándose claramente la presencia del grupo N–H intacto. La reacción con el MgCl_2 en cambio, mostró señales de descomposición de los ligandos.

11.2.3 *Obtención de las sales de ligandos ureásicos, carbamato y tiocarbamato de S-alquilo*

El desplazamiento de un átomo de hidrógeno de moléculas orgánicas de acuerdo a la reacción $\text{MH} + \text{RH} \rightarrow \text{RM} + \text{H}_2$ es un importante paso intermedio en la ruta de síntesis de compuestos orgametalicos. Los hidruros de metal (MH) reaccionan con una variedad de compuestos que contengan en su estructura los llamados “hidrógenos activos”, como son los ésteres malónicos, β -cetoésteres, nitrilos, amidas, etc.^[47]

Con la finalidad de obtener las sales de los ligandos carbamato, se realizaron reacciones de los mismos con hidruro de sodio (NaH) y ter-butil litio ($\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$). Así se realizaron reacciones de desplazamiento de hidrógeno de los ligandos para obtener sus respectivas sales como se muestran en la Figura 11.40.

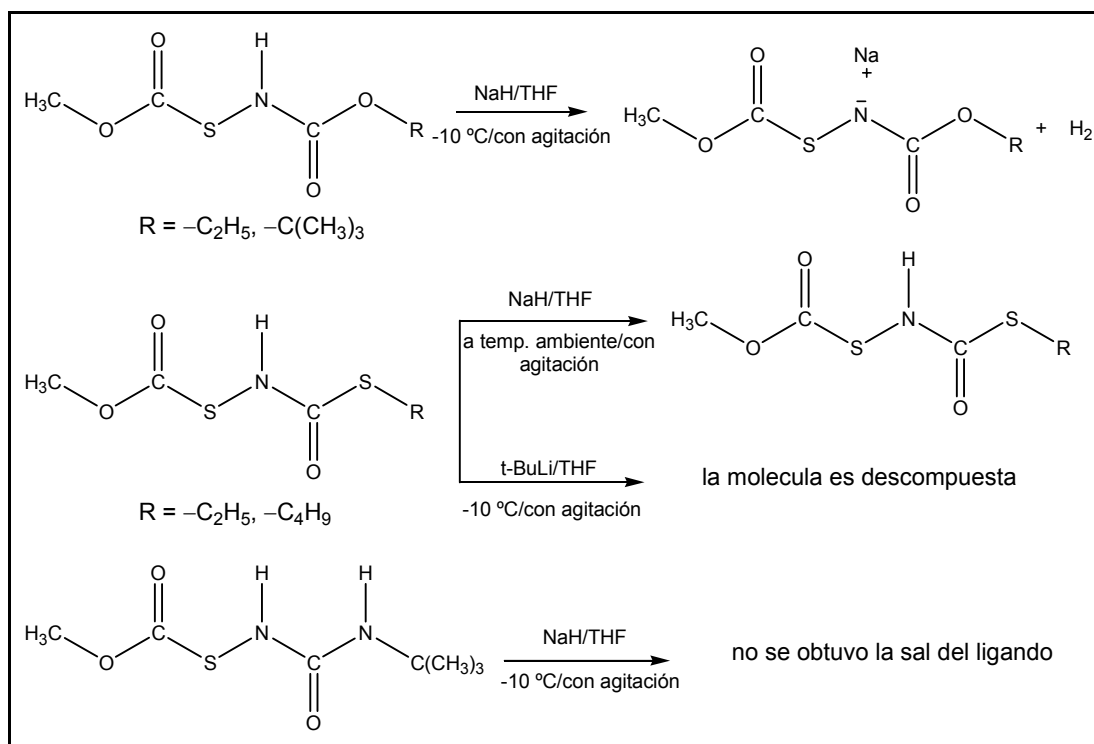


Figura 11.40 Reacción de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{XR}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$) con NaH y t-BuLi

La reacción de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) con NaH fue realizada de la siguiente forma:

- Sobre una suspensión de 4,83 mmol de NaH (seco) en 10 ml THF (previamente destilado y seco) se añadió lentamente 4,83 mmol de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ disuelto en THF (seco) con agitación y temperatura de $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Se observó burbujeo que indica la formación de H_2 y la suspensión de color blanco se va tornando en una solución de color azul, después de 30 min adquiere color rosa y lentamente va formándose un precipitado blanco. Se dejó reaccionar por 1,30 horas en total observándose cantidad considerable de precipitado blanco y la solución sobrenadante incolora.
- Después se filtró en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío y a sequedad, al sólido remanente se lo caracterizó por ^1H RMN.

En los espectro de ^1H RMN de los compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) se observó la desaparición de la señal ancha y poco intensa correspondiente al grupo N-H, mientras que las señales respectivas de los otros protones se encuentran desplazados en comparación al espectro de los ligandos libres.

Cambios similares se observaron en el espectro IR donde la absorción característica del grupo N–H por encima de 3200 cm^{-1} desaparece y otras bandas se encuentran también desplazadas. A modo de ejemplo en la Figura 11.41 se muestra el espectro IR medido en fase sólida del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC(CH}_3)_3$ y el de su respectiva sal.

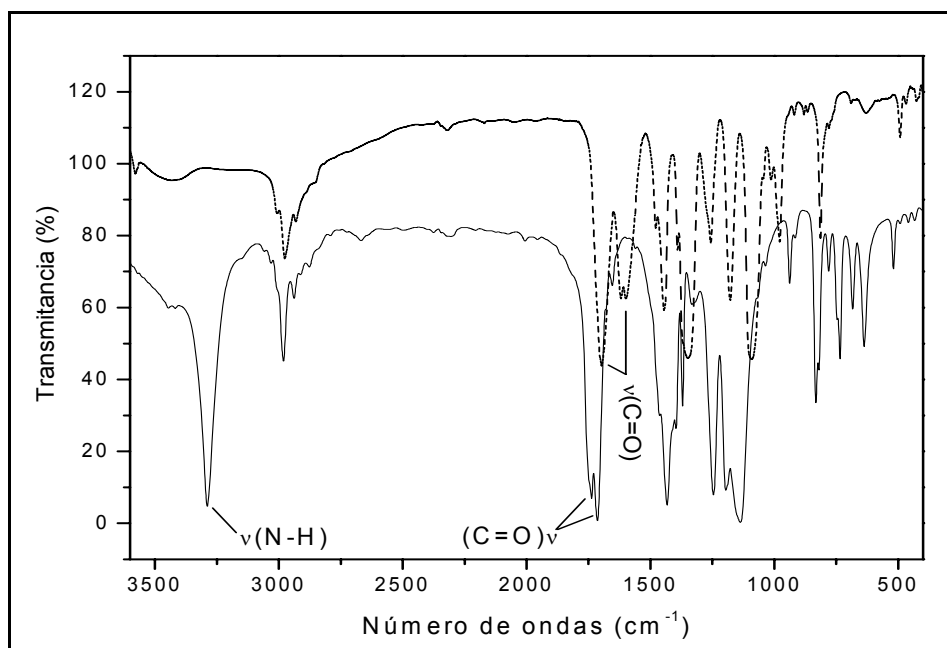


Figura 11.41 Espectros IR en fase sólida del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC(CH}_3)_3$ (línea continua) y de la sal de sodio correspondiente $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$ (línea punteada) (espectro desplazado en 40 unidades de transmitancia)

En el espectro IR mostrado previamente se puede ver claramente la desaparición de la banda N–H y el corrimiento a menores números de onda de los grupos carbonilo para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$, adicionalmente el corrimiento también a menores números de onda del estiramiento del grupo $\text{CH}_3\text{–O–C(O)}$.

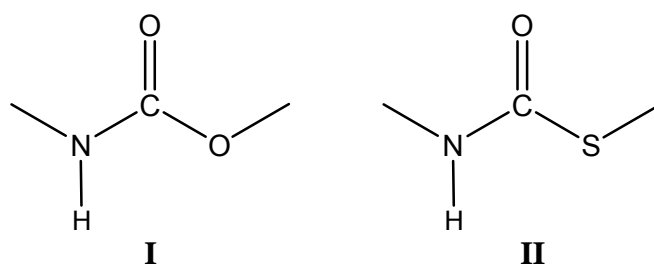
Para una mayor simplificación, en lo posterior el compuesto $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC}_2\text{H}_5$ será referido como L2 y el $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$ como L4.

La reacción de $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SR}$ ($\text{R} = \text{-C}_2\text{H}_5, \text{-}n\text{-C}_4\text{H}_9$) con NaH fue realizada en condiciones similares a la de su par $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OR}$, sin embargo durante el transcurso de la reacción no se observaron ninguno de los cambios anteriores, como el cambio de color en la solución ni aparición de

precipitado. Esta suspensión se llevó a reflujo de THF a 50 °C por 12 horas, se filtró, evaporó el solvente y se midió el espectro de ^1H RMN. El análisis de RMN reveló la presencia de los reactivos intactos, sin evidencia de que la reacción ocurriera.

Esta menor reactividad del grupo N–H en compuestos tiocarbamatos de S-alquilo, conteniendo un azufre, comparado con su análogo carbamato, conteniendo un átomo de oxígeno puede deberse a una mayor resonancia del resto tioamídico en comparación con el resto amídico. Estudios previos reportados por métodos *ab initio* y DFT de resonancia en amidas para carbamatos, tiocarbamatos y selenocarbamatos $\text{H}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{XR}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mostraron un incremento de la resonancia con la disminución de la electronegatividad de X.^[23]

En nuestro caso la estructura (II) tendrá mayor resonancia y la remoción del átomo de hidrógeno se hace difícil con una base no muy fuerte como lo es el NaH.



Por lo tanto se intentó obtener la sal de los ligandos tiocarbamatos de S-alquilo utilizando una base más fuerte con otro agente secuestrante de ese protón, para lo cual se hizo reaccionar el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -n\text{-C}_4\text{H}_9$) con t-BuLi, el mismo se muestra en la Figura 11.40.

Las condiciones de reacción empleadas para la reacción con t-BuLi fueron similares a las descritas previamente para la reacción con NaH. Sin embargo con estas reacciones no se pudieron obtener las sales de los ligandos respectivos, más al contrario, los ligandos resultaron descompuestos.

Adicionalmente, la reacción del ligando $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ con NaH originó compuestos que no pudieron ser identificados, por lo que para este compuesto no se pudo obtener la sal respectiva con el NaH (ver Figura 11.40).

11.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS

Se pretende hacer reaccionar los haluros metálicos con las sales de los ligandos sintetizados en la sección previa, para de este modo hacer posible la obtención de complejos a través de la unión de los ligandos por el átomo de nitrógeno al centro metálico.

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II), Au(I) y Ag(I) con las sales de los ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (L2) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (L4).

11.3.1 Síntesis y caracterización de complejos de Pd(II)

Estos complejos se obtuvieron por reacción directa del ligando correspondiente con $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ en disolución de THF/diclorometano, respectivamente. Para los dos ligandos se han utilizado dos relaciones estequiométricas de ligando/metal (2:1) y (1:1).

El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Pd(II) se muestran en la Figura 11.42.

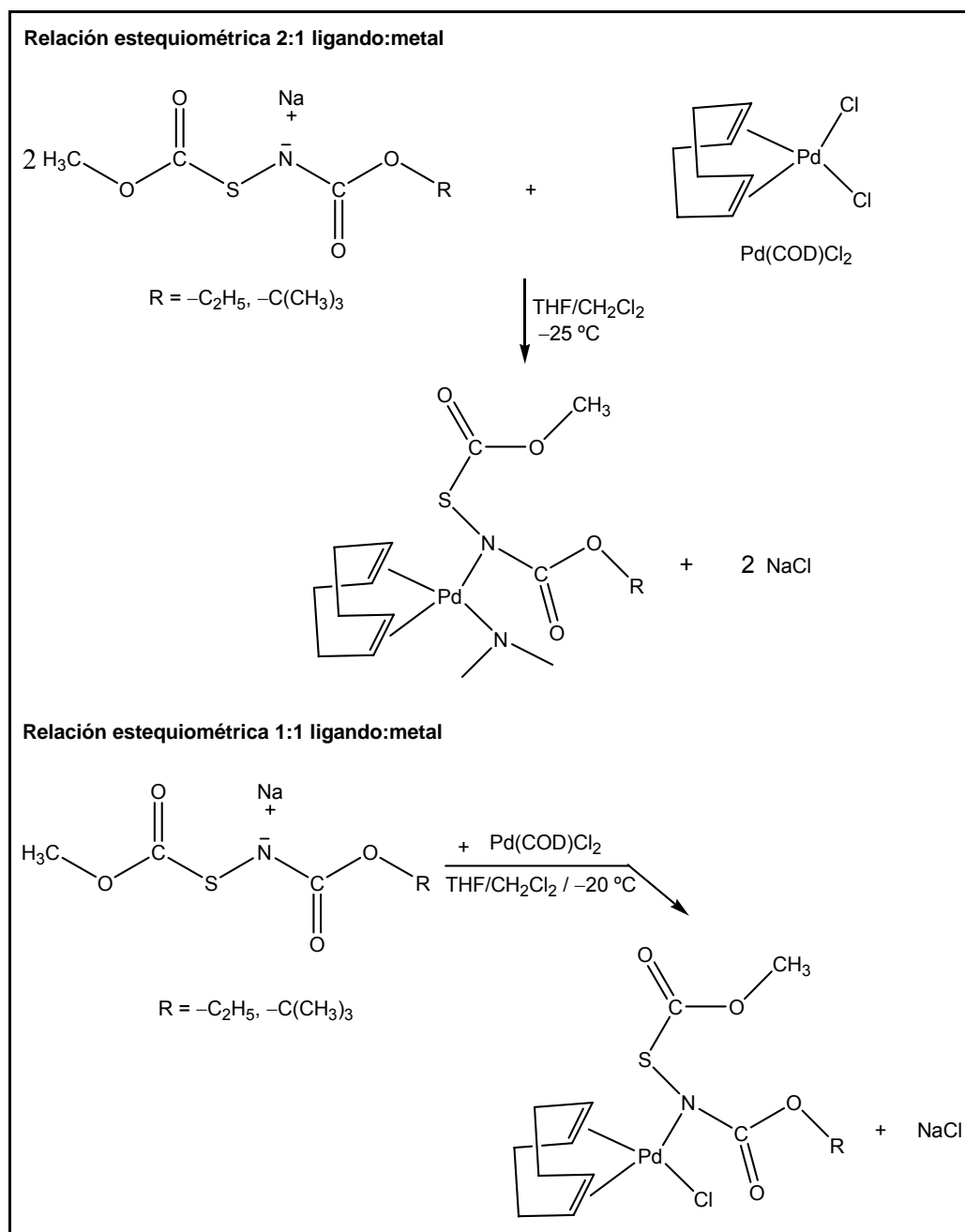


Figura 11.42 Ruta sintética para la obtención de complejos de Pd(II) con ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

La reacción con la proporción metal:ligando 2:1 fue realizada de la manera siguiente:

- Sobre 0,44 mmol del ligando $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) disuelto en 10-15 ml de THF contenido en un baño frío a -25°C se fue añadiendo gota a gota una solución de 0,21 mmol de $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ en CH_2Cl_2 , se observó el desvanecimiento del color naranja intenso de la

solución de este último a medida que se añadió sobre la suspensión del ligando, al final de la adición la mezcla se tornó de un color naranja pálido. Se dejó con agitación a esta temperatura por 30 min.

- Se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío y en frío -20°C (el frasco que contenía la mezcla de reacción se mantuvo inmerso en baño frío mientras se evaporaba el solvente en vacío).

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por ^1H RMN, a modo de ejemplo en la Figura 11.43 se muestra el espectro del complejo de Pd(II) con el ligando L4 (se midió una solución del sólido obtenido de la reacción sin previa purificación).

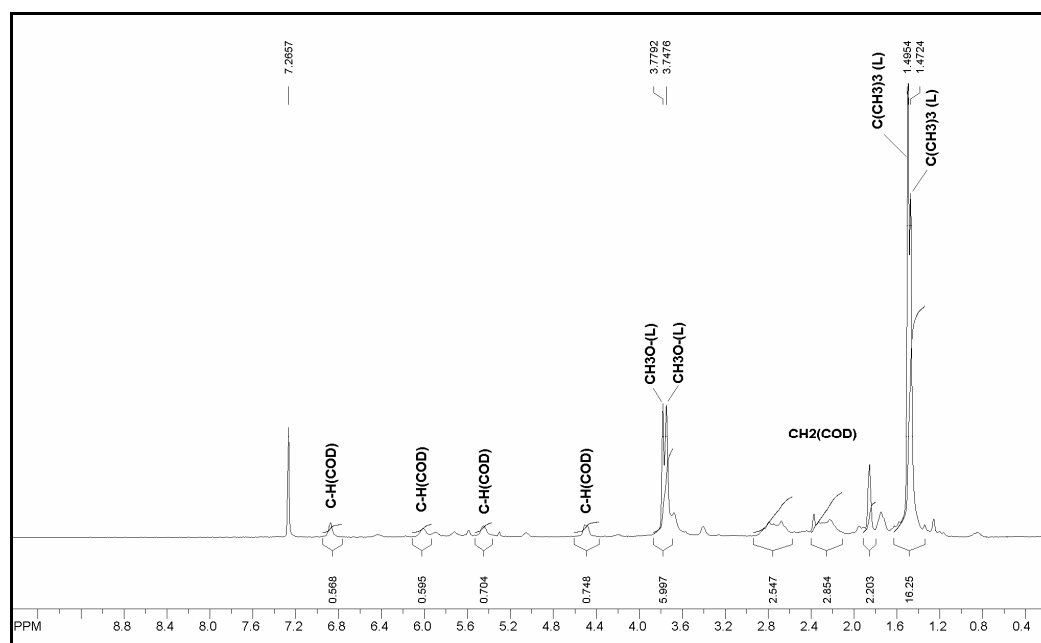


Figura 11.43 Espectro de ^1H RMN del complejo de Pd(II) con el ligando L4 en relación estequiométrica 2:1 ligando/metal

En el espectro de ^1H RMN de la Figura 11.43 se puede observar dos señales en la región del grupo metoxilo a 3,78 y 3,75 ppm y dos señales en la región de los protones del grupo terbutilo a 1,50 y 1,47 ppm. Estas observaciones sugieren que se ha producido la incorporación de dos moléculas de ligando, de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.42. Además los protones del grupo COD aparecen desplazados en comparación con el del Pd(COD)Cl₂ libre (para una comparación del espectro de este complejo con el del compuesto de partida, Pd(COD)Cl₂ ver en Apéndice VI, sección 16.6.5 el espectro de ^1H RMN de este último).

Consecuentemente se puede afirmar que el complejo que se formó fue el esperado, cuya relación ligando:metal es 2:1.

Sin embargo durante el proceso de purificación se pudo evidenciar que el producto formado es muy inestable en solución, incluso a bajas temperaturas, razón por la cual no pudieron realizarse otras caracterizaciones adicionales que permitan afirmar con mayor certeza la formación de estos complejos de Pd(II) con los ligandos L2 y L4 en relación estequiométrica 2:1. Esta inestabilidad de los compuestos obtenidos puede deberse a impedimentos estéricos del entorno químico que se da alrededor del centro metálico.

Adicionalmente, se realizaron las reacciones con la relación ligando:metal 1:1. Así, para la obtención del complejo de Pd(II) con esa relación estequiométrica se ha utilizado la misma técnica de reacción descrita anteriormente para la relación ligando:metal 2:1, con la variante de usar cantidad estequiométrica del respectivo ligando y del metal, en este caso 0,22 mmol y mantener con agitación a -20° C la mezcla de reacción por 2,5 horas. Después de filtrar la mezcla de reacción, la evaporación del solvente se la hizo en frío, la concentración de la solución al 50% de su volumen hizo que precipitara un sólido naranja, el cual fue filtrado. Después de realizar esta pre-purificación el compuesto sólido obtenido fue purificado por recristalizaciones sucesivas de una solución de THF/CH₂Cl₂ (3/1, v/v). Obteniéndose compuestos sólidos de aspecto cristalino de color naranja pálido.

Los complejos de Pd(II) obtenidos con la relación ligando:metal 1:1 han sido caracterizados por espectrometría de masas y espectroscopias IR, RMN monodimensional (¹H, ¹³C,) y bidimensional (HMQC), no fue posible la obtención de monocristales para su identificación por rayos X.

Los espectros de masas de los complejos de Pd(II) con los ligandos L2 y L4 obtenidos muestran rupturas lógicas, pero no muestran el pico molecular. Los siguientes fragmentos moleculares pudieron ser asignados a los fragmentos iónicos esperados a valores de m/z ¹¹ de: 41 (18, CH₂=CH-CH₂⁺ (resto del grupo COD)), 59 (15, CH₃OC(O)⁺), 80 (100, CH=CH-CH₂CH₂-CH=CH⁺ (resto del grupo COD)), 91 (25, CH₃OC(O)S⁺), 106 (40, Pd⁺), 107 (26, COD⁺), 148 (60, CH₃OC(O)SN(H)C(O)⁺) y 254 (10, CH₃CH₂OC(O)N(H)PdC(O)⁺) para el complejo [Pd(COD)(L2)Cl].

¹¹ En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.

Y para el complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$ los siguientes valores de m/z^{11} fueron observados: 41 (27, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ (resto del grupo COD)), 57 (100, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$), 59 (7, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 80 (100, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^+$ (resto del grupo COD)), 91 (11, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}^+$), 101 (5, $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})^+$), 106 (28, Pd^+) y 107 (14, COD^+). Los espectros de masas de los complejos $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$ se presentan en Apéndice III, secciones 15.3.2.1 y 15.3.2.2, respectivamente.

A partir del análisis de los espectros IR de los sólidos obtenidos pueden conocerse algunas características de la coordinación metal-ligando. A modo de ejemplo en la Figura 11.44 se muestra el espectro IR del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$ con asignaciones para las absorciones más importantes del mismo.

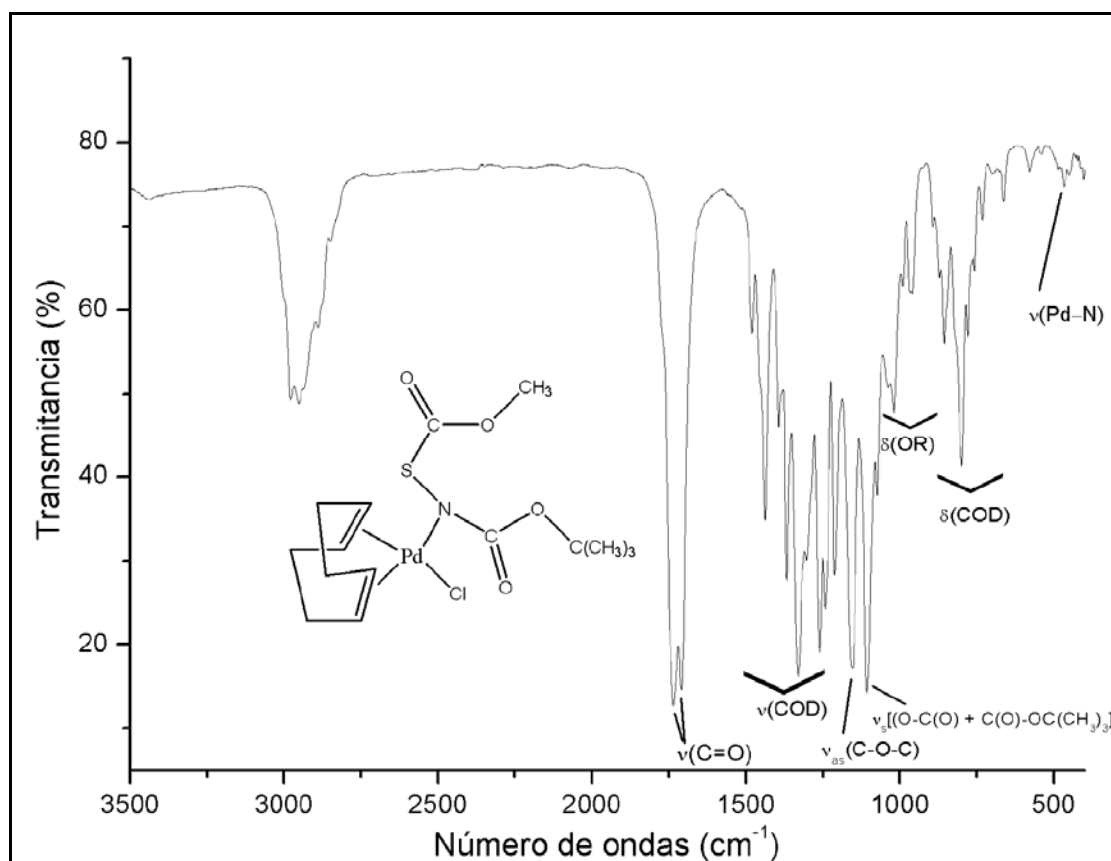


Figura 11.44 Espectro IR del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$, medido en fase sólida con KBr

Los espectros de IR en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ permiten suponer que los ligandos están coordinados al Pd(II), ya que las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$ incrementan su frecuencia respecto al ligando libre. Adicionalmente este espectro muestra nuevas señales características del grupo

COD, que aparecen desplazadas respecto al Pd(COD)Cl₂ libre, el espectro IR de este último se muestra en el Apéndice VI, sección 15.6.5.

Así, el espectro IR de este compuesto muestra las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos éster a 1735 y 1709 cm⁻¹, que se desplazan a frecuencias más altas, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1698 y 1609 cm⁻¹ (en la sección de Apéndices se muestra el espectro IR del ligando L4, sección 15.6.6). Las vibraciones de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$, $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$ y $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ a 1212, 1153 y 1107 cm⁻¹, se desplazan a frecuencias menores en las dos primeras y mayor en la última, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1256, 1178 y 1091 cm⁻¹, respectivamente. Adicionalmente, los modos vibracionales de tensión y de deformación del grupo COD aparecen desplazados en el IR del complejo, respecto al Pd(COD)Cl₂ libre.

El modo de vibración característico del complejo [Pd(COD)(L4)Cl] aparece a 467 cm⁻¹ y corresponde al modo $\nu(\text{Pd}-\text{N})$. Este modo de vibración característico para la identificación de complejos organometálicos con enlaces Pd-N ha sido reportado en la región entre 430 y 480 cm⁻¹.^[48-51]

Para el complejo [Pd(COD)(L2)Cl] el modo de vibración característico de la unión ligando-metal $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ aparece a 447 cm⁻¹. Igualmente este complejo pudo ser caracterizado porque el espectro IR de este compuesto muestra las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos éster a 1734 y 1710 cm⁻¹, que se desplazan a frecuencias más altas, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L2, 1701 y 1620 cm⁻¹. Las vibraciones de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$, $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$ y $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ a 1202, 1154 y 1102 cm⁻¹, se desplazan a frecuencias menores en las dos primeras y mayor en la última, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L2. Igualmente los modos vibracionales de tensión y de deformación del grupo COD aparecen desplazados en el IR del complejo, respecto al Pd(COD)Cl₂ libre. El espectro IR del complejo [Pd(COD)(L2)Cl] se presenta en el Apéndice VI, sección 15.6.7.

11.3.1.1 Caracterización por RMN de los complejos de Pd(II)

Los espectros de RMN (¹H, ¹³C y HMQC) de los complejos de Pd(II) han sido medidos utilizando como disolvente CDCl₃.

Antes de realizar un análisis detallado de los espectros de RMN de los complejos obtenidos, cabe aclarar y mencionar que las señales de ^1H del grupo 1,5-ciclooctadieno (COD) en el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ aparecen como hidrógenos equivalentes los correspondientes a los hidrógenos metilénicos (C–H), en cambio los hidrógenos correspondientes a los hidrógenos etilénicos (CH_2) aparecen como señales dobles (equivalentes de a pares). Así para el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ las señales de los grupos C–H equivalentes se ubican a 6,32 ppm y los dos dobles de los grupos CH_2 a 2,93-2,91 y 2,59-2,57 ppm (ver espectro RMN de ^1H en Apéndices V, sección 15.5.1.1).

El espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$ con las respectivas asignaciones se muestra en la Figura 11.45. La asignación de los protones propuesta para el complejo fue posible por la medida de RMN bidimensional HMQC, espectro que se mostrará posteriormente.

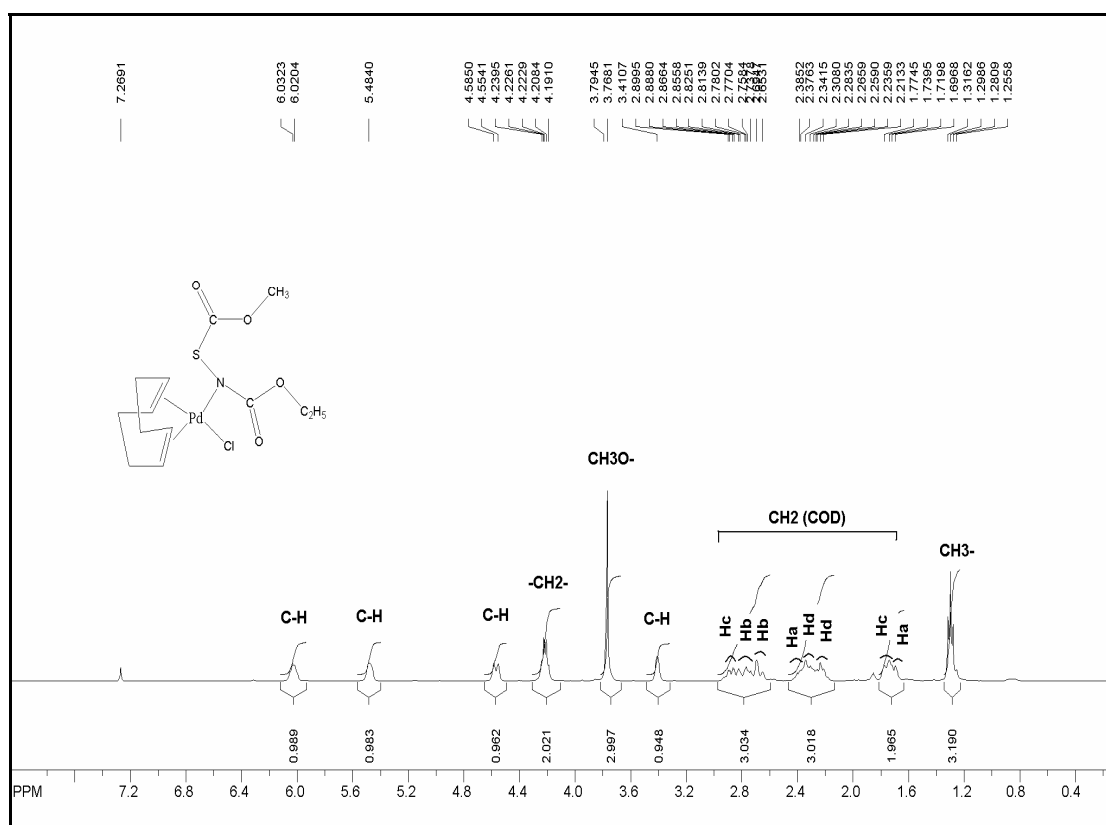


Figura 11.45 Espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$

El análisis detallado del espectro de ^1H del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$ muestra la presencia de las señales de los protones $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ y CH_3- centrados a 4,22; 3,77 y 1,30 ppm, respectivamente, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente.

Para el resto COD del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$ se observan 4 señales de protón para los grupos metilénicos CH a 6,03; 5,48; 4,57 y 3,41 ppm desplazados a campos altos, respecto a la única banda para estos protones en el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Igual cambio es observado en la región de los grupos CH_2 del resto COD en el espectro de ^1H del complejo, las señales correspondientes a estos se observan como señales multiplete, dentro de los cuales se observan señales dobletes y tripletes tentativamente asignadas en la Figura 11.45.

El espectro de ^{13}C RMN del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$ con las asignaciones propuestas se muestra en la Figura 11.46. Al igual que para el espectro de ^1H esta asignación fue realizada apartir del espectro bidimensional HMQC.

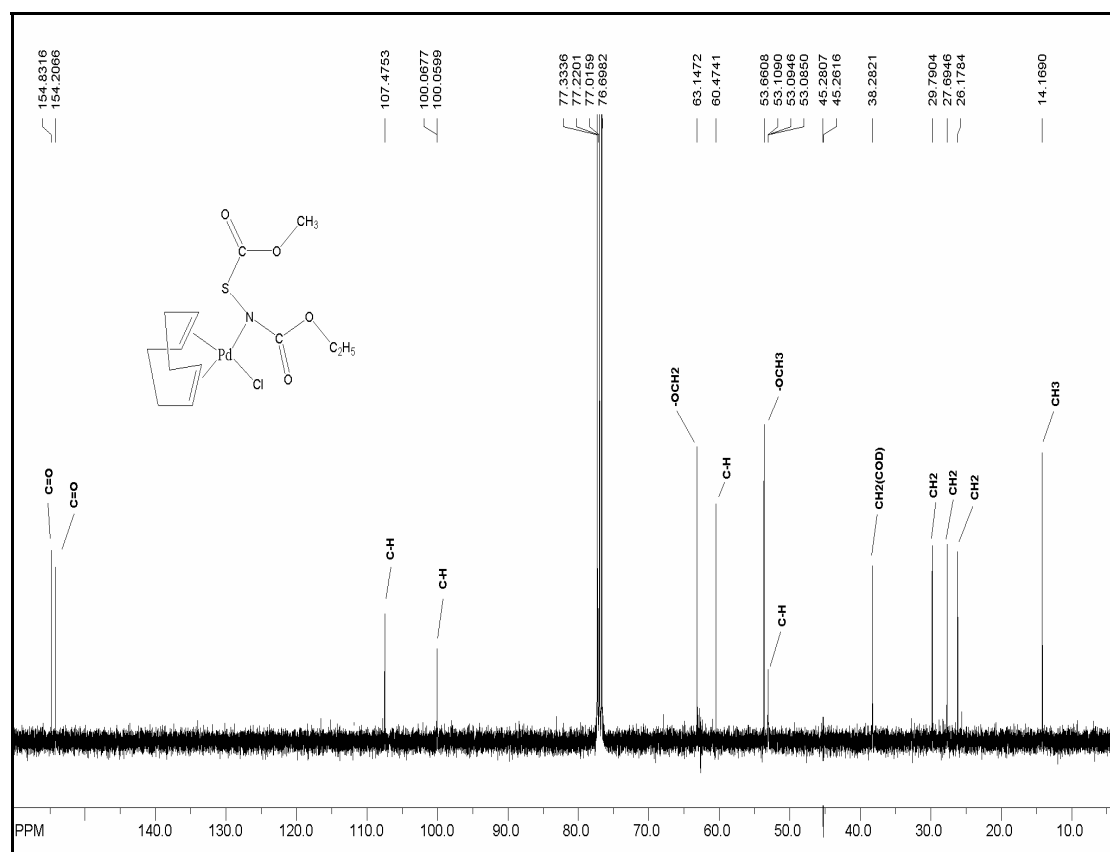


Figura 11.46 Espectro de ^{13}C RMN del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$

El espectro ^{13}C RMN de la Figura 11.46 muestra las señales de todos los carbonos del complejo desplazados tanto respecto al ligando libre como al $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Así son de destacar los corrimientos observados para los grupo $\text{C}=\text{O}$ en el complejo a 154,8 y 154,2 ppm, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas señales en el ligando libre correspondiente L2, 171 y 157 ppm, respectivamente. Asimismo se observan ligeros corrimientos para los carbonos de

los grupos $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}-$ y $-\text{CH}_3$ en el complejo a 63,1; 53,7 y 14,2 ppm, respecto a las mismas señales en el ligando libre L2, 63,5; 54,8 y 14,4 ppm, respectivamente. Los mayores cambios en los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$ son observados para el resto COD, donde las señales de los carbonos $\underline{\text{C}}\text{H}$ se desplazan a campos bajos a 107,5; 100,0; 60,5 y 53,1 ppm, con respecto a las mismas señales en el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Las señales de los carbonos CH_2 son desplazados dos de ellos a campos altos y los otros dos a campos bajos a 38,3; 29,8; 27,7 y 26,2, con respecto a las mismas señales en el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$.

El espectro de RMN bidimensional HMQC del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$ que facilitó la asignación de los respectivos espectros de ^1H y de ^{13}C , dada la correlación de las señales, mostrada en la Figura 11.47.

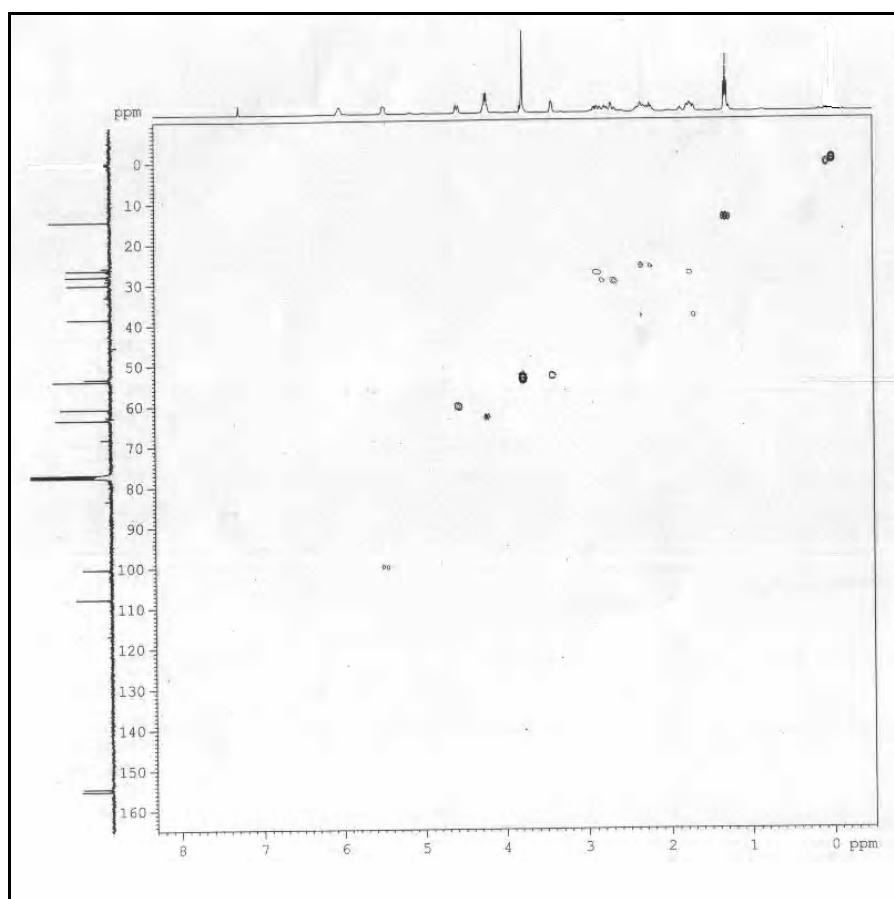


Figura 11.47 Espectro RMN bidimensional HMQC del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$

El análisis de ^1H y de ^{13}C RMN del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$ muestra un comportamiento similar al del complejo análogo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$. A modo de ejemplo en la Figura 11.48 y Figura 11.49 se muestran los espectros de ^1H y ^{13}C , respectivamente del complejo de Pd(II) con el ligando L4, con las respectivas

asignaciones propuestas realizadas siguiendo los mismos criterios que para el complejo análogo.

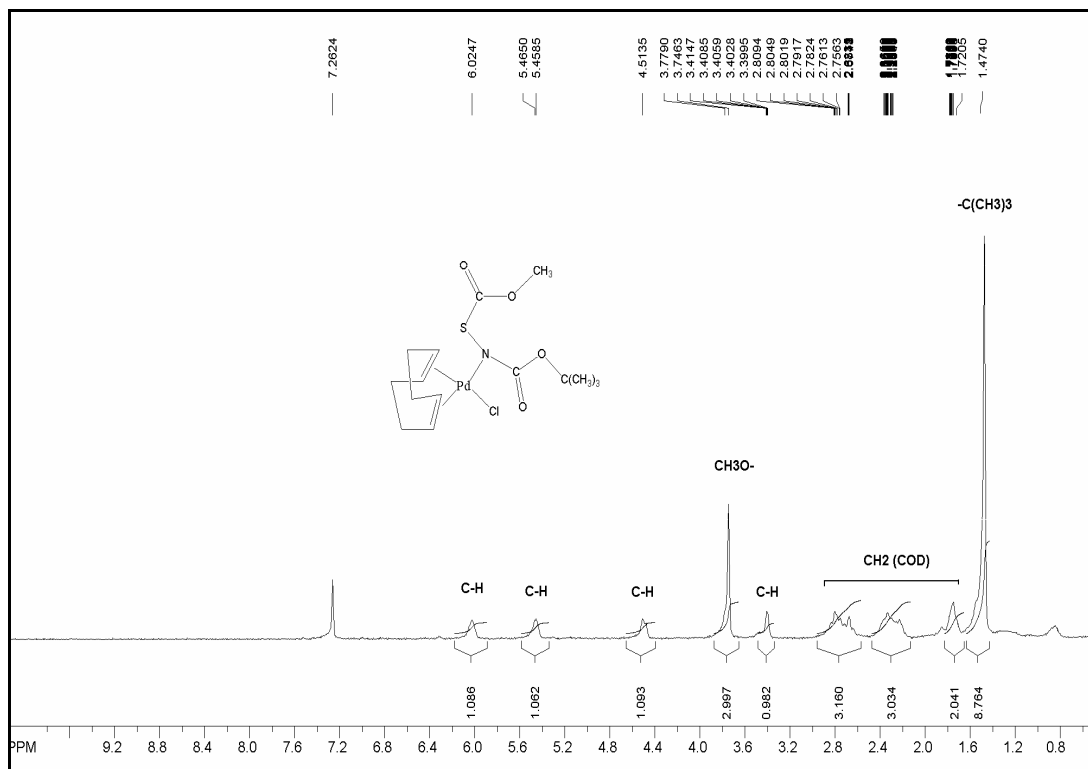


Figura 11.48 Espectro de 1H RMN del complejo $[Pd(COD)(L4)Cl]$

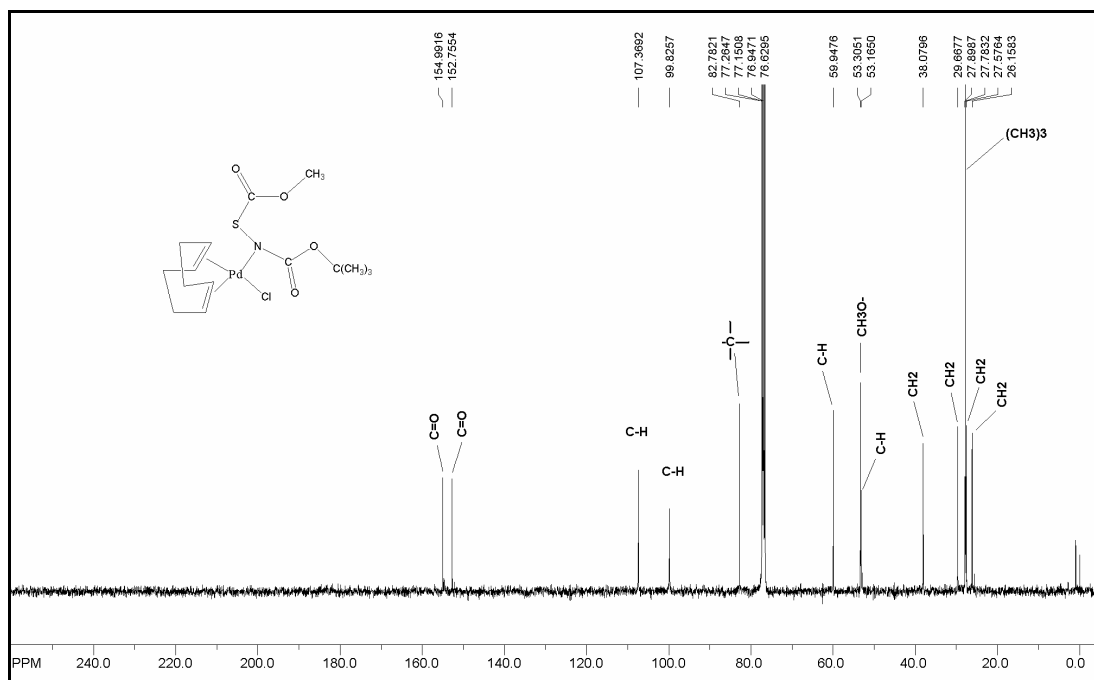


Figura 11.49 Espectro de ^{13}C RMN del complejo $[Pd(COD)(L4)Cl]$

11.3.2 Síntesis y caracterización de complejos de Au(I)

Los complejos de Au(I) fueron obtenidos por reacción directa de los ligandos L2 y L4 con $[\text{AuClPPh}_3]$ en una disolución de tetrahidrofurano. En estas reacciones han sido usadas relaciones estequiométricas de ligando:metal 1:1.

El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Au(I) se muestran en la Figura 11.50.

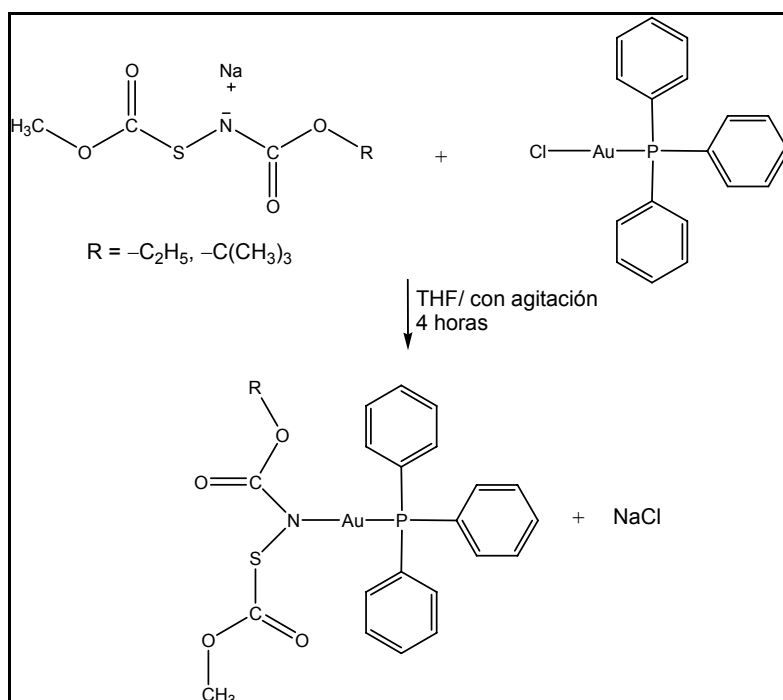


Figura 11.50 Ruta sintética para la obtención de complejos de Au(I) con ligandos $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

La ruta de síntesis mostrada en la Figura 11.50 fue realizada siguiendo la siguiente técnica:

- Sobre 0,22 mmol del ligando $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) disuelto en THF contenido en un baño frío a -10°C con agitación, se añadió gota a gota una solución de 0,22 mmol de $[\text{AuClPPh}_3]$ disuelto en THF. Se observó la aparición de sólido suspendido en la solución. Se mantuvo con agitación a esta temperatura por 1 hora, después se dejó en agitación 3 horas más a temperatura ambiente.
- La mezcla final mostró la presencia de sólido muy fino suspendido en la solución que pudo ser caracterizado como NaCl . Se procedió a filtrar en

atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío a sequedad, obteniéndose un sólido blanco.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue purificado por recristalización en diferentes solventes, primero en THF y luego en acetato de etilo.

Los complejos $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ fueron caracterizados por espectrometría de masas y espectroscopias IR, RMN monodimensional (^1H , ^{13}C ,) y bidimensional correlacionado (HMQC).

Los espectros de masas de los complejos de Au(I) con los ligandos L2 y L4 obtenidos muestran fragmentos originados por rupturas lógicas, sin embargo no muestran el pico molecular. Así para el complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ los siguientes fragmentos moleculares pudieron ser asignados con los respectivos valores de m/z ¹²: a: 45 (8, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$), 59 (10, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$), 77 (18, C_6H_5^+), 107 (9, $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^+$), 152 (10, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCO}_2^+$), 183 (71, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}(\text{H})\text{SC}(\text{O})^+$), 262 (26, PPh_3^+), 277 (48, $\text{CH}_3\text{OPPh}_3^+$), 294 (100, PPh_3S^+) y 459 (0,5, AuPPh_3^+). El espectro de masas del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ se presenta en el Apéndice III, 16.3.2.3. Sin embargo, para el complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ no pudo ser obtenido su respectivo espectro de masas dado que resultó ser más inestable en solución que su par $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$.

Los espectros de IR en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ muestran que las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los ligandos se ven claramente desplazados, respecto de los ligandos libres, además se observa la aparición de nuevas bandas correspondientes al grupo $-\text{PPh}_3$. Estos indicios permiten suponer la formación de un complejo de coordinación en el cual están presentes tanto, absorciones de los ligandos L2 y L4 como el del resto PPh_3 .

En la Figura 11.51 se muestra el espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ con asignaciones para las absorciones más importantes del mismo.

¹² En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.

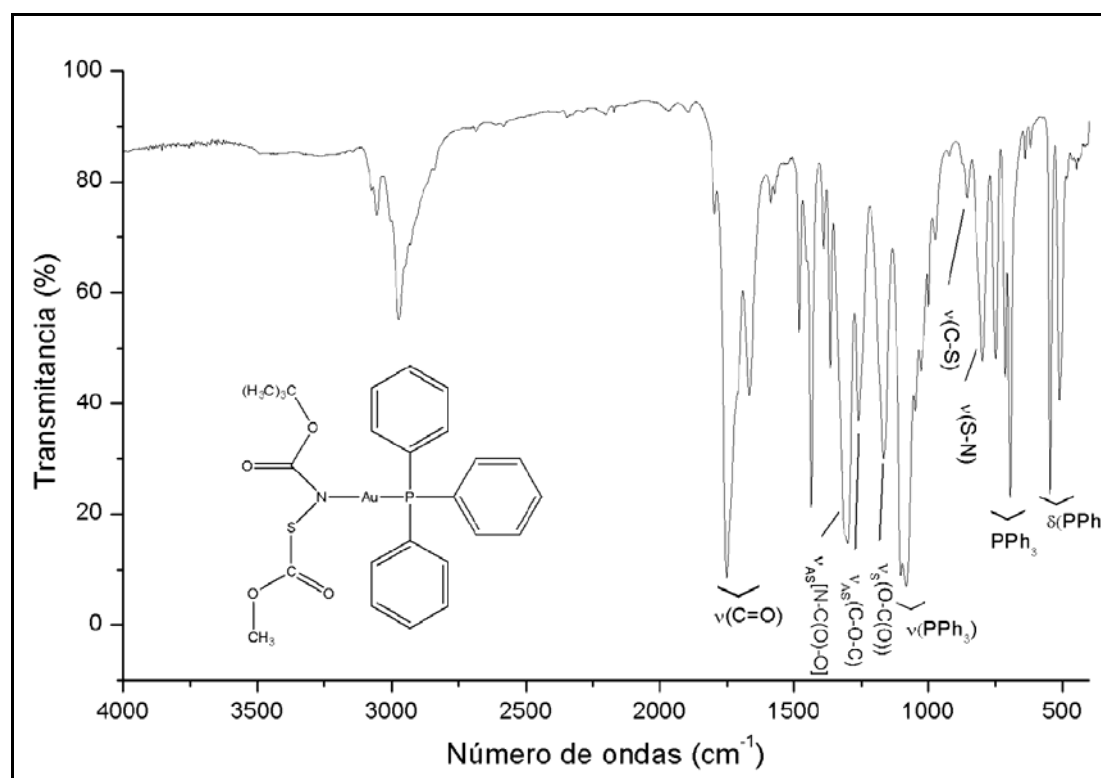


Figura 11.51 Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$, medido en fase sólida con KBr

El complejo propuesto como $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ muestra en el espectro IR los modos de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos éster a 1751 y 1667 cm^{-1} , que se desplazan a frecuencias mayores, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1698 y 1609 cm^{-1} , respectivamente. Los modos de estiramiento $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ y $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$ a 1299 , 1260 y 1166 cm^{-1} , se desplazan a frecuencias mayores, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1256 , 1178 y 1091 cm^{-1} , respectivamente. Otros modos vibracionales característicos del complejo y que pertenecen al resto L4 son los modos $\nu(\text{C}-\text{S})$ y $\nu(\text{S}-\text{N})$ a 855 y 797 cm^{-1} , que se desplazan a menores frecuencias, respecto a las mismas bandas en el ligando libre L4, 866 y 814 cm^{-1} , respectivamente.

La presencia de PPh_3 en un complejo que contenga el resto $-\text{AuPPh}_3$ es evidenciada por bandas intensas en las regiones de 1100 y entre $500-550 \text{ cm}^{-1}$.^[52-54] Como puede observarse en la Figura 11.51, en el presente caso, las absorciones observadas en la región $1102-1081 \text{ cm}^{-1}$ y las bandas a 510 y 547 cm^{-1} corresponden a la presencia de PPh_3 en el producto obtenido. Recientemente han sido reportados otros modos vibracionales característicos de este grupo en el complejo $[\text{Au}(\text{R,S-Hpyrrld})(\text{PPh}_3)]$ ^[54] a $1478\text{m}(\text{PPh}_3)$, $1434\text{s}(\text{PPh}_3)$, $747\text{vs}(\text{PPh}_3)$,

713s (PPh_3) y 692vs (PPh_3). Así adicionalmente a las absorciones que evidencian la presencia del grupo PPh_3 en el complejo estudiado $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$, estas señales aparecen a 1481m (PPh_3), 1437s (PPh_3), 749m (PPh_3), 712s (PPh_3) y 694vs (PPh_3).

Para una mayor ilustración de la aparición de estas bandas correspondientes al resto PPh_3 en el complejo estudiado $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ y para observar el corrimiento del resto de bandas se presenta en la Figura 11.52 el espectro IR del complejo junto con el del ligando libre L4 en la zona entre $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

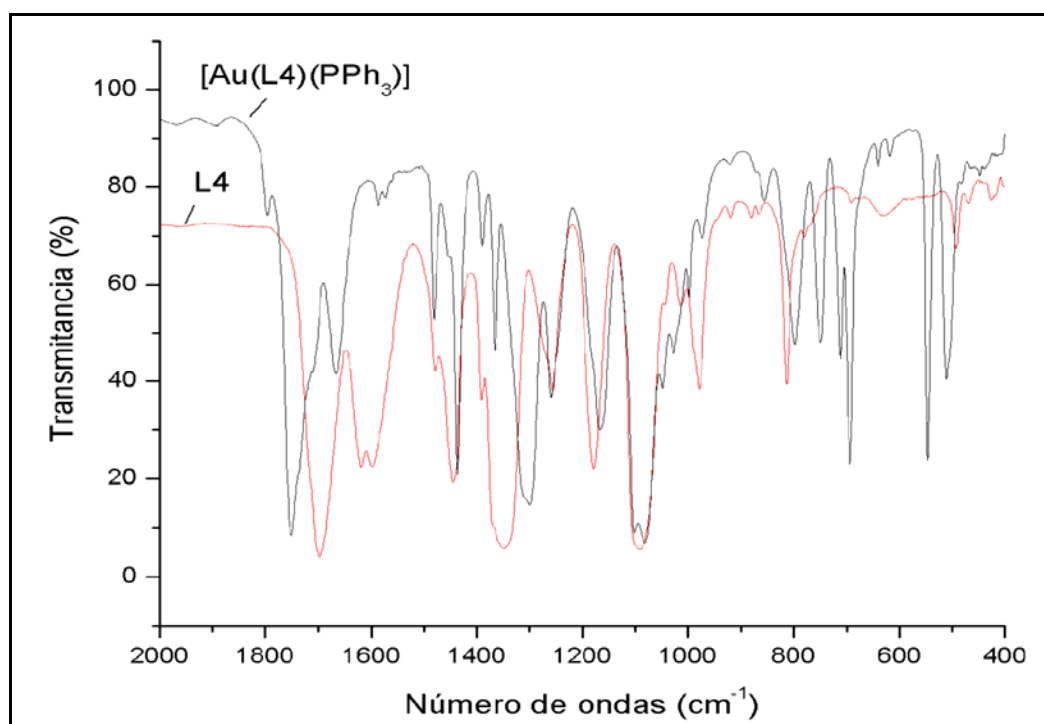


Figura 11.52 Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ y del ligando L4, región entre $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Para el complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ el espectro IR muestra características similares al del complejo análogo previamente descrito. A modo de ejemplo en la Figura 11. 53 se muestra el espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ con asignaciones propuestas para las absorciones más importantes.

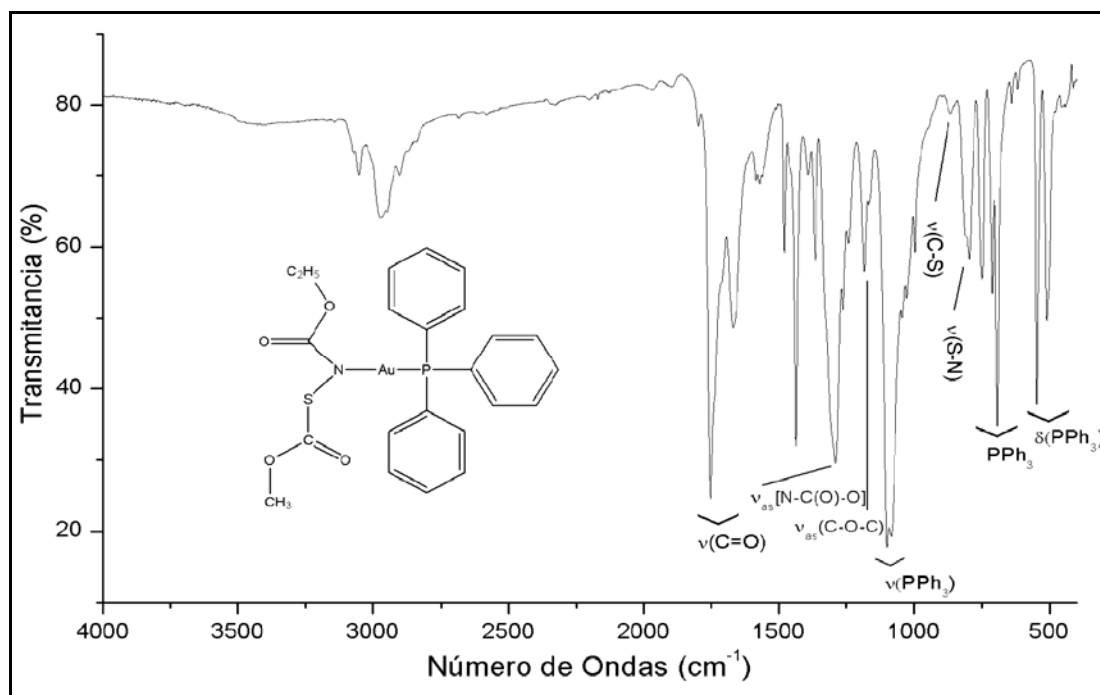


Figura 11. 53 Espectro IR del complejo [Au(L2)(PPh₃)], medido en fase sólida con KBr

11.3.2.1 Caracterización por RMN de los complejos de Au(I)

Los espectros de RMN (¹H, ³¹P, ¹³C y HMQC) de los complejos de Au(I) han sido medidos utilizando como disolvente CDCl₃.

Previo al análisis de los espectros de RMN de los complejos [Au(L2)(PPh₃)] y [Au(L4)(PPh₃)] es conveniente mostrar los espectros de RMN de ¹H y de ³¹P del compuesto de partida [AuClPPh₃], debido a su simplicidad, el espectro de RMN de ³¹P (el estándar externo usado en estas medidas fue H₃PO₄ al 85%) será muy útil para una comparación con los espectros de los complejos estudiados. Así en la Figura 11.54 se muestra el espectro de ³¹P del AuClPPh₃. En tanto que el espectro de ¹H de este se muestra en el Apéndice V, sección 15.5.1.2.

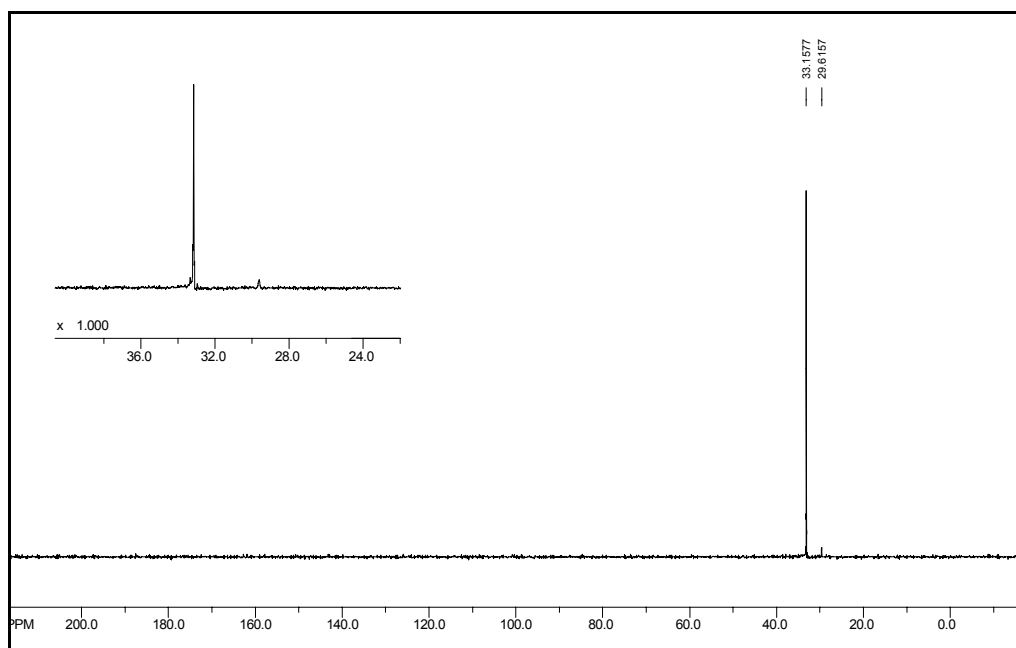


Figura 11.54 Espectro de ^{31}P RMN del AuClPPh_3

Se observa una única señal singlete en el espectro de ^{31}P a 33,2 ppm originado por el único núcleo atómico de fósforo en el compuesto de partida AuClPPh_3 . Además se observa una pequeña impureza a 29,6 ppm.

El espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ se muestra en la Figura 11.55, con las respectivas asignaciones.

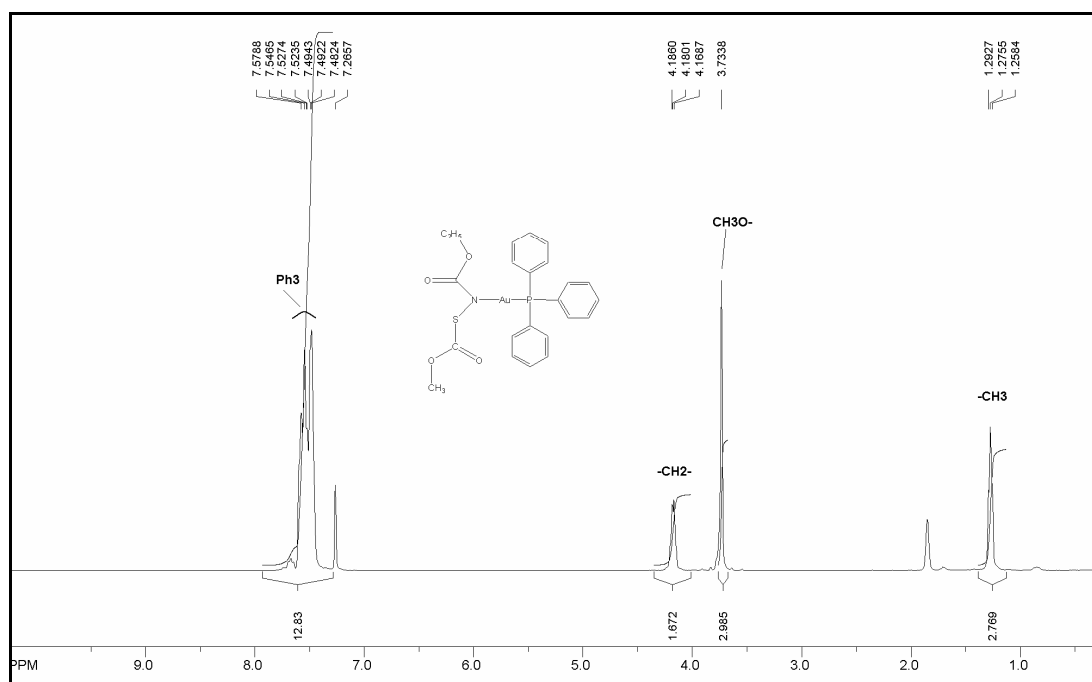


Figura 11.55 Espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$

El espectro de ^1H arriba mostrado para el complejo muestra las señales de los protones $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ y $-\text{CH}_3$ (correspondientes al resto L2 del complejo) centrados a 4,18; 3,73 y 1,28 ppm, respectivamente, que se desplazan a campo alto, respecto a las mismas bandas en el ligando L2 libre. En tanto que para el resto PPh_3 las señales de los protones correspondientes a los grupos Ph_3 aparecen como señales multiplete ligeramente desplazadas entre 7,58-7,48 ppm en comparación con el compuesto de partida $[\text{AuClPPh}_3]$ entre 7,54-7,47 ppm. Estudios previos reportan valores de ^1H para el grupo Ph_3 en complejos de Au(I) en la región entre 7,17-7,81 ppm asignados como señales multiplete.^[55]

El espectro de ^{31}P característico del complejo en estudio se presenta en la Figura 11.56. La señal de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ a 31,83 ppm, se desplaza a campo alto ($-1,33$ ppm), respecto a la misma señal en el compuesto de partida $[\text{AuClPPh}_3]$, 33,16 ppm.

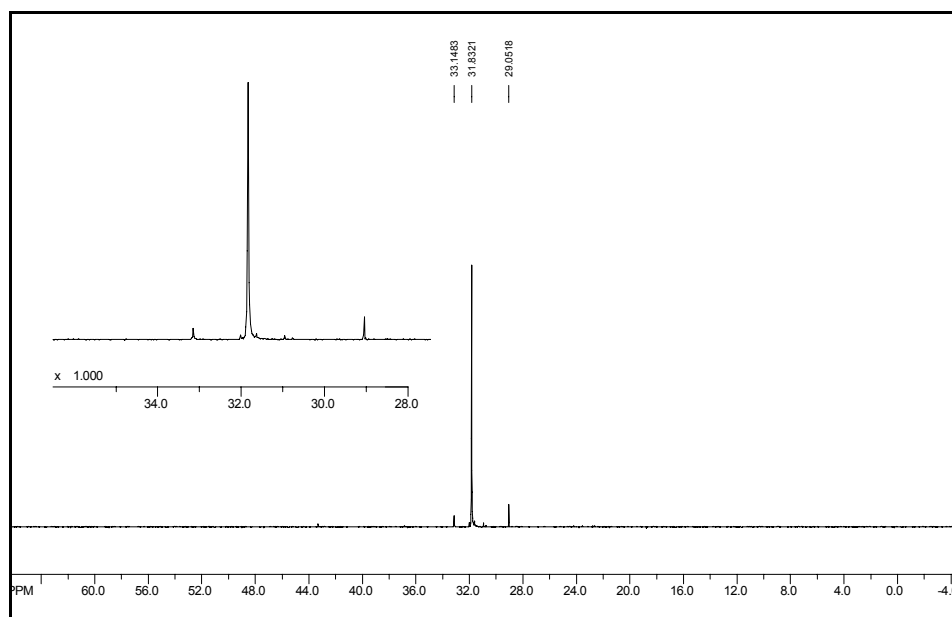


Figura 11.56 Espectro de ^{31}P RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$

El espectro de ^{13}C RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ con las asignaciones respectivas se muestra en la Figura 11.57. Esta asignación fue realizada en comparación con los espectros de ^{13}C del ligando L2, el AuClPPh_3 y el respectivo espectro de RMN bidimensional HMQC.

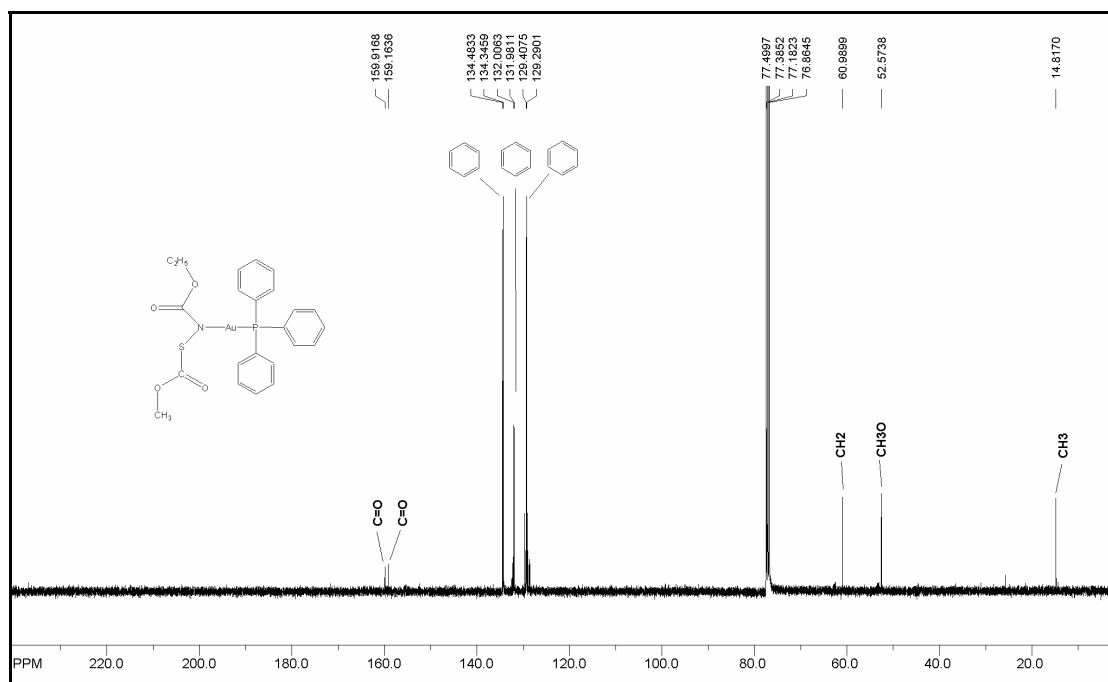


Figura 11.57 Espectro de ^{13}C RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$

En el espectro del ^{13}C del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ son de destacar los corrimientos observados para los grupo C=O a 159,92 y 159,16 ppm, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas señales en el ligando libre (L2), 171 y 157 ppm, respectivamente. Asimismo se observan ligeros corrimientos para los carbonos de los tres grupos fenilo que aparecen centrados a 134,41; 131,99 y 129,35 ppm. Adicionalmente las señales de los restos alquílicos del complejo correspondientes a las señales de los carbonos $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ y CH_3- aparecen desplazadas a 60,99; 52,57 y 14,82 ppm, respecto a las mismas señales en el ligando libre L2, 63,5; 54,8 y 14,4 ppm, respectivamente.

El espectro de RMN bidimensional HMQC del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ se muestra en la Figura 11.58.

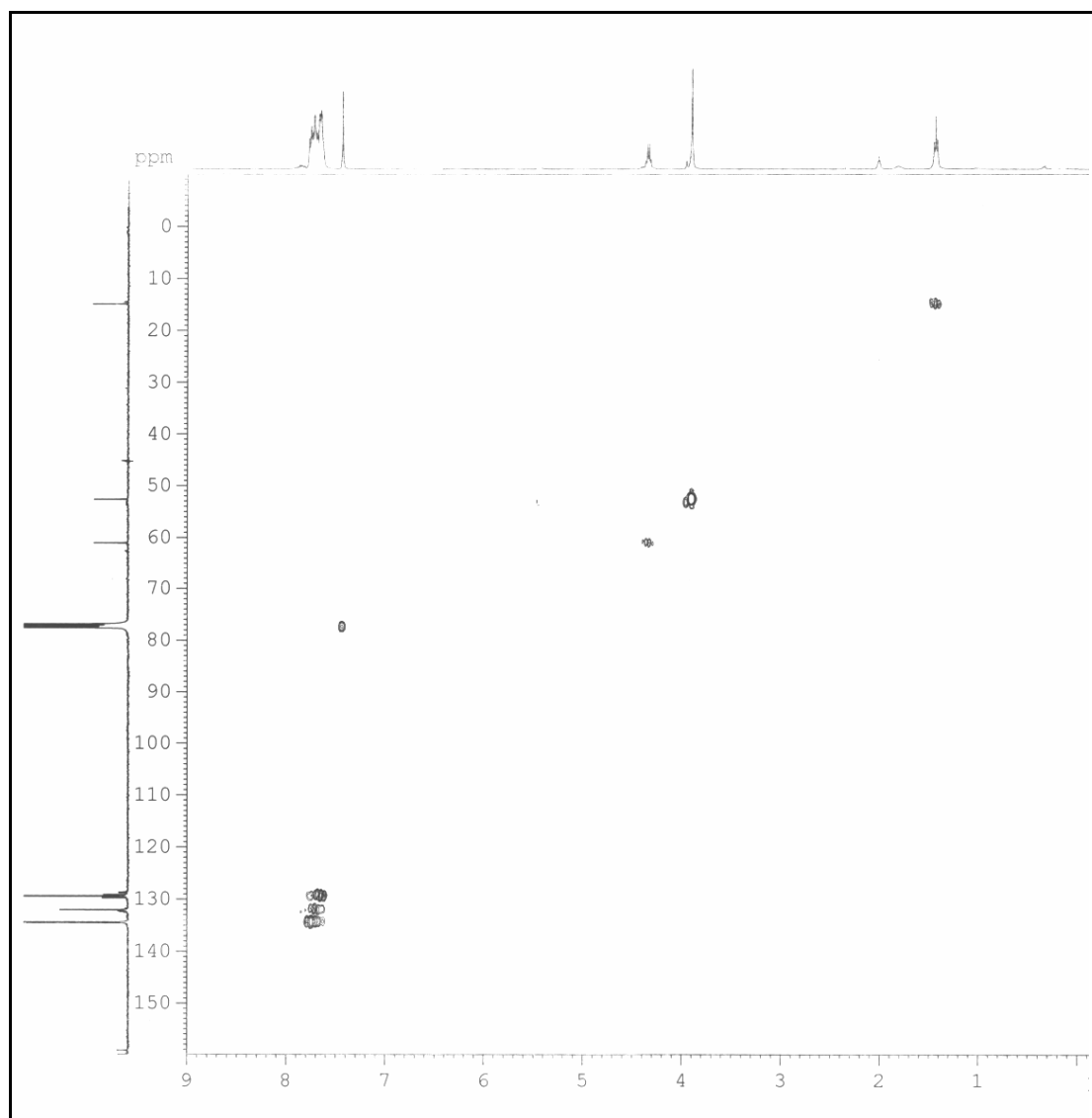


Figura 11.58 Espectro RMN bidimensional HMQC del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$

Los resultados obtenidos del análisis de RMN para el complejo de Au(I) análogo fueron muy similares, se usó el mismo criterio de asignación. A modo de ejemplo en la Figura 11.59 se muestra el espectro de ^1H del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$.

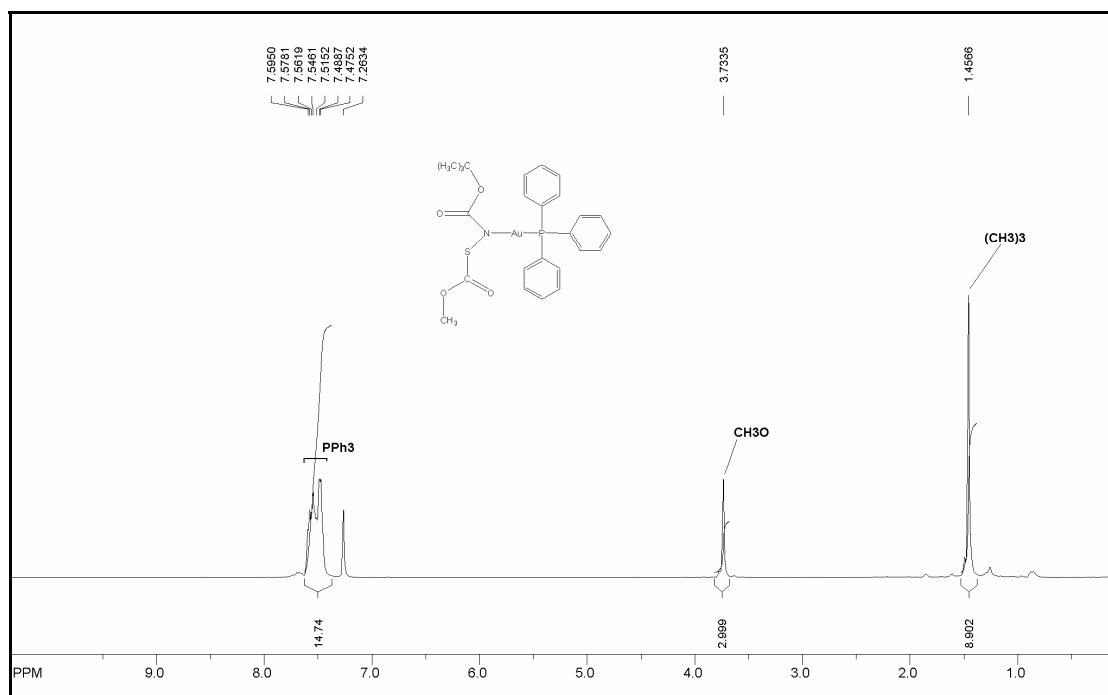


Figura 11.59 Espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$

El espectro de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ se presenta en la Figura 11.56. La señal de ^{31}P del complejo a 32,03 ppm, se desplaza a campos altos ($-1,13$ ppm), respecto a la misma señal en el complejo de partida $[\text{AuClPPh}_3]$, 33,16 ppm.

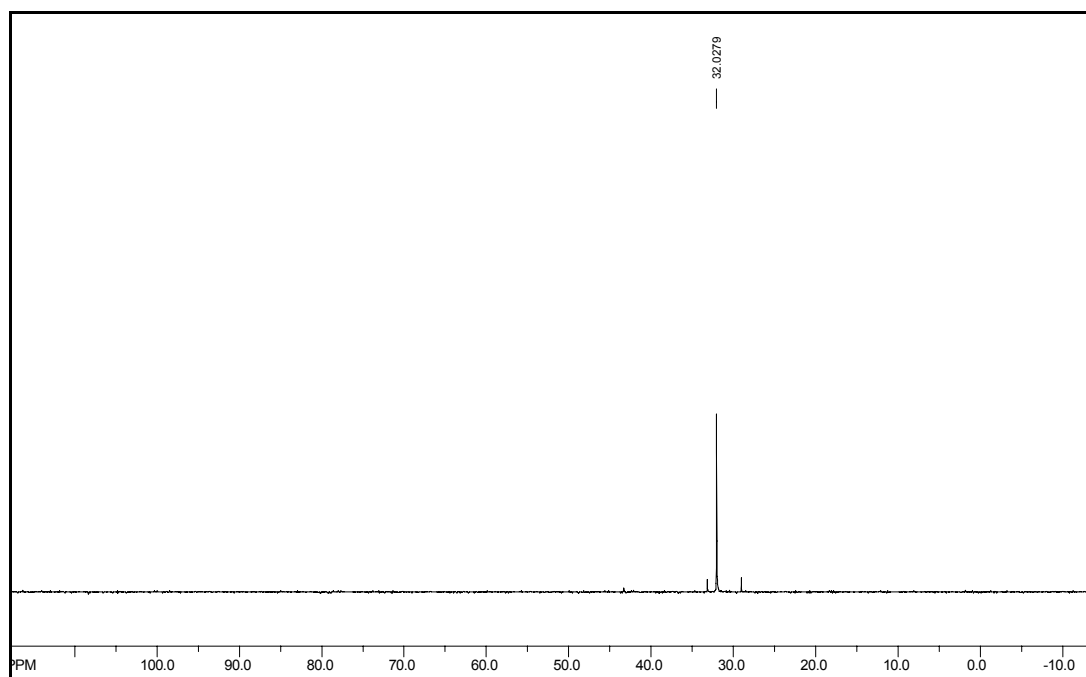


Figura 11.60 Espectro de ^{31}P RMN del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$

11.3.3 Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I)

La solubilidad de las sales metálicas en solventes orgánicos es prácticamente nula, razón por la cual es preferible usar los aductos de dichas sales. Así se sintetizó en primera instancia el aducto del AgCl con tri-ciclopentil fosfina ($P(\text{Cyp})_3$), para de este modo obtener el $\text{AgCl}[P(\text{Cyp})_3]$. Este último es soluble en tolueno, THF, acetato de etilo y cloroformo.

Sobre 0,44 mmol de una suspensión de AgCl en tolueno se añadió una solución de 0,44 mmol de $P(\text{Cyp})_3$ en tolueno. La mezcla se mantuvo con agitación y a reflujo por 8,5 horas en atmósfera de nitrógeno, tiempo después del cual se procedió a filtrar y a evaporar a sequedad en vacío el solvente. El producto sólido así obtenido fue purificado por recristalización de acetato de etilo.^[56] El esquema de esta reacción se muestra en la Figura 11.61.

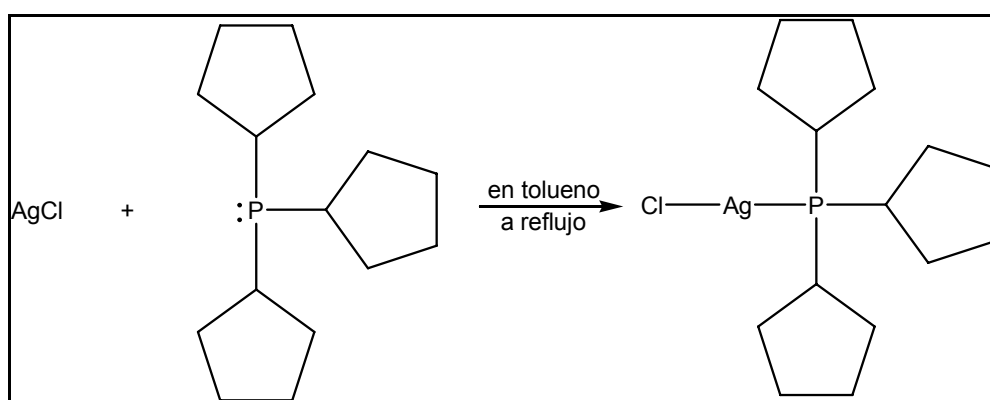
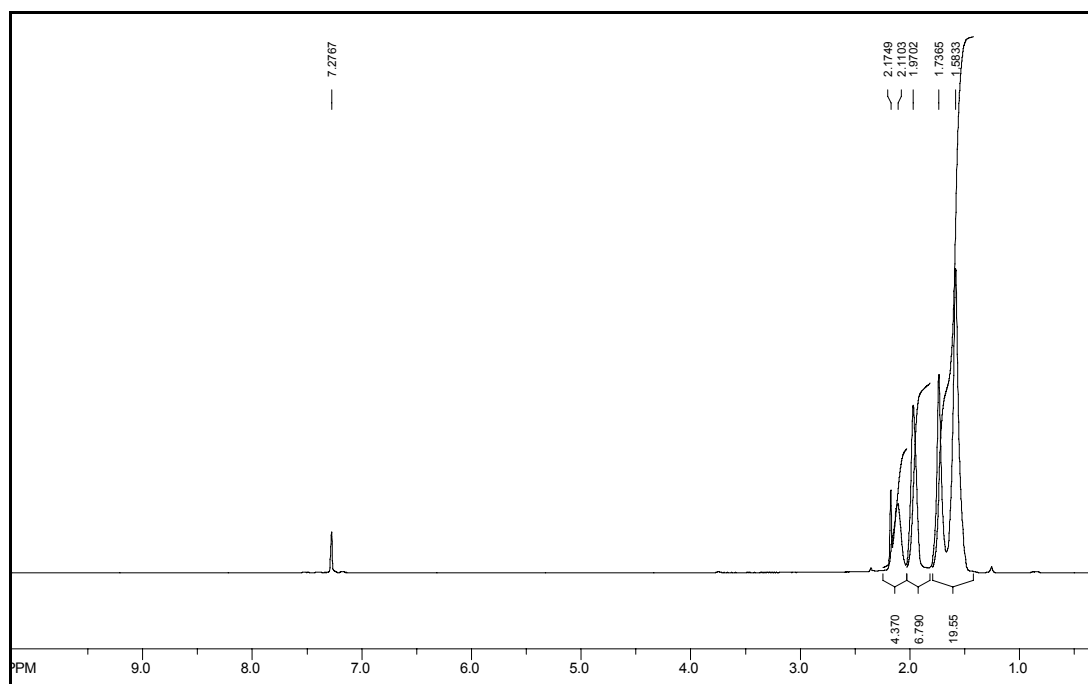
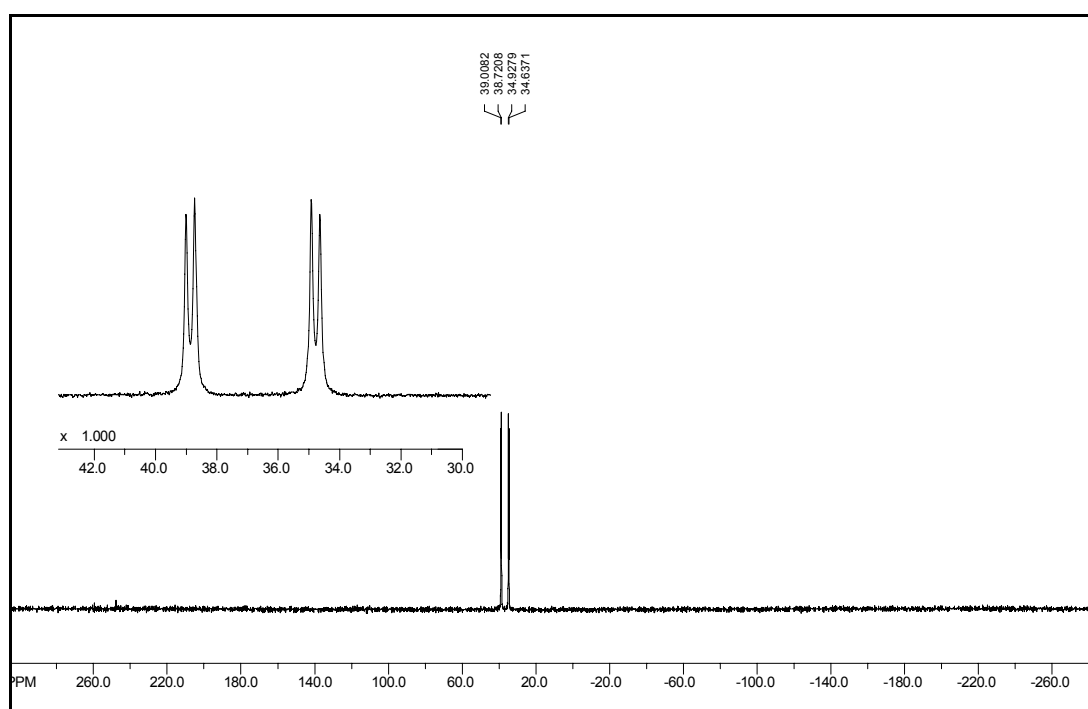


Figura 11.61 Ruta sintética para la obtención del aducto $\text{AgCl}[P(\text{Cyp})_3]$

La caracterización del $\text{AgCl}[P(\text{Cyp})_3]$ fue realizada por espectroscopia de ^1H y ^{31}P RMN, estos espectros se muestran en la Figura 11.62 y en la Figura 11.63, respectivamente. Llama la atención las cuatro señales (como dos dobletes) en el espectro de ^{31}P RMN, cuando se debería observar una sola señal en este espectro. Estudios de rayos X recientemente reportados muestran que este compuesto en fase sólida y en solución forma clusters de 4 moléculas, en los cuales cuatro átomos de fósforo se situán en los vértices de un cubo.^[57] Así reportaron una estructura molecular en la cual el aducto formado sería $4[\text{AgCl}(P(\text{Cyp})_3)]$.

Figura 11.62 Espectro de ^1H RMN del $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ Figura 11.63 Espectro de ^{31}P RMN del $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$

La síntesis de los complejos de $\text{Ag}(\text{I})$ fueron realizados por reacción directa de los ligandos L2 y L4 con el aducto $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ en una disolución de tetrahydrofurano. En estas reacciones han sido usadas relaciones estequiométricas 1:1 y 4:1 de ligando:metal.

Un primer intento de formación de complejos con los ligandos L2 y L4 se lo realizó usando una relación estequiométrica 1:1 ligando:metal. El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Ag(I) se muestran en la Figura 11.64.

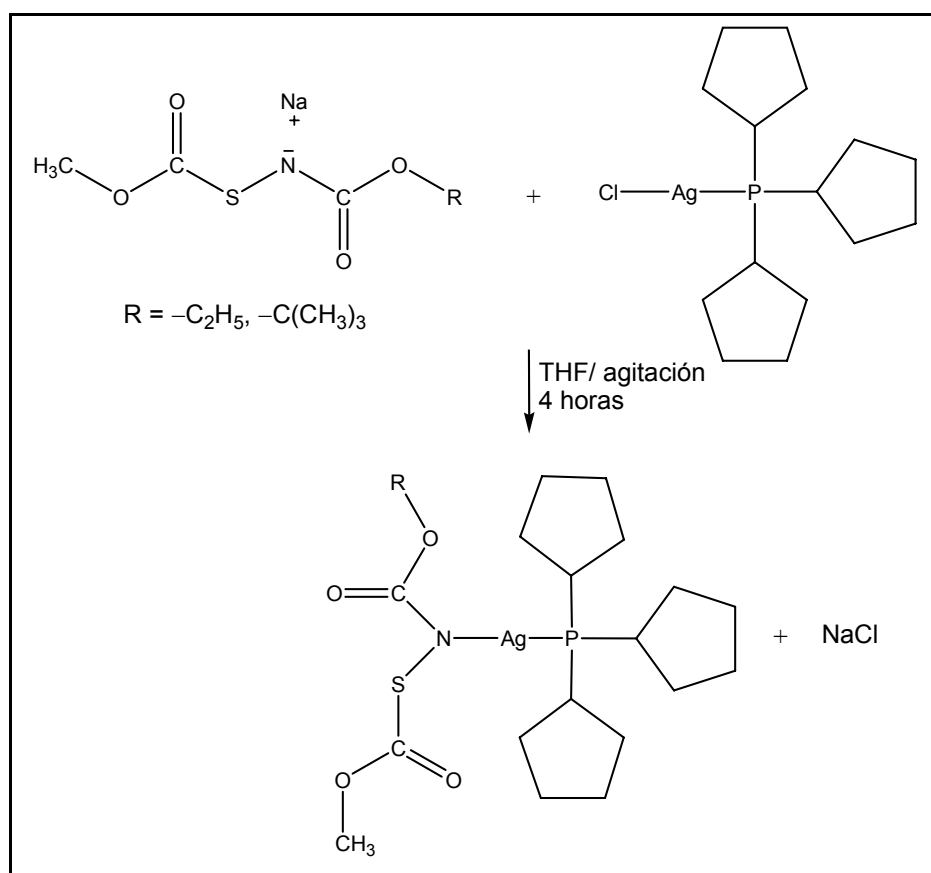


Figura 11.64 Ruta de síntesis para la obtención de complejos de Ag(I) con ligandos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

La ruta de síntesis mostrada en la Figura 11.64 fue realizada de la forma siguiente:

- Sobre 0,22 mmol de los ligandos L2 y L4 disuelto en THF con agitación, se fue añadiendo gota a gota una solución de 0,22 mmol de $\text{AgClP}(\text{Cyp})_3$ disuelto en THF a temperatura ambiente. No se observó ningún cambio aparente a una hora de reacción, por lo que este se mantuvo con agitación por 3 horas más.
- La mezcla final mostró la presencia de un sólido suspendido en la solución, se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío a sequedad.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue purificado por recristalización en acetato de etilo. El compuesto así obtenido fue caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H y ^{31}P . A modo de ejemplo en la Figura 11.65 y Figura 11.66 se muestran los espectros de RMN obtenidos para el complejo $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ con la relación ligando: metal 1:1.

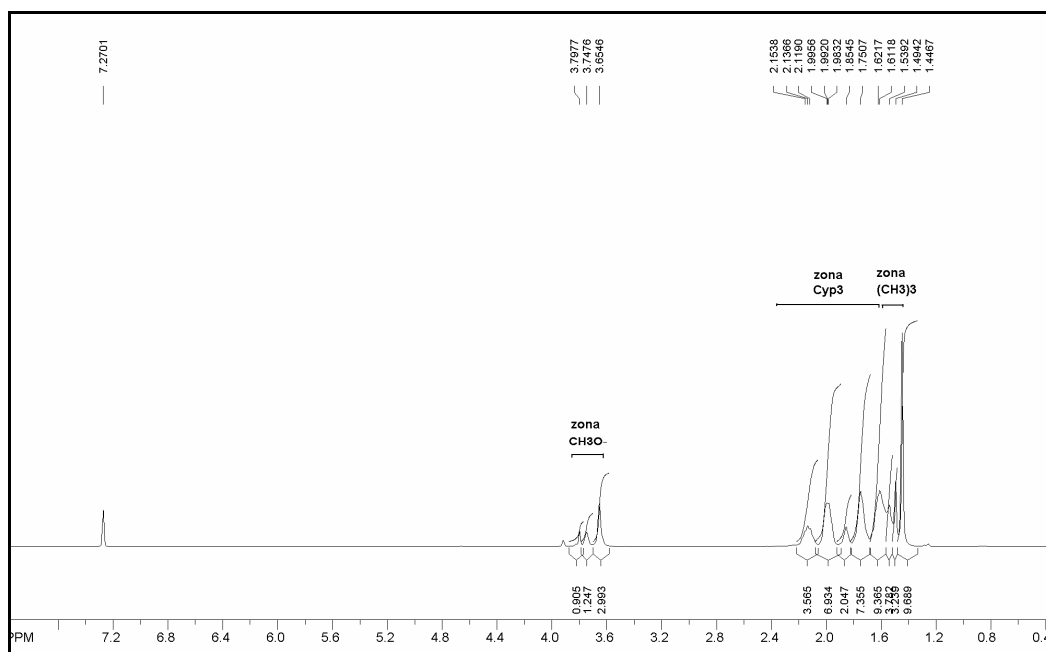


Figura 11.65 Espectro de ^1H RMN del complejo de $\text{Ag}(\text{I})$ con el ligando L4 en relación estequiométrica 1:1 ligando/metal

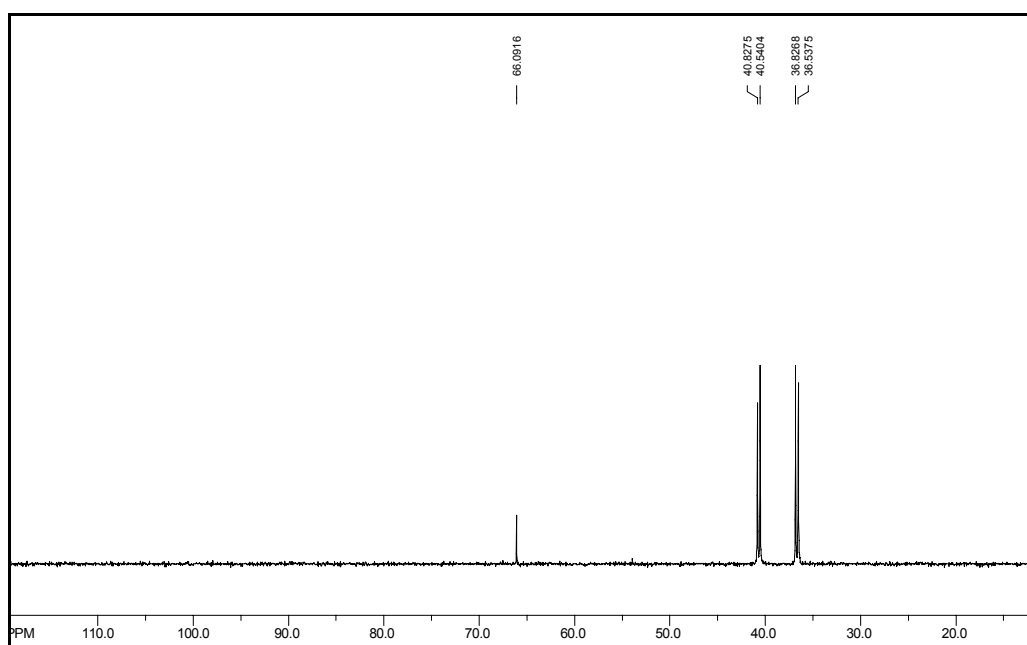


Figura 11.66 Espectro de ^{31}P RMN del complejo de $\text{Ag}(\text{I})$ y L4 (1:1 L4:metal)

En el espectro de ^{31}P RMN se observa un doble doblete similar al del complejo de partida $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$, pero estas señales aparecen desplazado a campos bajos ~ 1 ppm, respecto al complejo de partida. Además aparece otra señal a 66,1 ppm que incrementa su intensidad a medida que el compuesto es recristalizado en acetato de etilo, mientras que las señales dobletes decrecen en intensidad.

Se procedió a realizar la reacción con la relación estequiométrica 4:1 ligando:metal, la técnica seguida para esta fue similar a la descrita previamente a excepción del tiempo de reacción que fue 5 horas de las cuales las últimas 2 horas fue a 40 °C. El espectro ^{31}P RMN del compuesto así obtenido se muestra en la Figura 11.67.

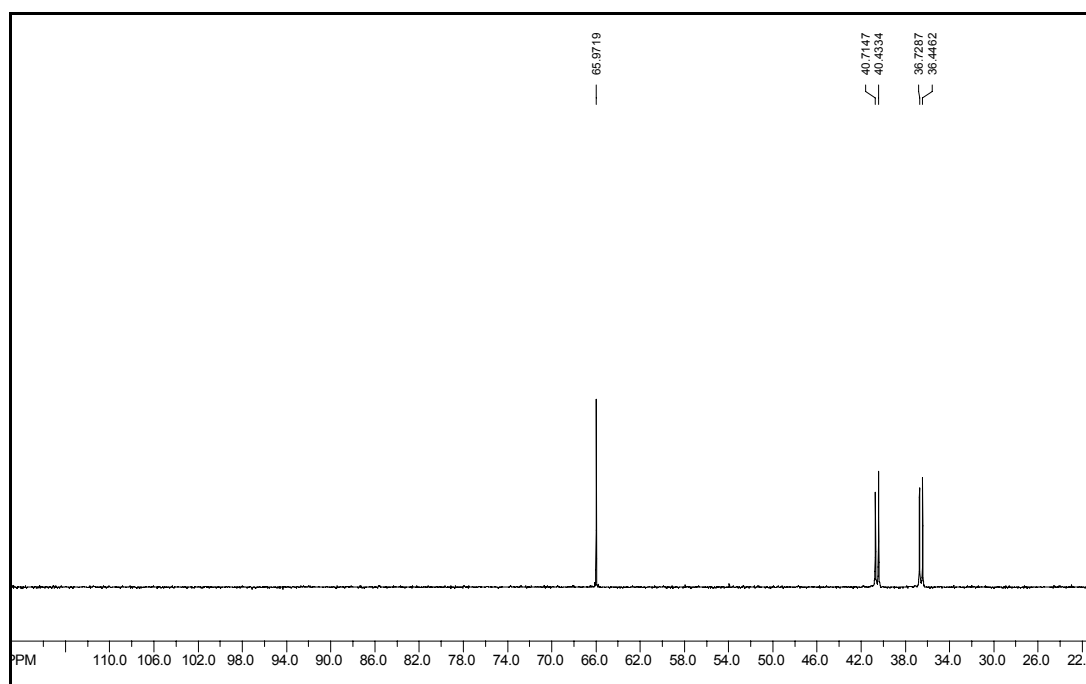


Figura 11.67 Espectro de ^{31}P RMN del complejo de $\text{Ag}(\text{I})$ con el ligando L4 (4:1 L4:metal)

Lo observado en el espectro de ^{31}P RMN previamente mostrado nos confirma que la señal a 65,97 ppm puede pertenecer al complejo buscado $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$. Sin embargo, a pesar de varios intentos de purificación no pudo obtenerse el complejo de $\text{Ag}(\text{I})$ $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ puro.

Para la obtención del complejo de $\text{Ag}(\text{I})$ con el ligando L2 se empleó la relación estequiométrica 4:1 ligando:metal, la técnica de reacción empleada fue igual

a la seguida para el ligando L4, el producto sólido así obtenido fue caracterizado por espectroscopia IR y RMN de ^1H y ^{31}P .

El espectro de ^1H RMN del complejo buscado $[\text{AgL}_2(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ con las respectivas asignaciones se muestra en la Figura 11.68.

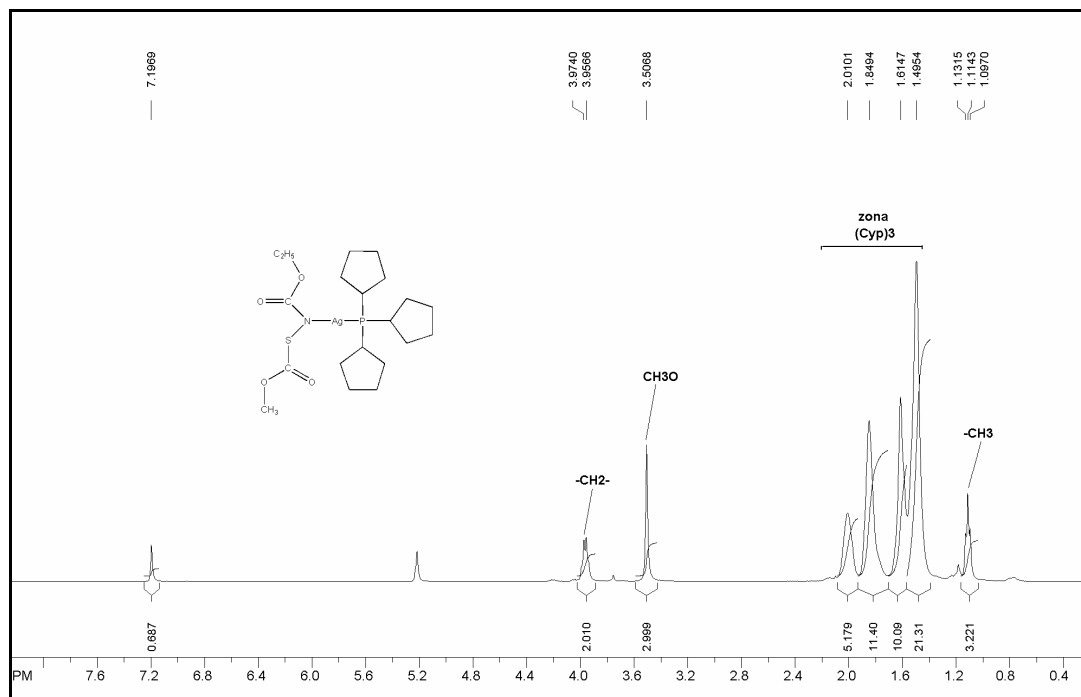


Figura 11.68 Espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{PCyp}_3)]$ (relación 4:1 ligando:metal)

El espectro ^1H RMN de la Figura 11.68 muestra la presencia de señales de protones $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ y CH_3- centrados a 4,04; 3,58 y 1,18 ppm, respectivamente, que se desplazan a campos bajos, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente, L2, 3,79; 3,35 y 1,07 ppm.¹³ Además las señales de protón correspondientes al grupo Cyp (ciclopentil) aparecen desplazadas a campos altos, respecto al compuesto de partida $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ (ver Figura 11.62).

Adicionalmente el espectro de ^{31}P del compuesto en estudio muestra la señal de ^{31}P desplazada a campos bajos con respecto al doble doblete del compuesto de partida $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$, este espectro se muestra en la Figura 11.69.

¹³ Los valores de desplazamiento químico han sido corregidos a 7,27 ppm (con respecto al valor de δ del protón de referencia del solvente usado, CDCl_3)

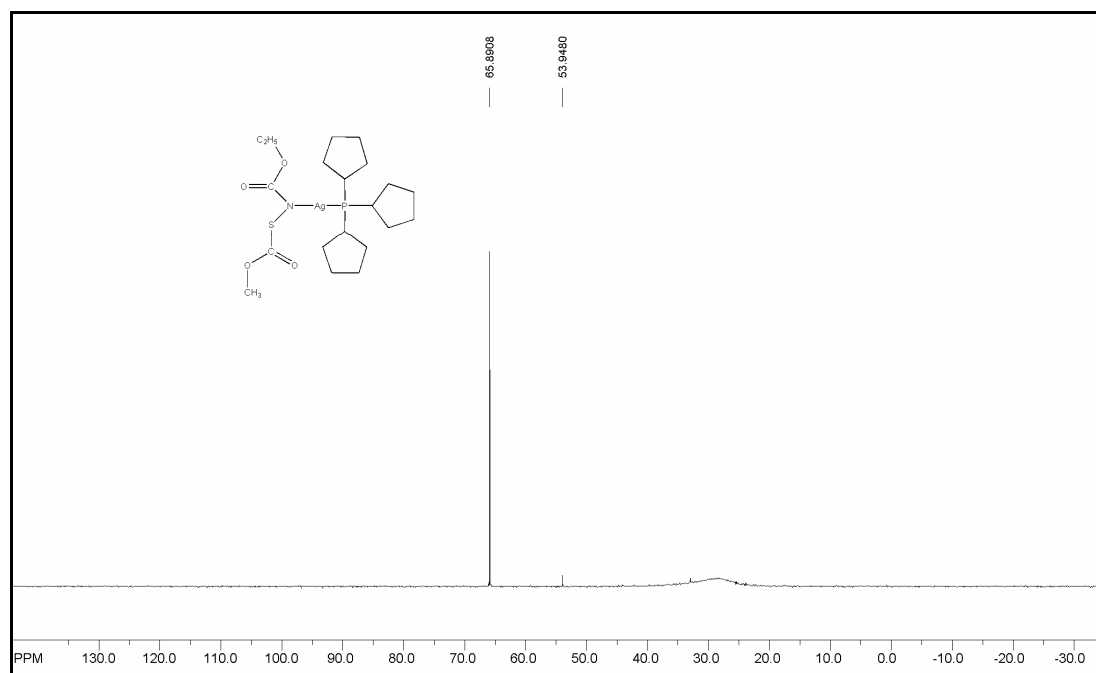


Figura 11.69 Espectro de ^{31}P RMN del complejo $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{PCyp}_3)]$

La señal de ^{31}P RMN a 65,89 arriba mostrada puede asignarse tentativamente al complejo buscado $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$, esta observación sugiere que se ha producido la incorporación de una molécula de ligando L2 de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.64.

Asimismo el análisis por IR del complejo propuesto $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ se muestra en la Figura 11.70, la asignación de las bandas principales fueron realizadas en base a comparaciones con espectros IR del ligando L2 y del $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp}_3)]$.

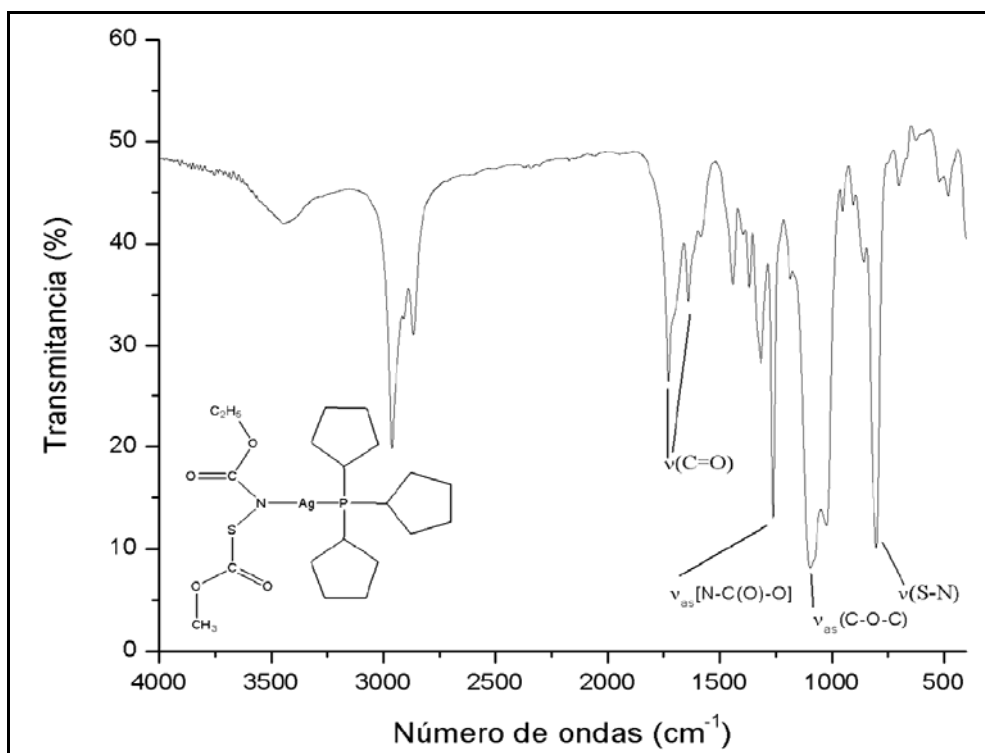


Figura 11.70 Espectro IR del complejo $[Ag(L2)(P(Cyp)_3)]$

En la zona de estiramiento carbonílico de la Figura 11.70 se observan mayoritariamente dos bandas intensas a 1729 y 1640 cm^{-1} , que se desplazan a frecuencias mayores respecto al ligando libre L2, 1701 y 1620 cm^{-1} , evidenciando la perturbación de la señal debido a la formación del complejo que al parecer incorporó una molécula de ligando,^[57] de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.64. Asimismo, se observan bandas características del ligando L2, especialmente el modo de estiramiento $\nu(S-N)$, pudiendo también identificarse algunas absorciones debidas al grupo Cyp en la región entre $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

11.3.4 Síntesis preliminares de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)

A continuación, se presentan los resultados preliminares obtenidos en las reacciones de formación de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II) con el ligando $CH_3OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH_3)_3$ (nombrado como ligando L4), los cuales ofrecen un abanico de posibilidades en esta temática.

11.3.4.1 Síntesis de complejos de Pt(II)

La síntesis del complejo de Pt(II) fue llevada a cabo siguiendo el criterio usado previamente para la formación de complejos de las secciones anteriores, es

decir se puso a reaccionar el ligando en forma de sal (L4) con el haluro de metal. Para el caso específico de obtener el complejo de Pt(II) se usó el aducto Pt(COD)Cl₂ en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal (0,32 mmol/0,16 mmol). El esquema de esta reacción para la obtención del complejo de Pt(II) se muestra en la Figura 11.71.

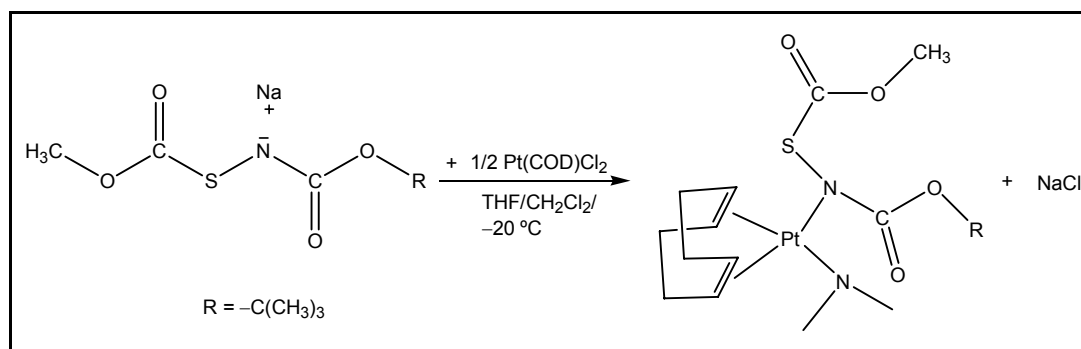


Figura 11.71 Ruta sintética para la obtención del complejo de Pt(II) con el ligando L4

La técnica empleada para la formación de este complejo fue similar a la realizada para la obtención del complejo de Pd(II). Se obtuvo de esta manera un compuesto sólido de color amarillo.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por ¹H RMN, cuyo espectro se muestra en la Figura 11.72.

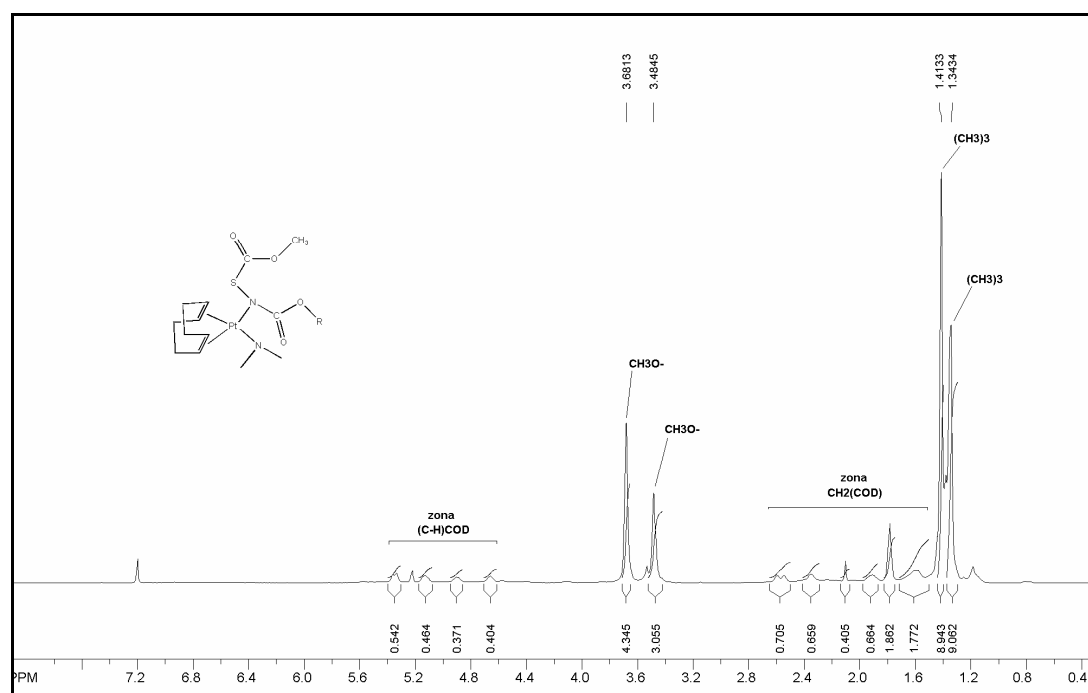


Figura 11.72 Espectro de ¹H RMN del complejo de Pt(II) con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal

De acuerdo con el espectro de ^1H RMN del compuesto se observan dos señales en la zona del grupo CH_3O - claramente desplazadas en comparación con el espectro del ligando libre, observándose también dos señales mayoritarias en la zona de campo bajo para los protones del grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Además se puede observar las señales correspondientes a los protones del grupo COD muy similares a los obtenidos para los complejos de Pd(II) con este mismo ligando. Estas primeras observaciones nos permiten afirmar que se formó el complejo de Pt(II) esperado $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{L4})_2]$ en relación 2:1 ligando:metal. Sin embargo, otros análisis deben ser realizados para confirmar la estructura del complejo formado.

Adicionalmente se puede cambiar el entorno del metal haciendo reacciones en relación 1:1 ligando:metal.

11.3.4.2 Síntesis de complejos de Ni(II)

Para la formación del complejo de Ni(II) se usó el aducto $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ para hacer de este modo posible el seguimiento de la reacción por espectroscopia de ^{31}P RMN.

Para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4 se usó una relación estequiométrica ligando:metal 2:1. El esquema de esta reacción para la obtención del complejo de Ni(II) se muestra en la Figura 11.73.

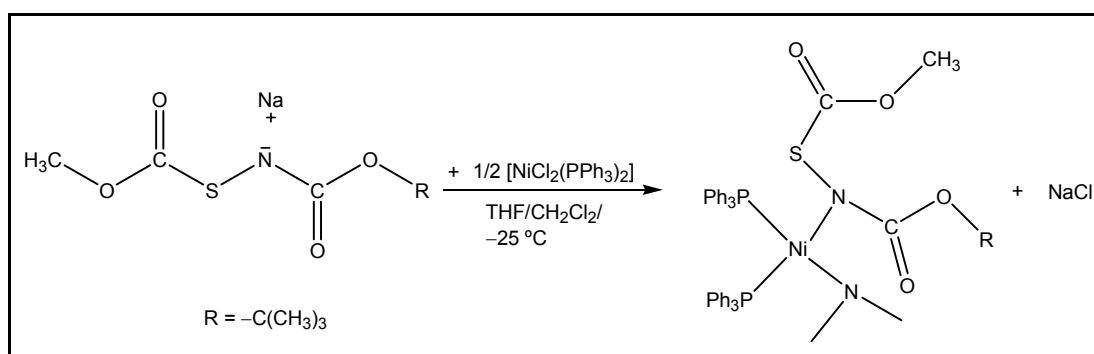


Figura 11.73 Ruta sintética para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4

Sobre 0,44 mmol del ligando L4 disuelto en THF se fue añadiendo lentamente 0,22 mmol del metal $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ disuelto en CH_2Cl_2 , con agitación y en frío a $-25\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose en estas condiciones por 3 horas. Después se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente a sequedad en vacío.

El compuesto sólido así obtenido es de color verde, el cual fue caracterizado por espectroscopia de ^{31}P RMN. Este espectro (Figura 11.74) muestra una nueva señal de ^{31}P a 42,77 ppm que puede ser asignado al complejo de Ni(II). La señal de ^{31}P del aducto de Ni(II) de partida a 29,13 ppm no es observado (ver el espectro de ^{31}P RMN del aducto de partida $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en Apéndice V, sección 15.5.2.2). En esta última la señal observada a -5,64 ppm corresponde a la PPh_3 libre.

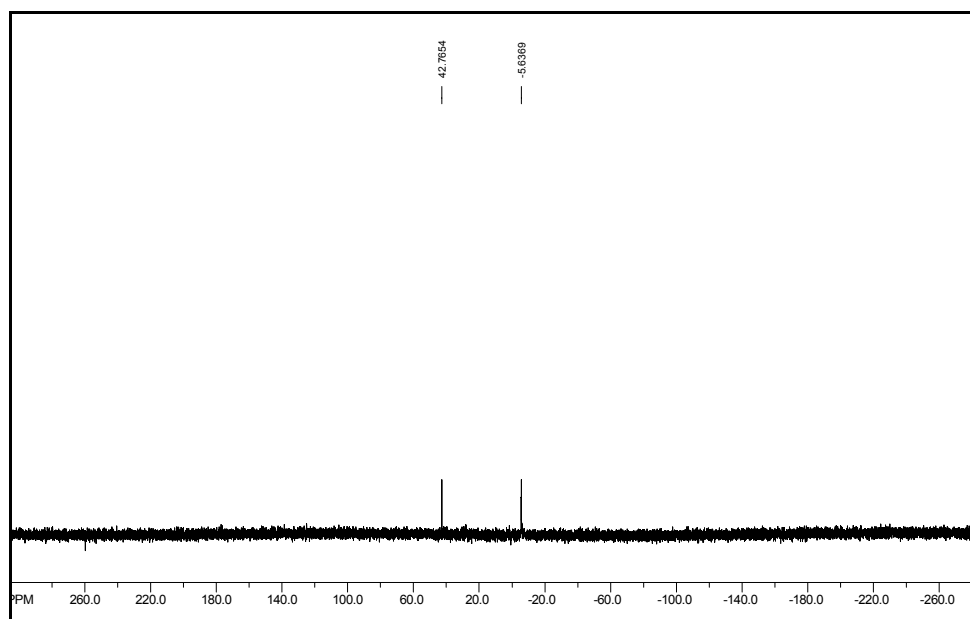


Figura 11.74 Espectro de ^{31}P RMN del compuesto obtenido de la reacción del $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ con el ligando L4

También fue posible obtener el espectro IR del compuesto sólido obtenido, que se muestra en la Figura 11.75. Se observan cuatro bandas en la zona del grupo C=O a 1786, 1730, 1698 y 1643 cm^{-1} . Además podemos observar la presencia de absorciones características del grupo PPh_3 en la zona entre 1448-1376 cm^{-1} y hacia frecuencias bajas a 748, 716 y 694 cm^{-1} , como fue mencionado previamente en la sección 11.3.2 de este trabajo.^[54]

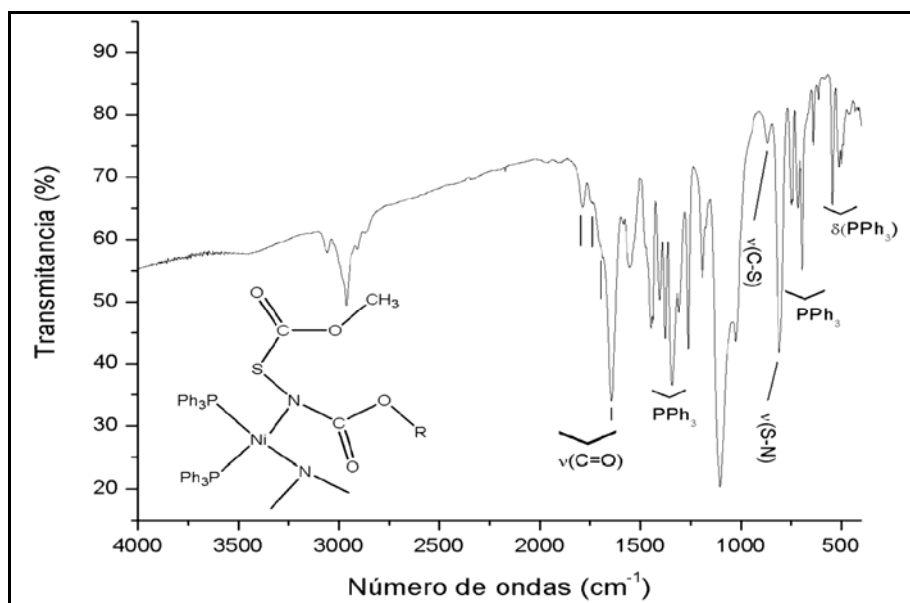


Figura 11.75 Espectro IR del posible complejo de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{L}4)_2(\text{PPh}_3)_2]$

Debido a que el aducto de Ni(II) usado, el $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, va descomponiendo durante la reacción, liberándose en este caso PPh_3 y generando de este modo un subproducto el cuál impurifica el complejo de Ni(II) obtenido, se pensó en usar otro aducto de Ni(II).

Se puso a reaccionar el aducto $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (DME = dimetoxietileno) con el ligando L4 en condiciones similares a la descrita en párrafos precedentes para la reacción con el $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y la misma relación estequiométrica 2:1 ligando:metal. El esquema de esta reacción se muestra en la Figura 11.76. Se obtuvo un producto sólido de color verde claro, el cual pudo ser caracterizado por espectroscopia IR.

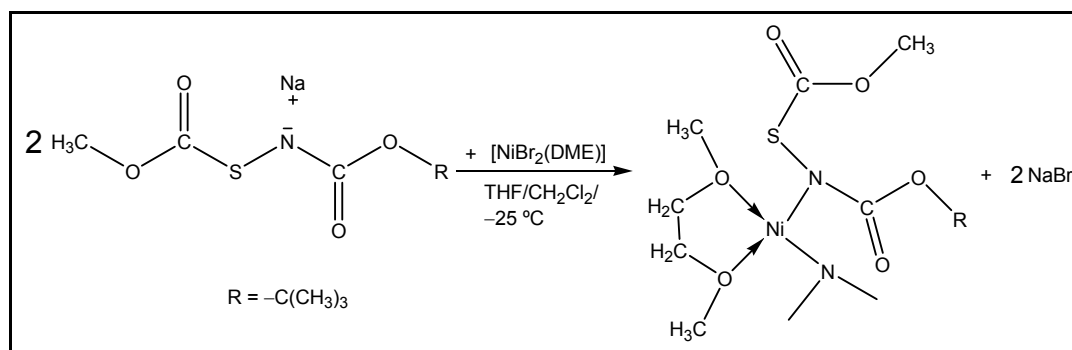


Figura 11.76 Ruta sintética para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4, partiendo del aducto $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$

El espectro IR del complejo de Ni(II) con el ligando L4 obtenido se muestra en la Figura 11.77. En este espectro se pueden observar más claramente las 4

bandas en la región de estiramiento carbonílico $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1784, 1725, 1695 y 1646 cm^{-1} , que podemos asignar a los grupos $\text{C}=\text{O}$ del resto L4 en el complejo $[\text{Ni}(\text{L4})_2\text{DME}]$. Estos valores para las absorciones en IR de los grupos $\text{C}=\text{O}$ son muy similares a los previamente encontrados para el complejo $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

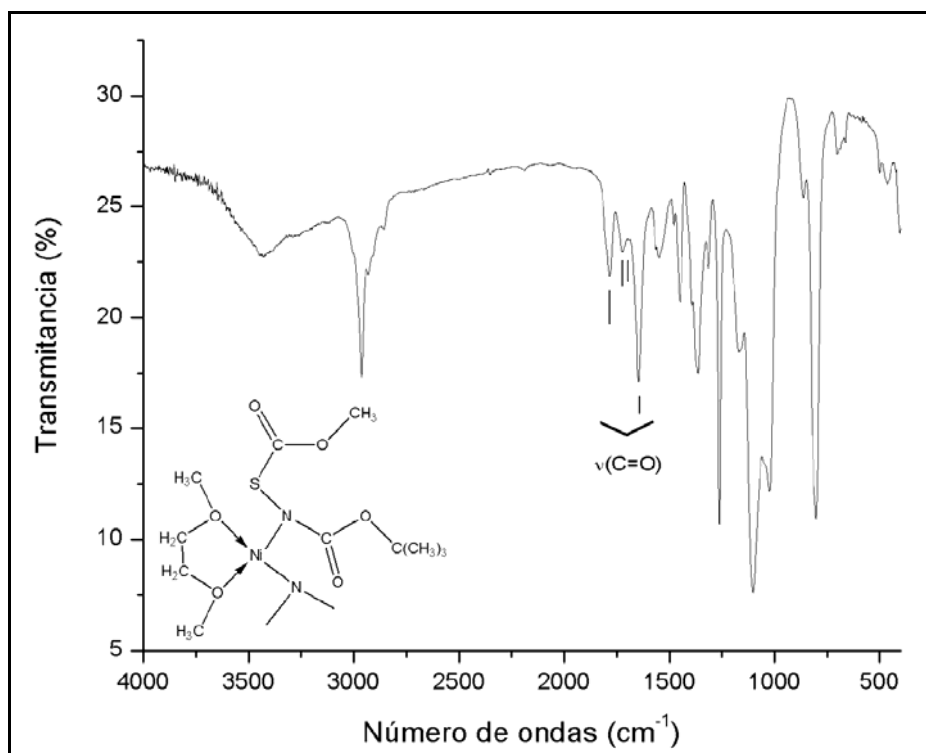


Figura 11.77 Espectro IR del posible complejo de Ni(II) formado $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{DME})]$

Apartir de estos resultados podemos afirmar tentativamente que se formó el complejo de Ni(II) con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal, el $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_2]$ y el $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{DME})]$. No obstante se deben obtener estos complejos puros y realizar una completa caracterización de los mismos.

11.3.4.3 Síntesis de complejos de Mg(II)

Los primeros intentos de formar complejos de Mg(II) fueron realizados haciendo reaccionar directamente MgCl_2 y el ligando L4. La técnica empleada para esta reacción fue la siguiente:

- Sobre una suspensión del ligando en THF mantenida en una bañó a 0 °C y con agitación se fue añadiendo gota a gota una solución de MgCl_2 disuelto en THF caliente. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 0° por 1 hora, se observó la presencia de un sólido muy fino suspendido en la disolución.

- Se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío, cuando el volumen de la solución alcanzó los 5 ml se observó la aparición de un precipitado blanco. A esta muestra concentrada se añadió hexano y precipitó algo más de sólido blanco, esta mezcla fue filtrada y la evaporación a sequedad de la mezcla de disolventes (THF/hexano) resultó en un producto sólido blanco.

El esquema de la reacción previamente descrita se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, para la cual se usó una relación 2:1 ligando:metal.

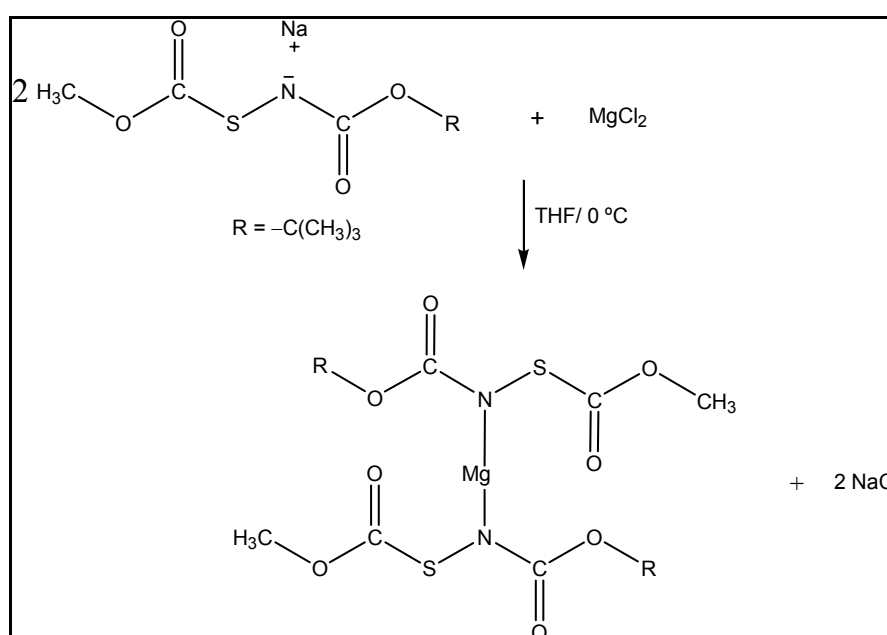


Figura 11.78 Ruta sintética para la obtención del complejo de Mg(II) con el ligando L4

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por espectroscopia de ^1H RMN y de IR.

El espectro de ^1H del producto de esta reacción se muestra en la Figura 11.79, donde se observan señales un poco ensanchadas en la zona del grupo metoxi, $\text{CH}_3\text{O}-$ y en la zona del grupo ter-butoxi $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ a 3,72 y 1,45 ppm, las cuales pueden ser atribuibles a los grupos antes mencionados en el complejo de Mg(II) formado, $[\text{Mg}(\text{L4})_2]$.

La caracterización espectroscópica por IR del compuesto obtenido resultó en el espectro mostrado en la Figura 11.80, en este espectro se pueden observar 4

señales en la región del grupo C=O a 1798, 1756, 1721 y 1648 cm^{-1} , que pueden asignarse tentativamente a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ en el complejo de Mg(II) formado.

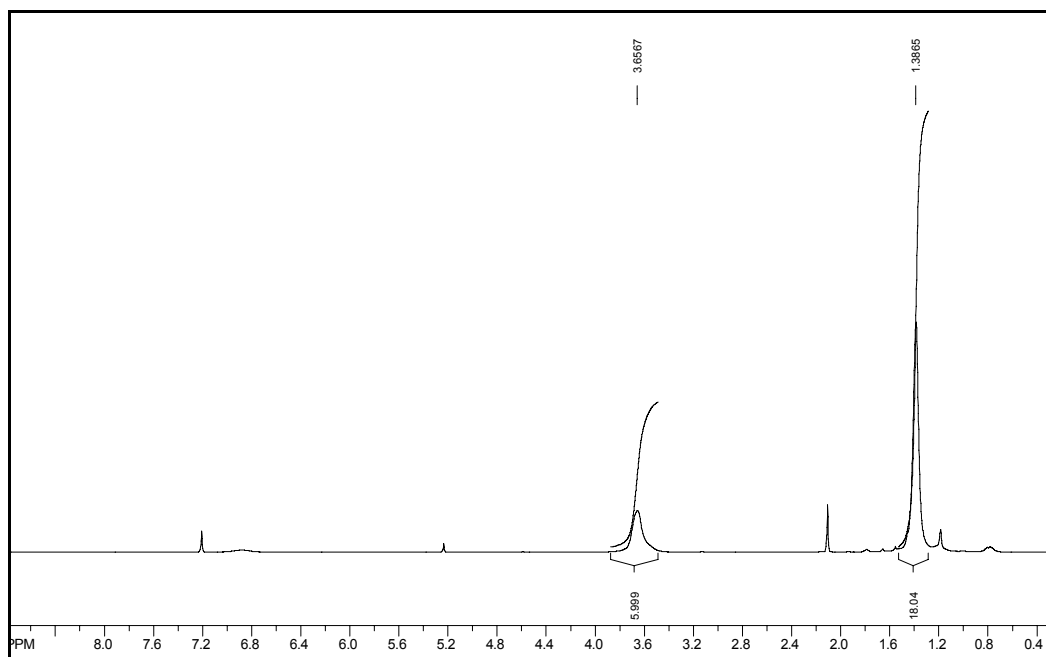


Figura 11.79 Espectro de ^1H RMN del compuesto obtenido por reacción de MgCl_2 con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal

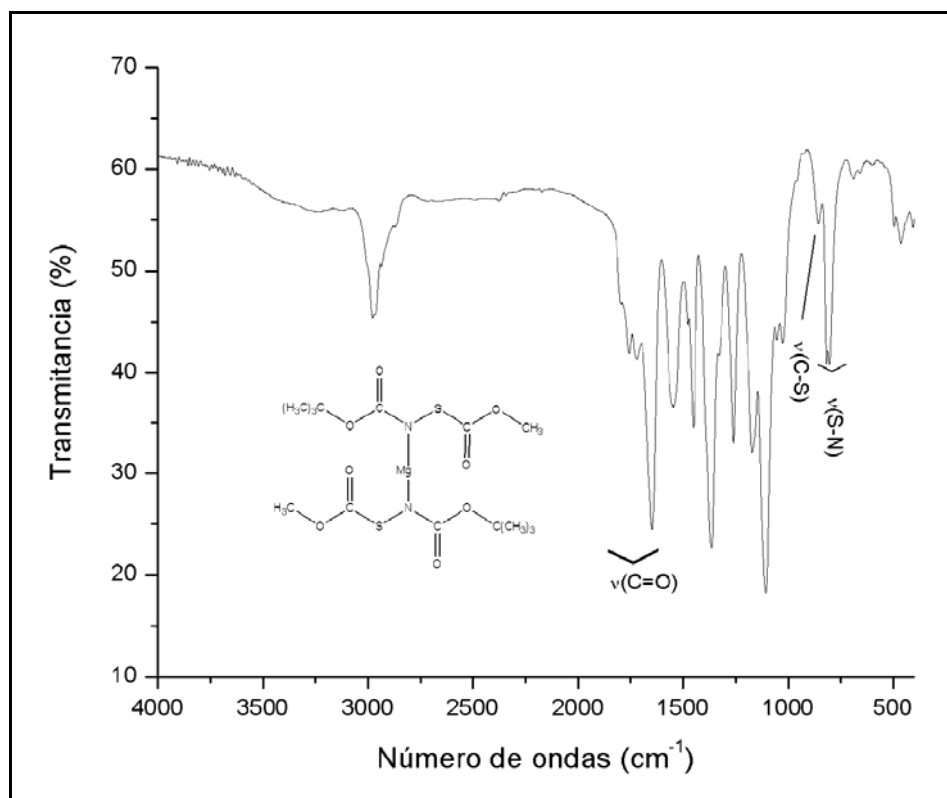


Figura 11.80 Espectro IR del posible complejo de Mg(II) formado $[\text{Mg}(\text{L4})_2]$

Del análisis de los espectros arriba mostrados podemos afirmar tentativamente que se obtuvo el complejo de Mg(II) con el ligando L4 buscado en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal. Con todo, una caracterización completa de este complejo deberá ser realizada.

11.4 REFERENCIAS

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [2] H. Arslan, U. Flörke, N. Külcu, *Spectrochim. Acta* **2007**, 67A, 936-943.
- [3] M. Conrad, R. Lantsch, V. C. Desai, S. V. Kulkarni, United States, **1999**.
- [4] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9074-9080.
- [5] B. Rousseau, C. Van Alsenoy, R. Keuleers, H. O. Desseyn, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6540-6548.
- [6] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.
- [7] K. Gholivand, C. O. Della Védova, M. F. Erben, F. Mojahed, A. M. Alizadehgan, *J. Mol. Struct.* **2007**, 840, 66-70.
- [8] H. J. Emelús, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272 –1275.
- [9] J. E. Stewart, *J. Phys. Chem.* **1957**, 26, 248.
- [10] J. T. Edsall, H. Scheinberg, **1940**, 8, 520.
- [11] J. W. Otvos, J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 632.
- [12] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, **1997**.
- [13] M. Spoliti, G. Perrone, L. Bencivenni, A. Pieretti, A. Grandi, F. Ramondo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 756, 113.
- [14] J. C. Dobrowolski, R. Kolos, A. J. Sadlej, A. P. Mazurek, *Vib. Spectrosc.* **2002**, 29, 261.
- [15] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2008**, *In press*.
- [16] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [17] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1064-1071.
- [18] S. V. Kulkarni, Bayer, United States, **2000**.
- [19] S. Faizi, B. S. Siddiqui, R. Saleem, S. Siddiqui, K. Aftab, A.-u.-H. Gilani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3237 - 3241.

- [20] S. Faizi, B. S. Siddiqui, R. Saleem, S. Siddiqui, K. Aftab, A.-U.-H. Gilani, *Phytochem.* **1995**, *38*, 957-963.
- [21] J. Goerdeler, A. Schulze, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1252 - 1255.
- [22] M. Remko, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *418*, 179-187.
- [23] D. Kaur, P. Sharma, P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *757*, 149-153.
- [24] N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5435-5439.
- [25] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [26] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3593-3597.
- [27] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [28] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [29] P. P. Tadbuppa, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o1779-o1780.
- [30] C. G. Overberger, H. A. Friedman, *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 3625-3634.
- [31] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5225-o5227.
- [32] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5228-o5229.
- [33] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o4819-o4820.
- [34] A. Saeed, U. Floerke, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o2924-o2925.
- [35] A. Saeed, U. Floerke, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5036-o5037.
- [36] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [37] S. Stockmann, J. Bruce, J. Miller, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2008**, *C64*, o166-o170.
- [38] A. D. Morales, H. Novoa de Armas, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, H. Márquez, R. Pomés Hernández, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 503-504.
- [39] J. C. Bruce, N. Revaprasadu, K. R. Koch, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1647-1653.
- [40] G. Blewett, C. Esterhuysen, M. W. Bredenkamp, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, o862-o864.
- [41] A. D. Morales, H. Novoa de Armas, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, H. Márquez, R. Pomés Hernández, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1042-1043.

- [42] G. Blewett, M. W. Bredenkamp, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2005**, C61, o469-o472.
- [43] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-19.
- [44] J. C. Bruce, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2008**, C64, m1-m4.
- [45] A. Furlani, V. Scarcia, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 67, L41-L45.
- [46] R. M. Pontes, E. A. Basso, F. P. dos Santos, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1901-1911.
- [47] R. G. Jones, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 835-890.
- [48] J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink, B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1367-1378.
- [49] A. K. Mishra, N. K. Kaushik, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 1239-1246.
- [50] A. Castiñeiras, E. Bermejo, D. X. West, A. K. El-Sawaf, J. K. Swearingen, *Polyhedron* **1998**, 17, 2751.
- [51] G. Davidson, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Vol. 33*, The Royal Society of Chemistry, UK, **2000**.
- [52] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, M. M. Alvarez-Falcón, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 40-45.
- [53] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5735-5739.
- [54] R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355-359.
- [55] M. Preisenberger, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1645-1650.
- [56] R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6241-6244.
- [57] S. Gómez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4511-4520.

CAPÍTULO 12

“CONCLUSIONES”

Teniendo en cuenta los objetivos planteados y una vez expuesta la discusión de los resultados de esta segunda parte del trabajo, a continuación se realizará un breve junto con las conclusiones a las cuales se han arribado para esta parte de la Tesis Doctoral. Conviene dividir este acápite en tres partes, debido al amplio conjunto de resultados, especialmente en la obtención de derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$.

12.1 FORMACIÓN DE LIGANDOS

12.1.1 Síntesis química de ligandos

Se han sintetizado y caracterizado once ligandos, tres pertenecientes a la familia de las ureas, tres a la familia de los carbamatos, dos a los tiocarbamatos de S-alquilo y por último tres a la familia de tiocarbamatos de O-alquilo. Solamente tres de estas especies habían sido sintetizadas con anterioridad y descritas en algunas de sus propiedades en la bibliografía ($[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ ^[1] y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OR}$ ^[2, 3] / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$). Los restantes compuestos nóveles sintetizados en este trabajo son:

- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ / $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_2\text{H}_5$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ / $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

La *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ se obtuvo por reacción directa del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con H_2O . En tanto que los restantes compuestos derivados de urea asimétricos, la *N-ter*-Butil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea y la *N,N*-di-*ter*-etil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea han sido obtenidos por reacción de adición entre el isocianato de metoxicarbonilsulfenilo y las aminas respectivas, *ter*-butil amina y *di*-etil amina. El proceso de obtención más eficiente de estos últimos ligandos implica la unión de los reactivos correspondientes a temperaturas bajas

(entre -70 y -20° C) con agitación y sin uso de solventes. Los rendimientos de estas reacciones fueron superiores al 85% en base al $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ de partida.

Los carbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) han sido obtenidos por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con los respectivos alcoholes. El proceso de obtención más eficiente de estos ligandos implica la unión de los reactivos correspondientes a temperatura baja (-30° C) con agitación y sin uso de solventes, presentando estas síntesis rendimientos superiores al 95%. Los compuestos obtenidos de estas reacciones con metanol y etanol son líquidos, mientras que cuando $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ el compuesto es sólido a temperatura ambiente.

Los tiocarbamatos de S-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ / $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$) se obtienen por reacción directa del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con los respectivos etano y n-butano tioles. El proceso optimizado consiste en hacer reaccionar el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con los respectivos tioles a -60° C, con agitación y sin el uso de solventes. Se obtuvieron así rendimientos de reacción superiores al 90%.

Por último los tiocarbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) se obtienen por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ con los respectivos alcoholes a temperaturas entre -20° C y temperatura ambiente, con agitación. Los rendimientos de estas reacciones fueron superiores al 85%, obteniéndose compuestos sólidos ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$), mientras que el derivado con $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ es líquido a temperatura ambiente.

En todos los casos fue posible aislar y purificar los productos de reacción utilizando técnicas típicas del trabajo en laboratorio. En general se utilizaron procesos de extracción con solventes orgánicos para aislar el compuesto de interés y dependiendo del estado de agregación de las especies se procedió a purificarlo por sucesivas recristalizaciones (para el caso de compuestos sólidos) o bien utilizando cromatografía en columna de sílica gel (compuestos líquidos). Es de destacar la alta pureza de muestra alcanzada en estos procedimientos.

12.1.2 Caracterización de ligandos

Todos los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ han sido caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas; espectrometría de

masas GC-MS, espectroscopias IR, Raman, ^1H y ^{13}C RMN y espectroscopia bidimensional correlacionada H, C (HSQC) y por difracción de rayos X, que nos permitieron conocer su composición y disponer de la máxima información estructural. Las conclusiones a las cuales se arribaron en esta temática son:

- a) Los espectros de masas en la mayoría de los casos mostraron los picos moleculares (M^+) como señales poco intensas. Siendo común en todos los compuestos formados la ruptura con la relación $m/z = 59$ asignada al fragmento iónico $\text{CH}_3\text{OC(O)}^+$. Así, los derivados ureato con el resto central $-\text{N(H)C(O)N(H)}-$ poseen como fragmento molecular más abundante un pico con una relación $m/z = 107$, asignado al fragmento $\text{CH}_3\text{OC(O)SNH}_2^+$ formado por reordenamiento de hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno y posterior ruptura alfa. Los derivados carbamato, tiocarbamato de S-alquilo y tiocarbamato de O-alquilo poseen la propiedad común de que la ruptura de sus fragmentos presentan el ión padre del resto O-alquilo o S-alquilo que contienen estos grupos. Así los derivados O-metilo presenta como ión padre la señal a $m/z = 15$ asignado al CH_3^+ , los derivados O-etilo y S-etilo a $m/z = 29$ asignado al C_2H_5^+ y el derivado O-*t*-butilo un $m/z = 57$ asignado al $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$.
- b) Los espectros IR y Raman entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de todos los compuestos sintetizados son muy similares entre ellos. Las bandas más significativas y características de este tipo de compuestos son las atribuibles a los modos de estiramiento ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=S})$) que caracterizan a los diferentes tipos de compuestos estudiados como derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos.
- c) Los espectros de ^1H RMN han sido decisivos para una caracterización completa de los compuestos obtenidos. Son de destacar en los espectros de ^1H las señales singlete correspondientes a los grupos N-H y $\text{CH}_3\text{O-}$ comunes para todos los ligandos estudiados. Así para los derivados ureásicos estas señales aparecen como singletes poco intensas y ensanchadas entre 8,10-5,40 ppm para el N-H y entre 3,89-3,85 ppm para los protones del $\text{CH}_3\text{O-}$ que aparecen como señales intensas. Para los derivados carbamato estas mismas señales aparecen entre 6,5-5,5 ppm y entre 4,0-3,7 ppm, respectivamente. En tanto que para los derivados tiocarbamato de S-alquilo las señales de ^1H de los grupos N-H y $\text{CH}_3\text{O-}$ están respectivamente entre 5,59-5,48 ppm y 3,90-3,89 ppm. Por último para

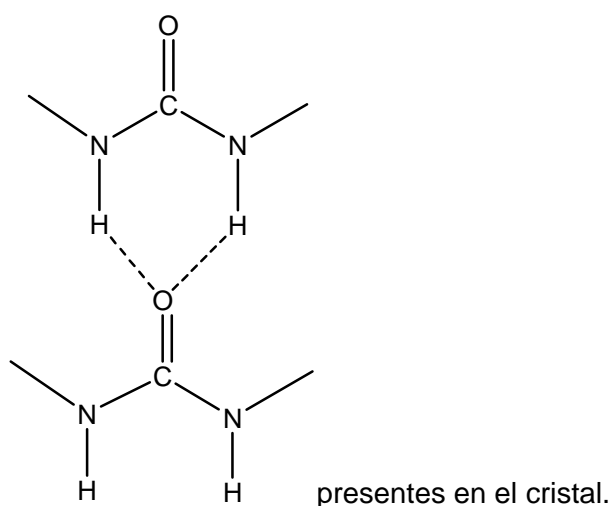
los derivados tiocarbamato de O-alquilo entre 8,40-8,26 ppm y 3,79-3,77 ppm, respectivamente.

- d) Los espectros de ^{13}C RMN son fundamentales en la caracterización de los compuestos estudiados, debido a que en la zona de campo bajo aparecen las señales de los carbonos de los grupos $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}=\text{O}$ característicos de los diferentes tipos de derivados obtenidos. Adicionalmente en la zona de campo medio se observaron los desplazamientos químicos de los átomos de carbono de los grupos $\text{C}\text{H}_3\text{O}-$ y $-\text{O}\text{C}\text{H}_2-$ y en la zona de campo alto los carbonos alquílicos correspondientes a los restos $-\text{OR}$, $-\text{SR}$ y $-\text{NR}^1\text{R}^2$.
- e) Ha sido posible obtener cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X en monocristal de cuatro de los compuestos sintetizados. Dos estructuras cristalinas pertenecen a derivados ureatos, $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, cuya característica principal es la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Este tipo de interacciones parece tener gran influencia en la estructura molecular de este tipo de compuestos,^[4, 5] haciendo que estos sistemas tengan una simetría local plana alrededor de los restos centrales $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{S}-$ y $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}-$ de ambas moléculas, respectivamente. La estructura cristalina de un derivado carbamato, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, muestra la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares en cadena $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,847 \text{ \AA}$] responsable de que el resto central de la molécula $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ adopte una simetría local plana. Por último la estructura cristalina del derivado tiocarbamato de O-alquilo, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$, cuya estructura molecular está formada por unidades diméricas planas centrosimétricas relacionadas por un centro de inversión, que favorece la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en anillo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}$ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}) = 3,387 \text{ \AA}$].

Los compuestos sintetizados se caracterizan por la presencia en su estructura cristalina de puentes de hidrógeno intermoleculares. Los derivados ureatos y carbamatos poseen en su estructura al menos una unidad amídica $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ y tienden a comportarse como amidas, formando puentes de hidrógeno en cadena.^[6] Mientras que los derivados tiocarbamato al presentar en su estructura una unidad tioamídica $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ forma puentes de hidrógeno en anillo. Fenómeno que fue observado en amidas, tioamidas y selenoamidas con unidades amídicas y

tiomidicas que frecuentemente forman puentes de hidrógeno en cadena o en anillo a través de la cooperación π .^[6, 7]

Según resultados obtenidos por difracción de rayos X para los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, la conformación adoptada alrededor del grupo central $-\text{C(O)SN(H)C(O)X}-$ ($X = \text{O}, \text{N}$) es *syn-gauche-syn* (no planar) con respecto a los enlaces simples C–S, S–N y N–C. Esta misma conformación es la predicha por cálculos teóricos (B3LYP/6-311++G**) para los derivados carbamato. Sin embargo para los derivados ureato, la conformación más estable encontrada teóricamente difiere de la observada experimentalmente. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases parece estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares tipo:



La conformación adoptada por los tiocarbamatos de O-alkilo alrededor del grupo central $-\text{OC(S)N(H)C(O)}-$ es *syn-anti-syn* (planar) con respecto a los enlaces simples O–C, C–N y N–C, coincidiendo los resultado teóricos con una conformación planar de este tipo de compuestos.

12.2 REACTIVIDAD DE DERIVADOS UREATOS, CARBAMATOS Y TIOCARBAMATOS DE S-ALQUILO

A partir de las numerosas experiencias de síntesis llevadas a cabo utilizando los ligandos antes mencionados y una amplia variedad de metales de transición, podemos concluir lo siguiente:

- Los compuestos derivados carbamato y tiocarbamato de S-alkilo no resultaron ser ligandos quelato en las condiciones experimentales y con los

metales que se estudiaron en este trabajo. Impedimentos tanto estéricos como electrónicos pueden ser responsables de esta escasa reactividad. Teóricamente se encontró también que los derivados carbamato y tiocarbamato de S-alquilo están presentes en dos conformaciones mayoritarias, coincidiendo la conformación más estable con los resultados experimentales en fase sólida. Según el modelo de orbitales moleculares, la posición de los orbitales tipo pares libres de electrones se encuentran en posiciones casi perpendiculares, de modo tal que no permiten un solapamiento máximo para la formación de los enlaces coordinado-dativos hacia los centros metálicos.

- b) Fue posible la obtención de las sales de sodio de los derivados carbamato por reacción de estos con NaH. No fue posible empero la obtención de las respectivas sales de los derivados tiocarbamato de S-alquilo. Una explicación plausible de esta mayor estabilidad puede deberse a la mayor resonancia en este sistema comparado con el sistema carbamato, que hace al enlace del protón amídico más fuerte, debido a su carácter de casi doble enlace.^[8] La reacción de estos compuestos con t-butil litio resultaron en la descomposición de los compuestos. Adicionalmente, la reacción de la *N-t*-butil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea con NaH resultó en compuestos no identificados.

12.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE Pd(II), Au(I) Y Ag(I)

La reacción de los ligandos L2 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) y L4 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$) con Pd(II) [$\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$] en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal resultaron en compuestos sólidos de color naranja muy pálido. La caracterización por ^1H RMN ofrece indicios de formación de los complejos de Pd(II) con adición de dos moléculas de los ligandos correspondientes al centro metálico. Sin embargo los complejos obtenidos son muy inestables y no permiten una mejor caracterización del producto obtenido.

Idéntica reacción, ahora variando la relación ligando:metal a una 1:1, produjo compuestos de color naranja pálido que mostraron ser más estables que sus pares obtenidos en relación 2:1 ligando:metal, pudiendo ser caracterizados por métodos espectroscópicos. Fue posible la identificación de los complejos [$\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}$] y [$\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}4)\text{Cl}$] en los cuales el ligando se une al Pd(II) a través del átomo de nitrógeno, como lo evidenciaron los respectivos análisis. Así:

- Los espectros de masas de los compuestos obtenidos muestran rupturas lógicas, en las cuales pudieron ser asignados diferentes fragmentos iónicos a los complejos propuestos [Pd(COD)(L2)Cl] y [Pd(COD)(L4)Cl].
- Los espectros IR entre 4000-400 cm^{-1} presentan notables cambios respecto a los correspondientes ligandos libres. La banda más significativa es la atribuible a la vibración $\nu(\text{M-N})$ ubicada a 447 cm^{-1} para el complejo [Pd(COD)(L2)Cl] y 467 cm^{-1} para el complejo [Pd(COD)(L4)Cl]. Igualmente en estos espectros se observaron nuevas absorciones debidas al grupo COD y el desplazamiento a frecuencias mayores de grupos característicos de los restos L2 y L4, como lo son los modos de estiramiento $\nu(\text{C=O})$ en los respectivos complejos.
- El análisis de los espectros de ^1H RMN de los productos obtenidos en relación estequiométrica 1:1, sugieren la formación de los complejos [Pd(COD)(L2)Cl] y [Pd(COD)(L4)Cl]. Las señales de los protones C-H (COD) en los complejos de Pd(II) propuestos no son equivalentes, observándose la presencia de 4 señales desplazadas a campos altos en relación al Pd(COD)Cl₂. Similar comportamiento fue observado para los protones etilénicos del grupo COD en los complejos propuestos, debido a que la conformación bote del grupo COD en el Pd(COD)Cl₂ cambia a bote distorsionado al reemplazar un átomo de cloro por una molécula de ligando en los complejos de Pd(II).^[9] Igualmente, desplazadas ligeramente a campos altos se observaron las señales de los protones correspondientes a los restos L2 y L4 en los complejos propuestos.
- Los espectros de ^{13}C RMN para los complejos propuestos nos confirman la identidad que los complejos de Pd(II) obtenidos son 1:1 ligando:metal.

La reacción de las sales de los ligandos carbamato de O-alquilo N-metoxicarbonilo, L2 y L4 con el cloruro de Au(I) trifenilfosfina en relación estequiométrica 1:1 dió lugar a la formación de compuestos sólidos de color blanco, cuya caracterización por métodos espectroscópicos permiten afirmar que se formaron los complejos [Au(L2)(PPh₃)] y [Au(L4)(PPh₃)]. Así:

- El espectro de masas obtenido para uno de ellos muestra rupturas lógicas, en las cuales pudieron ser asignadas a diferentes fragmentos característicos del compuesto en cuestión.
- Los espectros IR entre 4000-400 cm^{-1} presentan notables cambios respecto a los correspondientes ligandos libres, especialmente en la zona característica

de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$. Para el complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ las bandas de los grupos éster a 1751 y 1667 cm^{-1} , asignados a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ son desplazados a frecuencias mayores respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1698 y 1609 cm^{-1} , respectivamente. Además se observaron nuevas bandas intensas en la región entre 1102 - 1081 cm^{-1} y 547 - 510 cm^{-1} asignadas a la presencia del grupo PPh_3 en los complejos de Au(I) obtenidos.

- Los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{31}P RMN han sido decisivos para el estudio de la coordinación de los ligandos al centro metálico. Debido a su simplicidad los espectros de ^{31}P RMN son los que proporcionaron mayor información referente a la formación de los complejos de Au(I) propuestos. La señal de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ a $31,83 \text{ ppm}$, se desplaza a campo alto ($-1,33 \text{ ppm}$), respecto a la misma señal en el compuesto de partida $[\text{AuClPPh}_3]$, $33,16 \text{ ppm}$. Y la señal de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ a $32,03 \text{ ppm}$, se desplaza a campo alto ($-1,13 \text{ ppm}$), respecto a la misma señal en el complejo de partida. Verificándose también estas observaciones en los respectivos espectros ^1H y ^{13}C -RMN, para los cuales las señales en los complejos se encuentran desplazados respecto a las señales de los ligandos libres.

La reacción de los ligandos L2 y L4 con el aducto de Ag(I) $[\text{AgCl}(\text{P}(\text{Cyp})_3)]$ en relación estequiométrica 4:1 ligando:metal produjo un compuesto sólido blanco cuyo análisis por espectroscopias IR y ^1H y ^{31}P RMN sugieren la formación de complejos lineales de Ag(I) en los cuales se añaden una molécula de los respectivos ligandos L2 y L4.

Así se observó una señal mayoritaria de ^{31}P asignada al complejo propuesto $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp})_3)]$ a $66,04 \text{ ppm}$, que se desplaza a campo bajo ($+29,22 \text{ ppm}$) respecto a la señal doblete de dobletes centrada a $36,82 \text{ ppm}$ del $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$. Y la señal de ^{31}P asignada al complejo $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp})_3)]$ a $65,89 \text{ ppm}$, desplazada también a campo bajo ($+29,07 \text{ ppm}$). Confirma también la adición de una molécula del ligando L2 al centro metálico el respectivo espectro de ^1H RMN cuya integración de señales de protones correspondientes al resto L2 se condice con la afirmación de una molécula añadida al centro metálico. Adicionalmente el espectro IR de este último complejo propuesto muestra mayoritariamente dos absorciones en la zona del grupo carbonilo, cuyos valores están corridos a frecuencias mayores respecto al del ligando libre.

12.3.1 Síntesis de Complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)

Se sintetizaron complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II) con el ligando L4 en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal en todos los casos. Se obtuvo compuestos sólidos de color amarillo, verde y blanco, respectivamente.

La caracterización preliminar que dio cuenta de la formación de los complejos propuestos [Pt(COD)(L4)₂], [Ni(L4)₂(PPh₃)₂], [Ni(L4)₂(DME)] y [Mg(L4)₂] se la realizó por técnicas espectroscópicas de IR y RMN (¹H y ³¹P).

- Los espectros IR entre 4000-400 cm⁻¹ de los complejos propuestos [Ni(L4)₂(PPh₃)₂], [Ni(L4)₂(DME)] y [Mg(L4)₂] presentan notables cambios respecto al correspondiente ligando libre, especialmente en la zona característica de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$, observándose en esta zona la presencia de 4 bandas que tentativamente confirman la adición de dos moléculas de ligando a los respectivos centros metálicos. Además para el complejo de Ni(II) [Ni(L4)₂(PPh₃)₂] se observaron nuevas bandas intensas en la región entre 1102-1081 cm⁻¹ y 547-510 cm⁻¹ asignadas a la presencia del grupo PPh₃ en este complejo.
- Los espectros de ¹H y ³¹P RMN han sido decisivos para el estudio de la coordinación de los ligandos al centro metálico en los complejos propuestos de Pt(II) y de Ni(II). El análisis de los espectros de ¹H RMN del producto obtenido para la reacción del ligando L4 con el Pt(COD)Cl₂ en relación estequiométrica 2:1 sugiere la formación del complejo [Pt(COD)(L4)₂]. Y el espectro de ³¹P RMN para el compuesto obtenido con el [NiCl₂(PPh₃)₂] muestra claramente la presencia de una nueva señal de ³¹P a 42,77 ppm que puede ser asignado al complejo de Ni(II) propuesto [Ni(L4)₂(PPh₃)₂].

12.4 REFERENCIAS

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [2] H. Arslan, U. Flörke, N. Külcu, *Spectrochim. Acta* **2007**, 67A, 936-943.
- [3] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, Bayer Corporation, United States Patent, **2000**.
- [4] M. Spoliti, G. Perrone, L. Bencivenni, A. Pieretti, A. Grandi, F. Ramondo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 756, 113.

-
- [5] J. C. Dobrowolski, R. Kolos, A. J. Sadlej, A. P. Mazurek, *Vib. Spectrosc.* **2002**, 29, 261.
- [6] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [7] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, **1997**.
- [8] D. Kaur, P. Sharma, P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 757, 149-153.
- [9] F. A. L. Anet, L. Kozerski, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3407-3408.

CAPÍTULO 13**“CONCLUSIONES GENERALES”**

Las conclusiones generales de este trabajo de tesis doctoral se enmarcan dentro de los objetivos planteados para el mismo. Siendo el eje central de las conclusiones, la síntesis y el estudio de nuevos compuestos sulfenilcarbonílicos y su uso potencial como agentes ligantes en química de coordinación. De modo esquemático pueden identificarse los siguientes aspectos más salientes del trabajo:

- Se sintetizaron compuestos de las familias $\text{CH}_3\text{OC(O)SZ}$ ($\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$, $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$) y $\text{CH}_3\text{OC(O)SXY}$ ($\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSC(O)CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SOC(O)CF}_3$) siguiendo métodos reportados en la literatura o modificándolos. La mayor parte de estas especies son nóveles y fueron sintetizadas por primera vez logrando excelentes rendimientos de reacción a partir de condiciones experimentales detalladas cuidadosamente en este trabajo.
- Se determinó la estructura molecular empleando una combinación de técnicas experimentales que permitieron el conocimiento de la estructura molecular en fase sólida a partir de las medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos y para sólidos a temperatura ambiente.
- El estudio estructural se complementó mediante el empleo de métodos *ab initio* y derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (métodos DFT por sus siglas en inglés Density Functional Theory), a través del estudio de la hipersuperficie de energía potencial.
- Una de las técnicas ricas en información acerca de la presencia de diferentes conformaciones es la espectroscopia vibracional. Así, se estudiaron las propiedades vibracionales de las moléculas mediante las espectroscopias infrarroja y Raman de transformada de Fourier, este estudio se complementó con información derivada de la química cuántica.
- La aplicación de las distintas técnicas descritas a los compuestos estudiados permitió la obtención de diferentes resultados. Entre los más relevantes pueden mencionarse la determinación experimental de los parámetros

geométricos estructurales en fase sólida, los números de ondas de los modos normales de vibración (tanto para el conformero mayoritario como para el menos estable cuando correspondiese) y otras características menos sistematizadas como desplazamientos químicos de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectros UV-Visibles, entre otros.

- Los derivados pseudohalogenados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ resultaron ser buenos compuestos precursores en la síntesis de otros compuestos derivados:
 - La reacción de hidrólisis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ derivó en un derivado ureato, la *N,N'*-di-metoxicarbonilsulfenil urea.
 - Se sintetizaron compuestos ureatos por reacción del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con aminas, obteniéndose los compuestos *N,N*-di-etil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea y *N-t-butil,N'*-metoxicarbonilsulfenil urea.
 - Se sintetizaron compuestos carbamato, los carbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ y $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con los alcoholes correspondientes.
 - Se obtuvieron tiocarbamatos de S-alquilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$) por reacción directa del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con los tioles correspondientes.
 - Se obtuvieron tiocarbamatos de O-alquilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OR}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) por reacción directa del isotiocianato de metoxicarbonilo con los alcoholes correspondientes.
- La caracterización y el estudio de las propiedades de los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ representó un desafío adicional ya que casi todos estos derivados son compuestos nuevos, para los cuales se utilizaron una gama de herramientas experimentales que nos permitieron su estudio sistemático. En particular, la caracterización espectroscópica por FTIR y RMN (^1H , ^{13}C) fue de fundamental importancia en la identificación de los compuestos derivados del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo y del isotiocianato de metoxicarbonilsulfenilo.
- La determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X de estos derivados fue de fundamental importancia, ya que con ella se pudo determinar la presencia de interacciones intermoleculares del tipo puentes de

hidrógeno, encontrándose puentes de hidrógeno en cadena y puentes de hidrógeno en anillo.

- Se investigaron las propiedades quelantes de los derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos. Estos estudios sugieren que dichos compuestos no pueden actuar como agentes quelantes en las condiciones de trabajo empleadas en este estudio. Una explicación plausible para este comportamiento puede encontrarse a partir del estudio de las estructuras moleculares obtenidas para estos ligandos, en los que se observan se presentan impedimentos estéricos y electrónicos que evitan la formación de uniones quelato.
- Teóricamente se encontró que los derivados carbamato y tiocarbamato de S-alquilo presentan una conformación tal que la posición de los orbitales tipo pares libres de electrones se encuentran orientados casi perpendicularmente, de modo tal que no permiten un solapamiento máximo para la formación de los enlaces coordinado-dativos hacia los centros metálicos.
- Se obtuvieron las sales de sodio de los carbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonilsulfenilo mediante abstracción del hidrógeno del grupo N-H utilizando NaH. Esta derivatización incrementa las propiedades ligantes:
 - Se sintetizaron complejos de Pd(II), Au(I) y Ag(I) en sus reacciones de los haluros de metal correspondientes con las sales de sodio de los ligandos carbamato de O-alquilo N-metoxicarbonilsulfenilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (L2) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (L4) en relación estequiométrica 1:1 ligando:metal.
 - Se obtuvieron los complejos de Pd(II) ($[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$), de Au(I) ($[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$) y tentativamente de Ag(I) ($[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ y $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$).
 - Adicionalmente se sintetizaron complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II) con el ligando L4, los cuales deben ser caracterizados y estudiados en sus propiedades con mayor profundidad.
- Los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$, así como también los complejos de Au(I), Ag(I) y Pd(II) [tentativamente Pt(II), Ni(II) y Mg(II)] pueden presentar aplicaciones biológicas.^[1-11]

Este trabajo de tesis doctoral abre la posibilidad de obtener un abanico de nuevos compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$. Adicionalmente, en química de coordinación existe un amplio camino por recorrer

para obtener complejos de derivados ureatos y tiocarbamatos de S- y O-alquilo con otros metales de transición.^[12, 13] Como perspectivas de este trabajo surgen:

- Obtener derivados tiourea por reacciones del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ con aminas.
- Obtener derivados ditiocarbamatos por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ con tioles.
- Posibilidad de obtener sales de los compuestos ureatos y tiocarbamatos de S-alquilo para aumentar sus propiedades reactivas.
- La posibilidad de formar complejos con haluros de metal del tipo MX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) y los ligandos sintetizados en este trabajo, abre la posibilidad de formar complejos con dos sustituyentes diferentes en X.
- Intentar la síntesis de complejos de metales de transición no probados en este trabajo con compuestos ureatos y tiocarbamatos de S- y O-alquilo, de tal modo de ver si con otros metales pueden actuar como agentes quelantes.

REFERENCIAS

- [1] M. Conrad, R. Lantsch, V. C. Desai, S. V. Kulkarni, United States Patent, **1999**.
- [2] R. J. Weikert, J. Stanford Bingham, M. A. Emanuel, E. B. Fraser-Smith, D. G. Loughhead, P. H. Nelson, A. L. Poulton, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1630-1633.
- [3] J. Z. Deng, C. S. Burgey, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 7993-7996.
- [4] J. Heeres, L. J. J. Backx, J. Van Cutsem, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 894-900.
- [5] M. D. Mullican, M. W. Wilson, D. T. Conner, C. R. Kostlan, D. J. Schrier, R. D. Dyer, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1090-1099.
- [6] D. Neslihan, U. Reyhan, D. Ahmet, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3717-3723.
- [7] Y. Xu, D. Mayhugh, A. Saeed, X. Wang, R. C. Thompson, S. J. Dominianni, R. F. Kauffman, J. Singh, J. S. Bean, W. R. Bensch, R. J. Barr, J. Osborne, C. Montrose-Rafizadeh, R. W. Zink, N. P. Yumibe, N. Huang, D. Luffer-Atlas, D. Rungta, D. E. Maise, N. B. Mantlo, *J. med. Chem.* **2003**, *46*, 5121-5124.
- [8] S. V. Kulkarni, V. A. Prasad, V. C. Desai, E. Rivadeneira, K. Jelich, Bayer Corporation, United States, **2001**.
- [9] T. K. Kokai, Sankyo Co., Japan, **1983**.
- [10] A. Furlani, V. Scarcia, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *67*, L41-L45.

- [11] B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, 222, 385.
- [12] H. Arslan, N. Külcü, U. Flörke, *Trans. Metal Chem.* **2003**, 28, 816-819.
- [13] H. Arslan, D. Vanderveer, F. Emen, N. Külcü, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 479-480.

CAPÍTULO 14

“TÉCNICAS EXPERIMENTALES”

Toda la parte experimental de la primera (I) y la segunda parte (II) de este trabajo de tesis doctoral se realizó utilizando los equipos que en su mayoría pertenecen al Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. En tanto que, la parte experimental de la segunda y tercera parte (III) se realizó utilizando la infraestructura del Instituto de Química Inorgánica de la Facultad de Química y Mineralogía de la Universidad de Leipzig (Alemania) durante una estadía de investigación llevada a cabo entre Septiembre de 2007 a Febrero de 2008.

14.1 PROCEDIMIENTOS GENERALES

Una gran parte de las sustancias estudiadas en el presente trabajo de tesis doctoral son especies que a temperatura ambiente son vapores o se presentan en estado líquido con presiones de vapor por encima de 1 mbar (1013,25 mbar = 760 Torr), o bien son muy sensibles a las condiciones normales de presión y temperatura. Así, con estas sustancias puede trabajarse con comodidad en líneas de vacío de uso convencional en cualquier laboratorio de química inorgánica especializado en el estudio de moléculas gaseosas. Esta posibilidad de trabajar en líneas de vacío lleva consigo una serie de ventajas, entre las que se puede mencionar:

1. En todo momento es posible evitar el contacto de las sustancias con el aire, por lo que pueden manipularse sin inconvenientes sustancias higroscópicas y/o sensibles al oxígeno atmosférico.
2. Es posible la purificación de las sustancias en la misma línea de vacío utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”.
3. La versatilidad en su diseño es conveniente porque muchas reacciones pueden ser llevadas a cabo simultáneamente. Además las líneas de vacío duales permiten el trabajo simultáneo con gases inertes.^[1]

4. Se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación asociados con la manipulación de sustancias tóxicas.
5. Se evita la emisión de olores desagradables al ambiente del laboratorio, cuestión no menor para las moléculas en estudio.

Se utilizaron dos tipos de líneas de vacío de vidrio. La línea de vacío utilizada en el laboratorio del Centro de Química Inorgánica de la UNLP esta equipada con válvulas con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido), y manómetro de capacitancia para el monitoreo de la presión (221 AHS-10, MKS Baratron, Burlington, MA). La línea de vacío utilizada en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig (Leipzig, Alemania) era una línea de vacío dual, equipada con válvulas con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido), manómetro de capacitancia para el monitoreo de la presión (221 AHS-1000) y un sistema con mangueras de alto vacío que van conectadas a tubos shlenks. Líneas de vacío dual significa dos líneas de vacío interconectadas, en la cual se podía trabajar con vacío con una de las líneas o en atmósfera de gases inertes, tales como argón o nitrógeno. Este sistema permitió trabajar en la síntesis de complejos que son sensibles al aire y cuya manipulación resultaría dificultosa en otros sistemas, este tipo de líneas de vacío son muy funcionales ya que el sistema que usa, de conexión a shlenks permite incluso filtrar en atmósfera inerte con la técnica de la cánula (paso del contenido líquido de un frasco a otro ejerciendo la presión del gas entrante, puede ser nitrógeno o argón o algún otro gas inerte por un tubo de teflón de diámetro entre 3 y 5 mm con un dispositivo, tipo tapón de goma que se adosa al frasco).

Las sustancias sólidas fueron manipuladas en una caja seca Braum Unilab, mantenida en atmósfera de nitrógeno o argón y conteniendo menos que 1 ppm de agua y oxígeno (Leipzig, Alemania) o bien en una bolsa seca, bajo atmósfera de nitrógeno seco (La Plata). Como procedimiento estándar, las sustancias sólidas que fueron utilizadas como reactivos se secaron en vacío durante algunas horas mientras el recipiente que las contenía era calentado en baño de aceite.

Los productos puros fueron almacenados en contenedores del tipo Dewar enfriados con nitrógeno líquido, dentro de tubos de 6 mm de espesor de diámetro externo, cerrados en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama. Oportunamente, estos tubos se abrieron en la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite

repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza de la muestra en estudio.^[2]

14.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAEGRNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Para las medidas de Resonancia Magnética Nuclear realizadas en La Plata se utilizaron dos equipos diferentes: un equipo Bruker AC 250 disponible en el Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (LaSeSiC) que permite la medición de espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y otro equipo Varian, Mercury Plus 200, disponible en la cátedra de Química Orgánica de la UNLP. Por otro lado, en las experiencias realizadas en la Universidad de Leipzig (Leipzig, Alemania), se utilizó un espectrómetro Bruker AC 400 que permite la medición de espectros mono-dimensionales de ^1H , ^{31}P y ^{13}C y bi-dimensionales, y que opera a valores de frecuencia de respectivamente 400,13; 161.97 y 100,61 MHz para cada uno de estos núcleos.

A fin de evitar el contacto de las sustancias con la humedad y el oxígeno del ambiente, la mayoría de las muestras se midieron como películas utilizando referencias y lock externos. Para esto, se condensó la cantidad de sustancia necesaria para la medida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, el cual se cerró al vacío y se introdujo en tubos especiales de RMN conteniendo una mezcla de la sustancia utilizada como lock; usualmente CD_3CN (Merck) o CDCl_3 (Merck) y el estándar interno $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Merck). O en su defecto se usó tubos de RMN con un adaptador unido a vidrio con estandar conectado a la línea de vacío.

14.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR, fueron obtenidos en los laboratorios del CEQUINOR (La Plata) y de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig (Leipzig, Alemania), con un equipo marca Bruker, modelos IFS 66 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} .

El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR, y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz (beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil. El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones

diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Similarmente, si en el camino óptico de la señal se coloca una muestra, se obtendrá la distribución espectral correspondiente.

Para la medida de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases con ventanas de KBr o de silicio, con un camino óptico de típicamente 10 o 20 cm. Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr en la región típica de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros en fase sólida se midieron a temperatura ambiente formando pastillas con KBr, para la región típica de medida con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros se analizaron con el programa OPUS.

14.4 DETERMINACIÓN DE PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión de los diferentes compuestos sólidos presentados en este trabajo fue realizado en tubos capilares que contenían las muestras finamente pulverizadas y convenientemente empacadas, con una altura de muestra entre 1 a 2 mm, las cuales fueron medidas con un aparato de punto de fusión BÜCHI equipado con un termómetro (0 a 300 ± 1 °C).

14.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros FT-Raman se midieron con un espectrofotómetro Bruker IFS 66 equipado con un accesorio Raman modelo FRA 106 a temperatura ambiente en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 4 cm^{-1} . Se utilizaron tubos capilares o tubos de vidrio de 4 mm de diámetro externo para las muestras líquidas y un portamuestras para las sustancias en fase sólida. Para la excitación de las muestras se utilizó una fuente de excitación láser Nd:YAG con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm, con potencia variable, hasta un máximo de 500 mW.

14.6 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Se registraron espectros de absorción UV-Visible en el rango espectral 190 y 500 nm utilizando un espectrómetro Hewlett-Packard HP modelo 8452A con un sistema de detección de arreglo de diodos disponible en el CEQUINOR. Las sustancias en fase gaseosa se midieron contenidas en celdas con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. Típicamente el tiempo de integración utilizado fue de 0,5 seg y se utilizó una resolución de 1 nm.

14.7 CROMATOGRAFÍA GASEOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASAS, GC-MS

Los estudios por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas, GC-MS, fueron realizados con un equipo Shimadzu QP-2010 usando gas helio como fase móvil. El cromatógrafo de gases está equipado con una columna 19091J433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetros de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. Los detalles experimentales varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra, por lo que el detalle de la metodología usada para cada compuesto se muestra en el Apéndice III.

14.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere un procedimiento que permita la cristalización de la sustancia y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas.^[3] El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización *in situ* a bajas temperaturas.^[4] La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. Sucintamente, el procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de gas enfriado. Se utiliza un microscopio acoplado y solidario al difractor con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente de gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15 K por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recristalización mediante la utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura.^[3]

La determinación de la estructura cristalina de los compuestos presentados en la primera parte de este trabajo de tesis doctoral fueron medidos con la técnica descrita en el párrafo anterior, para estas medidas se utilizó un difractor de cuatro ciclos Nicolet R3m/V que opera con radiación proveniente de una fuente de molibdeno Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas con el programa SHELXTL-Plus Versión SGI IRIS Indigo (Siemens, Alemania, 1991).^[5] Estas medidas fueron posibles gracias a convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Ronald Boese de la Universidad de Essen (Essen, Alemania).

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose directamente a este centro vía correo postal a la siguiente dirección: 12 Union Road, Cambridge, U.K. CB2 1EZ, o por correo electrónico a la siguiente dirección: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Seguidamente se listan los números de referencia asignados a cada sustancia que se requiere consignar para la realización de dichas requisitorias.

CH₃OC(O)SNCO 163674

CH₃OC(O)SSCF₃ pendiente de registro

Asimismo en el Apéndice II se muestran en formato de tablas las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

Adicionalmente, la determinación de la estructura cristalina de los compuestos presentados en los capítulos 8, 9 y 10 se realizaron en la Universidad de San Carlos, Brasil con un difractor Enraf-Nonius Kappa CCD con radiación de grafito monocromado MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos de difracción fueron colectados con el programa COLLECT.^[6] Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Seguidamente se listan los números de referencia asignados a cada sustancia:

[CH₃OC(O)SNH]₂CO 658801

ROC(S)N(H)C(O)OCH₃ (R = CH₃-, CH₃CH₂-) 695371

En tanto que las estructuras cristalinas que se presentan en los capítulos 11 y 12 se realizaron en la Universidad de Leipzig, Alemania con un difractor Oxford Xcalibur S CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,7103 \text{ \AA}$] en modo de barrido ω y φ . Asimismo en Apéndice II se muestran en formato de tablas las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

14.9 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional ha adquirido en los últimos años una importancia creciente en diversos campos de la ciencia. Tal vez el mejor testimonio de esta importancia esté reflejado en el hecho de que el premio Nobel de Química del año 1998 fuera otorgado a los doctores W. Kohn y J. A. Pople, por el “desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad” y de los “métodos computacionales en química cuántica”, respectivamente. Otro ejemplo de la importancia de esta disciplina consiste en la diversidad de programas de cálculo disponibles (de uso gratuito y comercial) y la cantidad de referencias que reciben dichos programas. La descripción de los fundamentos de la mecánica cuántica puede encontrarse tratada en excelentes libros, ya sea de texto^[7] ó especializados,^[8] y no será discutida aquí.

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. El modelo será más sofisticado cuanto mejor sea el método teórico y más completo sea el conjunto de funciones base empleado. La disponibilidad computacional y el tamaño del sistema en estudio constituyen factores fundamentales al momento de seleccionar un modelo. Estos dos aspectos, conjuntamente con la capacidad de un modelo para reproducir resultados experimentales de una manera confiable, son los factores que intervienen en la elección del modelo de cálculo utilizado para el estudio teórico de un sistema.

Cabe destacar que desde un punto de vista puramente teórico, un modelo se perfecciona tanto por el aumento del método de cálculo como del conjunto de funciones base utilizada. Por tanto la mejor elección sería utilizar -en todos los casos- el modelo más sofisticado accesible con los recursos computacionales disponibles. Sin embargo, un aumento en la sofisticación del modelo no necesariamente conduce a una mejor descripción del sistema en estudio. Lejos de ser paradójico, esta situación se explica por el hecho que los modelos son aproximaciones teóricas que pueden conducir a diferentes tipos de cancelación de errores.^[7] Por tanto, si se juzga un modelo teórico por la capacidad para reproducir un conjunto de parámetros experimentales, la elección de un modelo de cálculo no

es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea.

Por lo expuesto anteriormente, es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales. Teniendo en cuenta los estudios teóricos llevados a cabo previamente en nuestro grupo de trabajo^[9, 10] y los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas relacionadas, se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a la molécula en estudio.

Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron: el método autoconsistente de Hartree-Fock (HF), el método proveniente de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP y la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Los conjuntos de funciones base empleados más frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople. La función más extendida que se utilizó fue la denominada 6-311++G(2p,3df), que corresponde a una base tipo triple zeta, con funciones difusas y de polarización en todos los átomos de la molécula en estudio (incluso hidrógeno).

El esquema de cálculo típico consistió en la consecución de los siguientes pasos:

1. Se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos.
2. Una vez encontradas las estructuras correspondientes a los mínimos de dichas curvas se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros.
3. Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus de estado estacionario y mínimo de la superficie de energía potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos.
4. Se calcularon los estados de transición de primer orden o de ensilladura que unen conformaciones estables. Estas estructuras se caracterizan por ser estados estacionarios de la superficie de energía potencial, pero

a diferencia de los mínimos posee un autovalor negativo en la matriz Hessiana.

Usualmente los puntos 2 y 3 se repitieron utilizando diferentes niveles de aproximación de cálculo.

Los resultados de cálculos químico cuánticos mostrados en la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 03 bajo distintas configuraciones.^[11]

Se realizaron simulaciones de los espectros infrarrojos utilizando los resultados provenientes de los cálculos químico cuánticos (números de onda e intensidades relativas) según el método recomendado por Francisco y colaboradores.^[12] El espectro simulado se generó usando las frecuencias calculadas como el máximo de una distribución Lorentziana con un ancho total a media altura (FWHM Half Width–Half Maximum) de 16 cm^{-1} ó 8 cm^{-1} . Para la optimización de este procedimiento se desarrolló un pequeño programa de cálculo con la ayuda del Ing. Daniel Turne (CEQUINOR).

Asimismo, los resultados provenientes del cálculo de frecuencias normales de vibración; especialmente la animación de sus vectores desplazamiento y la animación gráfica fueron visualizados utilizando la interface gráfica de Gauss View 2.0 para los programas Gaussian.

14.10 REFERENCIAS

- [1] R. Toreki, <http://www.ilpi.com/inorganic/glassware/vacline.html>, **1996-2008**.
- [2] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E* **1987**, *20*, 1286-1288.
- [3] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316-319.
- [4] R. Boese, M. Nussbaumer, in *Organic Crystal Chem.*, Vol. 7 (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, pp. 20-37.
- [5] Siemens, Germany, **1991**.
- [6] Enraf-Nonius, 1997-2000 ed., COLLECT, Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [7] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, first Edition Revised ed., McGraw Hill, New York, **1989**.

-
- [8] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, New York, **1993**.
- [9] R. M. Romano, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1998**.
- [10] K. I. Gobbato, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1997**.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Revision B.04 ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [12] D. A. Good, M. Kamboures, R. Santiago, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9230-9240.

CAPÍTULO 15**“APÉNDICES”**

15.1 APÉNDICE I (ÁNGULOS DIEDROS)**15.1.1 Definición y nomenclatura de ángulo diedro**

De acuerdo con las recomendaciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC,^[1] en una cadena de átomos A–B–C–D se define como ángulo de torsión o ángulo diedro, al ángulo que existe entre el plano que contiene los átomos A, B y C y aquel que contiene a los átomos B, C y D. En una proyección de Newman, el ángulo de torsión es el ángulo entre los enlaces de dos grupos especificados, uno próximo al observador y el otro distante. De esta manera, el ángulo de torsión existente entre los grupos A y D se considera positivo si el enlace cercano A–B se encuentra rotado en una dirección siguiendo las agujas del reloj hasta un valor de 180°, mientras que un ángulo de torsión negativo requiere una rotación en el sentido inverso.

Los arreglos correspondientes a ángulos de torsión entre 0° y $\pm 90^\circ$ son llamados *syn*, aquellos correspondientes a ángulos entre $\pm 90^\circ$ y 180° son llamados *anti*. Similarmente, para ángulos de torsión comprendidos entre 30° y 150° ó entre -30° y -150° , los arreglos moleculares se denominan *clinal*, y aquellos entre 0° y $\pm 30^\circ$ ó $\pm 150^\circ$ y 180°, se designan como *periplanar*. Los dos tipos de términos pueden combinarse de manera que definen cuatro rangos de ángulos de torsión, de 0° a $\pm 30^\circ$ *synperiplanar (sp)*; de 30° a 90° y de -30° a -90° *synclinal (sc)*, de 90° a 150° y de -90° a -150° *anticlinal (ac)* y de $\pm 150^\circ$ a 180° *antiperiplanar (ap)*. En la Figura 16.1 se muestra una proyección de Newman a lo largo del enlace B–C, con el enlace C–D alejado del observador y diferentes posiciones del enlace A–B, conjuntamente con las correspondientes definiciones y ángulos diedros.

Las conformaciones *synperiplanar* y *antiperiplanar* son también conocidas como conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente, y las conformaciones definidas anteriormente como *synclinal* se conocen como *gauche*. Esta nomenclatura fue la utilizada mayormente a lo largo de la presente tesis doctoral. Para macromoléculas se

recomienda la utilización de los símbolos T, C, G⁺, G⁻, A⁺ y A⁻ (**ap**, **sp**, **+sc**, **-sc**, **+ac** y **-ac**, respectivamente).

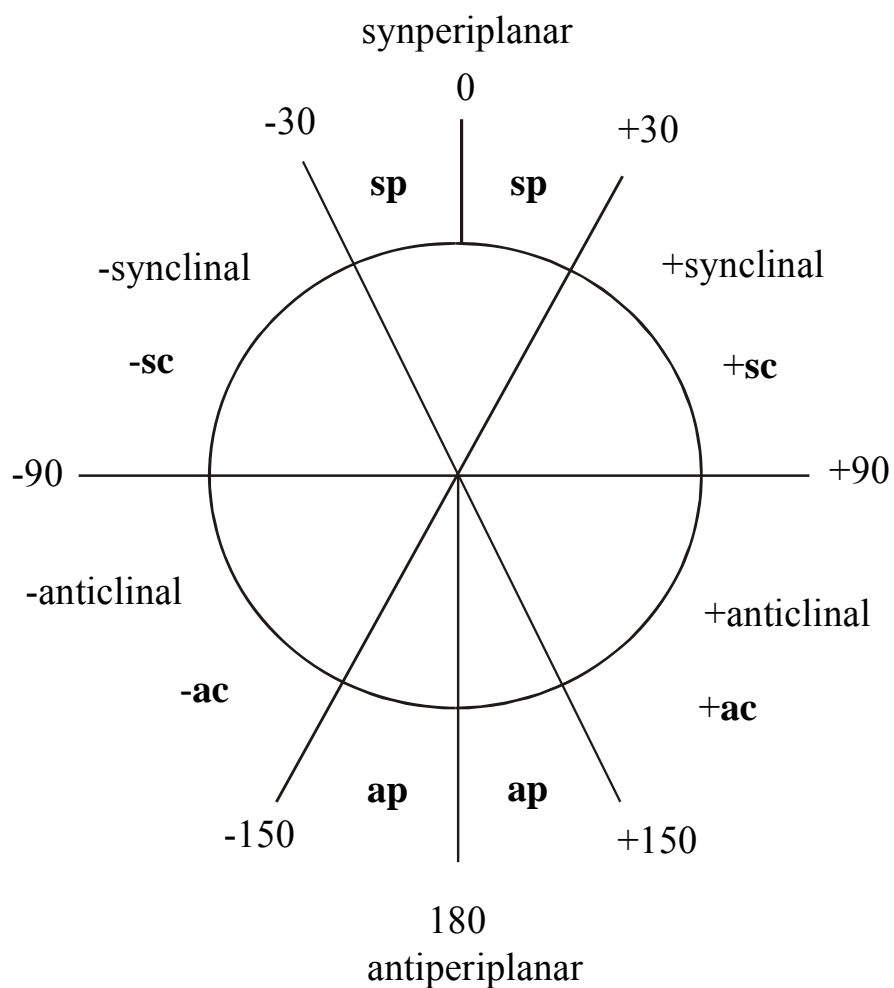


Figura 15.1 Proyección de Newman y definición de ángulos diedros recomendada por la IUPAC (tomado de la tesis doctoral de M. F. Erben)^[2]

15.2 APÉNDICE II (ESTRUCTURAS CRISTALINAS)

15.2.1 Datos Cristalográficos

A continuación se muestran los datos cristalográficos resultantes del análisis estructural y del refinamiento de la estructura cristalina de todos los compuestos líquidos medidos utilizando la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas y la técnica de difracción de rayos X de sólidos cristalinos.

En algunos casos se muestran en tablas los parámetros, como longitudes de enlace y ángulos de enlace para aquellas moléculas para las cuales en el análisis estructural solo se mostró algunos de estos parámetros.

15.2.1.1 CH₃OC(O)SNCO

Tabla 15.1 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CH₃OC(O)SNCO

Empirical formula	C ₂ H ₂ N O ₂ S
Formula weight	133.12 Da
Density (calculated)	1.566 g cm ⁻³
F(000)	408
Temperature	203(2) K
Crystal size	0.3 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	cylindric
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.292(6) Å <i>alpha</i> = 67.290(2) <i>b</i> = 9.839(7) Å <i>beta</i> = 71.557(10) <i>c</i> = 11.865(8) Å <i>gamma</i> = 83.485(10)
Volume	847.08(10) Å ³
Z	6
Cell measurement reflections used	2470
Cell measurement theta min/max	2.36° to 28.26°
Diffractometer control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection in omega at 0.3° scan width, one run with 740 frames, phi = 0°, chi = 0°
Theta range for data collection	2.24° to 28.31°
Completeness to theta = 28.31°	67.6%
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.02A
Absorption coefficient	0.486 mm ⁻¹
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan V2.03
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51, 33-38
Max / min transmission	1.00 / 0.90
R(mer) before/after correction	0.0211 / 0.0065
Computing structure solution	Bruker AXS SHEXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT
Computing structure refinement	Bruker AXS SHEXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	2703
Independent reflections	1227 [R(int) = 0.0333]
Data / restraints / parameters	892 / 0 / 101
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Weighting details	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.1146*P) ²], where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0592 wR2 = 0.1474
R indices (all data)	R1 = 0.0787 wR2 = 0.1639
Extinction coefficient	0.003(5)

Tabla 15.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$.
 $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6691	-3391	7745	82
H(1B)	6492	-3684	9193	82
H(1C)	7905	-2571	8081	82
S(1)	4146(1)	657(1)	7348(1)	42(1)
O(1)	5549(2)	-1745(2)	8291(2)	47(1)
N(1)	4561(2)	1847(2)	5845(2)	43(1)
C(1)	2762(3)	-2948(2)	8330(2)	54(1)
O(2)	6750(1)	-591(1)	6168(1)	45(1)
C(2)	5723(2)	-693(2)	7169(2)	35(1)
C(3)	5627(2)	1891(2)	4874(2)	42(1)
O(3)	6562(2)	2098(2)	3870(2)	62(1)

Tabla 15.2 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: –

$$2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	44(1)	45(1)	36(1)	-17(1)	-11(1)	14(1)
O(1)	58(1)	42(1)	33(1)	-9(1)	-14(1)	17(1)
N(1)	47(1)	41(1)	35(2)	-10(1)	-14(1)	15(1)
C(1)	66(1)	43(1)	52(2)	-14(1)	-25(1)	22(1)
O(2)	42(1)	46(1)	39(1)	-15(1)	-8(1)	11(1)
C(2)	37(1)	35(1)	35(2)	-14(1)	-14(1)	5(1)
C(3)	47(1)	33(1)	45(2)	-13(1)	-17(1)	10(1)
O(3)	69(1)	50(1)	42(1)	-8(1)	-1(1)	14(1)

15.2.1.2 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

Tabla 15.3 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$
Formula weight	237.23
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$
Unit cell dimensions	a = 6.795(1) Å alpha = 90° b = 5.109(1) Å beta = 90.310(3)° c = 30.011(3) Å gamma = 90°
Volume	1041.8(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.512 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.308 mm ⁻¹
F(000)	488
Crystal size	0.16 x 0.12 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.00 to 26.00°
Limiting indices	-5 ≤ h ≤ 8, -6 ≤ k ≤ 4, -27 ≤ l ≤ 36
Reflections collected / unique	3342 / 1889 [R(int)=0.07]
Completeness to theta = 26.00°	91.6 %
Max. and min. transmission	0.9758 and 0.9524
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1889 / 0 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1008
R indices (all data)	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1151
Largest diff. peak and hole	0.223 and -0.335 e.Å ⁻³

Tabla 15.4 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$. U(eq) definido como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado

átomo	x	y	z	U(eq)
S	9950(1)	14714 (1)	1001(1)	35(1)
O(1)	11027(2)	11472 (4)	1837(1)	40(1)
O(2)	5995(2)	12064 (4)	816(1)	44(1)
O(3)	11044(3)	10275 (3)	610(1)	42(1)
O(4)	12017(2)	14126 (3)	308(1)	35(1)
N	8734(3)	12370 (4)	1280(1)	32(1)
C(1)	9471(3)	11031 (5)	1657(1)	31(1)
C(2)	7947(3)	9085 (5)	1774(1)	29(1)
C(3)	7899(4)	7314 (5)	2121(1)	35(1)
C(4)	6259(4)	5684 (5)	2147(1)	43(1)
C(5)	4739(4)	5836 (6)	1835(1)	43(1)
C(6)	4797(4)	7638 (5)	1488(1)	38(1)
C(7)	6421(3)	9257 (5)	1464(1)	30(1)
C(8)	6888(3)	11332 (5)	1139(1)	32(1)
C(9)	11120(3)	12616 (5)	604(1)	31(1)
C(10)	13010(4)	12720 (6)	-49(1)	41(1)

Tabla 15.5 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para la $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

átomo	x	y	z	U (eq)
H(3)	8938	7211	2333	42
H(4)	6177	4443	2382	52
H(5)	3644	4691	1860	52
H(6)	3758	7750	1276	46
H(10A)	12095	11469	-186	61
H(10B)	14148	11778	73	61
H(10C)	13454	13970	-275	61

Tabla 15.6 Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) obtenidos por difracción de rayos X para la $\text{CH}_3\text{OC(O)SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$

S-N	1.682(2)
S-C(9)	1.792(3)
O(1)-C(1)	1.206(3)
O(2)-C(8)	1.199(3)
O(3)-C(9)	1.197(3)
O(4)-C(9)	1.326(3)
O(4)-C(10)	1.460(3)
N-C(1)	1.410(3)
N-C(8)	1.425(3)
C(1)-C(2)	1.480(3)
C(2)-C(3)	1.381(3)
C(2)-C(7)	1.392(3)
C(3)-C(4)	1.394(4)
C(4)-C(5)	1.391(4)
C(5)-C(6)	1.391(4)
C(6)-C(7)	1.382(3)
C(7)-C(8)	1.476(4)
N-S-C(9)	97.3(1)
C(9)-O(4)-C(10)	114.9(2)
C(1)-N-C(8)	111.5(2)
C(1)-N-S	124.9(2)
C(8)-N-S	123.4(2)
O(1)-C(1)-N	125.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)	129.2(2)
N-C(1)-C(2)	105.7(2)
C(3)-C(2)-C(7)	121.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	129.7(2)
C(7)-C(2)-C(1)	108.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(3)
C(7)-C(6)-C(5)	117.5(3)
C(6)-C(7)-C(2)	121.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	129.8(2)
C(2)-C(7)-C(8)	109.0(2)
O(2)-C(8)-N	124.5(2)
O(2)-C(8)-C(7)	130.3(2)
N-C(8)-C(7)	105.2(2)
O(3)-C(9)-O(4)	127.7(3)
O(3)-C(9)-S	124.6(2)
O(4)-C(9)-S	107.7(2)

15.2.1.3 CH₃OC(O)SSCF₃**Tabla 15.7** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CH₃OC(O)SSCF₃

Empirical formula	C ₃ H ₃ F ₃ O ₂ S ₂
Formula weight	192.17 Da
Density (calculated)	1.765 g cm ⁻³
F(000)	384
Temperature	190(2) K
Crystal size	0.3 mm diameter
Crystal color	colorless
Crystal description	cylindric
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.4698(5) Å α = 97.219(6)° <i>b</i> = 9.0499(8) Å β = 93.131(5)° <i>c</i> = 12.5700(11) Å γ = 96.888(5)°
Volume	723.07(11) Å ³
Z	4
Cell measurement reflections used	9901
Cell measurement theta min/max	2.28° to 27.03°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Diffraction measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO chi + / - 10°
Theta range for data collection	1.64° to 27.90°
Completeness to theta = 27.90°	76.2 %
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Absorption coefficient	0.730 mm ⁻¹
Empirical absorption correction	Bruker AXS TWINABS Vers. 1.05
Max. / min. transmission	0.97 / 0.81
R(merg) before/after correction	0.0534 / 0.0509
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 W95/98/NT/2000/ME
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 W95/98/NT/2000/ME
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	36644
Independent reflections	7516 [<i>R</i> (int) = 0.069]
Data / restraints / parameters	5296 / 0 / 184
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.1365 * P)^2 + 0.2533 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0631, <i>wR</i> 2 = 0.1900
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0887, <i>wR</i> 2 = 0.2186
Extinction coefficient	0.004(5)
Largest diff. peak and hole	0.563 and -0.357 eÅ ⁻³

Tabla 15.8 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$. $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
S11	2060(2)	2230(1)	6248(1)	45(1)
S21	-1058(2)	2159(1)	6255(1)	47(1)
O11	-716(4)	1558(3)	4130(2)	52(1)
O21	-3897(5)	1672(2)	4771(2)	48(1)
C11	2795(7)	4205(4)	6213(3)	52(1)
C21	-1850(7)	1741(3)	4838(2)	40(1)
C31	-4915(7)	1387(4)	3692(3)	57(1)
F11	2176(5)	5056(3)	7044(2)	94(1)
F21	2056(4)	4669(3)	5336(2)	91(1)
F31	4852(4)	4463(3)	6252(2)	73(1)
S12	3799(2)	8330(1)	1004(1)	45(1)
S22	6860(2)	8198(1)	880(1)	45(1)
O12	5730(4)	8116(2)	-1219(2)	48(1)
O22	9108(5)	8059(3)	-679(2)	54(1)
C12	2788(6)	6365(3)	867(3)	46(1)
C22	7096(7)	8113(3)	-553(2)	42(1)
C32	9717(7)	7959(5)	-1781(3)	63(1)
F12	795(4)	6279(2)	1114(2)	64(1)
F22	2824(4)	5674(2)	-128(2)	67(1)
F32	3755(4)	5597(2)	1511(2)	72(1)

Tabla 15.9 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$

	x	y	z	U(eq)
H3A1	-4359	2134	3262	85
H3B1	-6387	1427	3744	85
H3C1	-4697	408	3358	85
H3A2	8861	7130	-2209	94
H3B2	11158	7792	-1787	94
H3C2	9546	8871	-2078	94

Tabla 15.10 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el CH₃OC(O)SNCO. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2$

$$[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S11	39(1)	51(1)	47(1)	10(1)	-1(1)	11(1)
S21	40(1)	67(1)	33(1)	5(1)	7(1)	4(1)
O11	46(2)	73(1)	36(1)	-2(1)	8(1)	9(1)
O21	34(2)	65(1)	43(1)	4(1)	1(1)	3(1)
C11	34(3)	55(2)	68(2)	11(2)	-1(2)	7(2)
C21	45(3)	41(1)	34(1)	5(1)	4(1)	2(1)
C31	54(3)	65(2)	48(2)	5(1)	-8(2)	1(2)
F11	83(2)	66(1)	126(2)	-23(1)	29(2)	8(1)
F21	78(2)	78(2)	121(2)	58(2)	-27(2)	-8(1)
F31	43(2)	78(1)	92(2)	6(1)	-1(1)	-3(1)
S12	43(1)	42(1)	50(1)	0(1)	9(1)	10(1)
S22	38(1)	61(1)	34(1)	4(1)	0(1)	1(1)
O12	45(2)	62(1)	37(1)	8(1)	-4(1)	7(1)
O22	34(2)	84(2)	45(1)	14(1)	7(1)	10(1)
C12	35(3)	48(2)	52(2)	2(1)	5(2)	3(1)
C22	50(3)	39(1)	38(2)	7(1)	3(2)	5(1)
C32	54(3)	84(2)	52(2)	8(2)	20(2)	6(2)
F12	34(2)	76(1)	80(2)	7(1)	10(1)	0(1)
F22	67(2)	61(1)	66(1)	-17(1)	11(1)	-4(1)
F32	62(2)	63(1)	95(2)	35(1)	-4(1)	9(1)

15.2.1.4 $[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$
Tabla 15.11 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la $[CH_3OC(O)SN(H)]_2C=O$

Empirical formula	$C_5H_8N_2O_5S_2$
Formula weight	480.51
Temperature (K)	296(2)
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12$
Unit cell dimensions: ^a	
a [Å]	9.524(2)
b [Å]	12.003(1)
c [Å]	4.481(1)
Volume (Å ³)	512.3(1)
Z, Calculated density (Mg/m ³)	2, 1.558
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.519
F(000)	248
Crystal size (mm)	0.16 x 0.04 x 0.04
Crystal color / shape	Colorless / prism
θ-range for data collection (°)	2.73 to 24.98
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -5 \leq l \leq 4$
Reflections collected / unique	3215 / 906 [R(int)=0.037]
Observed [$I > 2\sigma(I)$]	838
Completeness to $\theta = 24.98^\circ$ (%)	99.3
Max. and min. transmission	0.980 and 0.922
Weights, w	$[\sigma^2(F_o^2) + (0.0475P)^2 + 0.03P]^{-1}$, $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$
Data/restraints/parameters	906 / 0 / 7
Goodness-of-fit on F^2	1.086
Final R indices ^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0289, wR2=0.0750$
R indices (all data)	$R1=0.0318, wR2=0.0775$
Absolute structure parameter	0.04(10)
Extinction coefficient	0.06(1)
Largest diff. peak and hole (e·Å ⁻³)	0.178 and -0.166

^a Least-squares refinement of the angular settings for 3215 reflections in the $2.73 < \theta < 24.98^\circ$ range.

^b R-indices defined as: $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 15.12 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{C}=\text{O}]$. $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

átomo ^a	x	y	z	U(eq)
S(1)	2754(1)	-266(1)	914(1)	50(1)
O(3)	0	0	3605(5)	57(1)
O(4)	4266(2)	1167(1)	3469(5)	60(1)
O(5)	2437(2)	1935(1)	1037(5)	66(1)
N(6)	1202(2)	-114(2)	-753(4)	45(1)
C(2)	0	0	877(7)	41(1)
C(7)	3112(2)	1154(2)	1785(5)	45(1)
C(8)	4762(3)	2247(2)	4462(8)	73(1)

^a Para la numeración atómica ver Figura 11.5 (Capítulo 11).

Tabla 15.13 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{C}=\text{O}]$

átomo	x	y	z	U(eq)
H(6)	1157	-107	-2670	54
H(8A)	5113	2659	2784	110
H(8B)	5500	2148	5896	110
H(8C)	4001	2650	5364	110

Tabla 15.14 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

átomo	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	39(1)	53(1)	57(1)	-3(1)	-8(1)	1(1)
O(3)	48(1)	95(2)	28(1)	0	0	-2(1)
O(4)	47(1)	52(1)	82(1)	-8(1)	-18(1)	-2(1)
O(5)	60(1)	59(1)	80(1)	4(1)	-11(1)	12(1)
N(6)	35(1)	71(1)	31(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	40(2)	51(2)	31(1)	0	0	-5(1)

15.2.1.5 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ **Tabla 15.15** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3)$

Empirical formula	C9 H18 N2 O4 S	
Formula weight	250.31	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 1028.72(9) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 936.48(5) pm	$\beta = 90.010(7)^\circ$
	c = 2657.7(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.5604(3) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.299 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.255 mm ⁻¹	
F(000)	1072	
Crystal size	0.8 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.66 to 25.35°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -32 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	21126	
Independent reflections	4686 [R(int) = 0.0792]	
Completeness to theta = 25.35°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.88981	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4686 / 0 / 422	
Goodness-of-fit on F2	0.859	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0660	
R indices (all data)	R1 = 0.1116, wR2 = 0.0777	
Largest diff. peak and hole	0.253 and -0.243 e.Å ⁻³	

Tabla 15.16 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para la $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$. $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4776(3)	6525(3)	4427(1)	23(1)
C(2)	3117(4)	6155(5)	5030(1)	41(1)
C(3)	7626(3)	6236(3)	3773(1)	20(1)
C(4)	10064(3)	6334(3)	3791(1)	21(1)
C(5)	10311(3)	5456(4)	3318(1)	31(1)
C(6)	10226(3)	5433(4)	4260(1)	29(1)
C(7)	11016(3)	7578(4)	3810(2)	32(1)
C(8)	10220(3)	1525(3)	4427(1)	24(1)
C(9)	11877(4)	1148(4)	5029(1)	39(1)
C(10)	7373(3)	1225(3)	3773(1)	21(1)
C(11)	4934(3)	1328(3)	3792(1)	23(1)
C(12)	4695(3)	454(4)	3317(1)	29(1)
C(13)	4767(3)	424(3)	4262(1)	28(1)
C(14)	3990(3)	2577(4)	3807(2)	32(1)
C(20)	9231(3)	-407(4)	2498(1)	40(1)
C(21)	7800(3)	-260(4)	2500(1)	50(1)
C(22)	11259(3)	792(3)	2502(2)	37(1)
C(23)	11750(4)	2282(4)	2498(2)	44(1)
N(1)	6533(2)	7074(3)	3729(1)	26(1)
N(2)	8745(2)	6942(3)	3779(1)	25(1)
N(3)	8464(2)	2087(3)	3730(1)	24(1)
N(4)	6253(2)	1961(3)	3780(1)	23(1)
O(1)	5525(2)	6963(2)	4732(1)	34(1)
O(2)	3578(2)	6051(2)	4514(1)	30(1)
O(3)	7533(2)	4917(2)	3795(1)	25(1)
O(4)	9472(2)	1959(2)	4732(1)	33(1)
O(5)	11419(2)	1045(2)	4514(1)	30(1)
O(6)	7467(2)	-86(2)	3793(1)	25(1)
O(10)	9806(2)	-1542(2)	2502(1)	71(1)
O(11)	9855(2)	842(2)	2501(1)	40(1)
S(1)	5048(1)	6423(1)	3768(1)	25(1)
S(2)	9952(1)	1422(1)	3769(1)	26(1)

Tabla 15.17 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para la CH₃OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH₃)₃. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	26(2)	13(1)	31(2)	-2(1)	-4(1)	4(1)
C(2)	37(2)	56(3)	30(2)	-4(2)	7(2)	3(2)
C(3)	23(2)	20(2)	16(2)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(4)	20(2)	17(2)	27(2)	-3(2)	2(1)	1(1)
C(5)	29(2)	31(2)	34(2)	0(2)	7(2)	0(2)
C(6)	29(2)	21(2)	36(2)	-1(2)	-4(2)	2(2)
C(7)	26(2)	28(2)	43(3)	1(2)	-4(2)	-1(2)
C(8)	28(2)	12(1)	34(2)	0(1)	5(1)	-4(1)
C(9)	32(2)	53(3)	33(2)	-5(2)	-8(2)	-1(2)
C(10)	24(2)	22(2)	17(2)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C(11)	19(2)	18(2)	32(2)	1(2)	-1(1)	2(1)
C(12)	33(2)	28(2)	26(2)	-2(2)	-6(2)	-2(2)
C(13)	33(2)	21(2)	30(2)	-2(2)	6(2)	-2(2)
C(14)	25(2)	28(2)	43(3)	3(2)	0(2)	1(2)
C(20)	51(2)	42(2)	29(2)	-4(2)	0(2)	-2(2)
C(21)	37(2)	79(2)	33(2)	-2(2)	1(2)	-8(2)
C(22)	36(2)	43(2)	33(2)	0(2)	1(2)	10(2)
C(23)	48(3)	42(2)	42(3)	-4(2)	-3(2)	7(2)
N(1)	22(2)	14(1)	42(2)	-1(1)	2(1)	-3(1)
N(2)	26(2)	11(1)	37(2)	2(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	22(2)	10(1)	41(2)	2(1)	-1(1)	4(1)
N(4)	24(2)	10(1)	36(2)	2(1)	-1(1)	1(1)
O(1)	31(1)	36(1)	35(1)	-7(1)	-9(1)	-4(1)
O(2)	24(1)	39(1)	27(1)	-4(1)	4(1)	-3(1)
O(3)	26(1)	11(1)	37(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
O(4)	29(1)	34(1)	35(1)	-7(1)	7(1)	4(1)
O(5)	24(1)	38(1)	26(1)	-3(1)	-3(1)	5(1)
O(6)	27(1)	13(1)	33(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
O(10)	69(2)	44(1)	98(2)	0(2)	1(1)	-2(1)
O(11)	38(2)	44(1)	38(1)	0(1)	0(1)	6(1)
S(1)	24(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
S(2)	22(1)	23(1)	31(1)	-2(1)	1(1)	2(1)

15.2.1.6 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{HC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$ **Tabla 15.18** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Empirical formula	C7 H13 N O4 S	
Formula weight	207.24	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 1105.67(5) pm b = 1027.23(3) pm c = 965.30(3) pm	a = 90° b = 111.252(4)° g = 90°
Volume	1.02181(6) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.347 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.302 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	2.80 to 26.37°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	9912	
Independent reflections	2090 [R(int) = 0.0674]	
Completeness to theta = 26.37°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.91908	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2090 / 0 / 170	
Goodness-of-fit on F2	0.838	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0516	
R indices (all data)	R1 = 0.0850, wR2 = 0.0582	
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.220 e.Å ⁻³	

Tabla 15.19 Longitudes de enlace (pm) y ángulos de enlace (°) obtenidos por difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

S(1)-N(1)	166.42(18)
S(1)-C(1)	176.9(2)
O(1)-C(1)	119.2(2)
O(2)-C(1)	133.3(2)
O(2)-C(2)	145.4(2)
O(3)-C(3)	121.0(2)
O(4)-C(3)	133.0(2)
O(4)-C(4)	149.2(2)
N(1)-C(3)	136.5(2)
N(1)-H(1N)	80.6(18)
C(2)-H(2A)	96(2)
C(2)-H(2B)	93(2)
C(2)-H(2C)	97(2)
C(4)-C(7)	150.7(3)
C(4)-C(6)	150.8(3)
C(4)-C(5)	151.1(3)
C(5)-H(5A)	102.1(19)
C(5)-H(5B)	94(2)
C(5)-H(5C)	97.0(18)
C(6)-H(6A)	101(2)
C(6)-H(6B)	97(2)
C(6)-H(6C)	93.9(18)
C(7)-H(7A)	96(2)
C(7)-H(7B)	97.0(19)
C(7)-H(7C)	98.3(19)
N(1)-S(1)-C(1)	99.91(9)
C(1)-O(2)-C(2)	115.62(17)
C(3)-O(4)-C(4)	121.25(13)
C(3)-N(1)-S(1)	122.14(15)
C(3)-N(1)-H(1N)	119.2(15)
S(1)-N(1)-H(1N)	116.4(15)
O(1)-C(1)-O(2)	126.04(19)
O(1)-C(1)-S(1)	125.83(17)
O(2)-C(1)-S(1)	108.12(14)
O(2)-C(2)-H(2A)	105.9(13)
O(2)-C(2)-H(2B)	107.4(13)
H(2A)-C(2)-H(2B)	115.1(19)
O(2)-C(2)-H(2C)	111.9(12)
H(2A)-C(2)-H(2C)	107.1(17)
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5(19)
O(3)-C(3)-O(4)	127.03(19)

O(3)-C(3)-N(1)	124.0(2)
O(4)-C(3)-N(1)	108.97(16)
O(4)-C(4)-C(7)	109.82(17)
O(4)-C(4)-C(6)	101.74(16)
C(7)-C(4)-C(6)	111.55(19)
O(4)-C(4)-C(5)	109.24(17)
C(7)-C(4)-C(5)	112.58(18)
C(6)-C(4)-C(5)	111.37(19)
C(4)-C(5)-H(5A)	112.9(10)
C(4)-C(5)-H(5B)	106.1(12)
H(5A)-C(5)-H(5B)	105.5(17)
C(4)-C(5)-H(5C)	113.0(11)
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.0(15)
H(5B)-C(5)-H(5C)	110.0(16)
C(4)-C(6)-H(6A)	110.3(12)
C(4)-C(6)-H(6B)	110.7(12)
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.6(17)
C(4)-C(6)-H(6C)	110.4(12)
H(6A)-C(6)-H(6C)	111.0(16)
H(6B)-C(6)-H(6C)	106.8(16)
C(4)-C(7)-H(7A)	106.4(12)
C(4)-C(7)-H(7B)	111.4(11)
H(7A)-C(7)-H(7B)	110.9(16)
C(4)-C(7)-H(7C)	111.5(11)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.6(16)
H(7B)-C(7)-H(7C)	107.1(16)

Tabla 15.20 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8139(1)	662(1)	5063(1)	29(1)
O(1)	5719(1)	1170(1)	3303(1)	34(1)
O(2)	6187(1)	-821(1)	4334(1)	30(1)
O(3)	7959(1)	3157(1)	6516(1)	32(1)
O(4)	8049(1)	4310(1)	4546(1)	24(1)
N(1)	8270(2)	2188(2)	4553(2)	27(1)
C(1)	6465(2)	397(2)	4076(2)	26(1)
C(2)	4884(2)	-1265(3)	3459(3)	36(1)
C(3)	8068(2)	3232(2)	5316(2)	24(1)
C(4)	7962(2)	5622(2)	5164(2)	25(1)
C(5)	9128(2)	5830(3)	6570(2)	32(1)
C(6)	8000(3)	6505(2)	3933(3)	34(1)
C(7)	6698(2)	5747(3)	5413(3)	31(1)

Tabla 15.21 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1N)	8251(18)	2289(19)	3720(20)	28(7)
H(2A)	4880(20)	-1400(20)	2480(20)	50(7)
H(2B)	4720(20)	-2000(20)	3920(20)	52(8)
H(2C)	4236(19)	-610(20)	3390(20)	38(6)
H(5A)	9989(18)	5708(19)	6418(18)	35(6)
H(5B)	9108(18)	6710(20)	6820(20)	36(6)
H(5C)	9122(17)	5280(18)	7384(19)	26(6)
H(6A)	8840(20)	6380(20)	3760(20)	56(7)
H(6B)	7954(19)	7410(20)	4190(20)	41(7)
H(6C)	7281(19)	6349(18)	3060(20)	32(6)
H(7A)	6662(19)	6630(20)	5740(20)	42(7)
H(7B)	6646(17)	5128(19)	6150(20)	28(6)
H(7C)	5950(19)	5582(19)	4500(20)	39(6)

Tabla 15.22 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	31(1)	26(1)	26(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(1)	36(1)	28(1)	31(1)	7(1)	4(1)	4(1)
O(2)	33(1)	19(1)	32(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
O(3)	50(1)	34(1)	17(1)	1(1)	18(1)	0(1)
O(4)	33(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
N(1)	41(1)	24(1)	17(1)	0(1)	13(1)	-5(1)
C(1)	35(1)	26(1)	19(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
C(2)	38(2)	28(2)	38(2)	-4(1)	9(1)	-7(1)
C(3)	21(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(4)	28(1)	21(1)	24(1)	-3(1)	10(1)	0(1)
C(5)	31(1)	30(2)	32(1)	-7(1)	10(1)	-4(1)
C(6)	41(2)	27(2)	37(1)	5(1)	18(1)	1(1)
C(7)	27(1)	36(2)	31(1)	0(1)	11(1)	2(1)

15.2.1.7 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

Tabla 15.23 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

Empirical formula	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$
Formula weight	163.19
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 4.088(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.346(1) \text{ \AA}$ $\beta = 100.687(3)^\circ$ $c = 8.284(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$743.7(2) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	4, 1.458 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.383 mm^{-1}
F(000)	344
Crystal size	0.195 x 0.162 x 0.143 mm
Theta range for data collection	2.66 to 25.99°
Limiting indices	$-4 \leq h \leq 5$, $-27 \leq k \leq 25$, $-8 \leq l \leq 10$
Reflections collected / unique	4183 / 1422 [R(int)=0.0442]
Completeness to $\theta = 25.99^\circ$	97.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1422 / 0 / 93
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1^a = 0.0324$, $wR2^b = 0.0906$
R indices (all data)	$R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0923$
Largest diff. peak and hole	0.318 and $-0.303 \text{ e.\AA}^{-3}$

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_o|^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 15.24 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{-O-(C=O)-NH-(C=S)-O-CH}_2\text{-CH}_3$. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

átomo	x	y	z	U(eq)
S	7355(1)	-98(1)	7893(1)	24(1)
O(1)	4039(3)	1552(1)	10927(1)	29(1)
O(2)	5824(4)	1915(1)	8699(2)	33(1)
O(3)	8051(3)	1031(1)	7038(1)	23(1)
N	5862(3)	898(1)	9300(2)	23(1)
C(1)	3348(5)	2161(1)	11372(2)	31(1)
C(2)	5299(4)	1507(1)	9546(2)	22(1)
C(3)	7112(4)	638(1)	8048(2)	20(1)
C(4)	9210(4)	806(1)	5582(2)	24(1)
C(5)	10220(5)	1348(1)	4709(2)	31(1)

Tabla 15.25 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el $\text{CH}_3\text{-O-(C=O)-NH-(C=S)-O-CH}_2\text{-CH}_3$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

átomo	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	32(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
O(1)	48(1)	16(1)	28(1)	0(1)	19(1)	2(1)
O(2)	53(1)	19(1)	33(1)	2(1)	22(1)	0(1)
O(3)	31(1)	20(1)	21(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
N	34(1)	16(1)	21(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(1)	46(1)	18(1)	33(1)	-3(1)	19(1)	2(1)
C(2)	26(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(3)	20(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(4)	29(1)	23(1)	20(1)	-4(1)	8(1)	2(1)
C(5)	41(1)	27(1)	28(1)	1(1)	16(1)	4(1)

Tabla 15.26 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el $\text{CH}_3\text{-O-(C=O)-NH-(C=S)-O-CH}_2\text{-CH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	5347	652	10043	27
H(1A)	1848	2351	10456	46
H(1B)	5435	2387	11619	46
H(1C)	2294	2156	12342	46
H(4A)	7407	585	4860	28
H(4B)	11128	533	5904	28
H(5A)	12030	1557	5432	46
H(5B)	8309	1617	4420	46
H(5C)	10979	1221	3707	46

15.3 APÉNDICE III (PARÁMETROS DE MEDICIÓN GC-MS DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS Y ESPECTROS DE MASAS)

En este Apéndice se muestran los parámetros de medición empleados en el GC-MS para los diferentes compuestos y los espectros de masas de algunos de los compuestos estudiados en este trabajo.

15.3.1 Parámetros de medición en el GC-MS de los diferentes compuestos

Los parámetros de medición en la mayoría de los casos difieren, siendo en otros casos iguales para compuestos análogos.

15.3.1.1 $CH_3OC(O)S[N(CO)(CO)C_6H_4]$

Tabla 15.27 Condiciones de medida empleados para la especie $CH_3OC(O)S[N(CO)(CO)C_6H_4]$

Fase móvil:	He	
Columna:	1909 J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Relleno:	0,25 μ m	
Volumen de inyección:	1 μ l	
Temperatura del horno:	70 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	120 KPa	
Flujo total:	34,0 ml/min	
Flujo de la columna:	1,48 ml/min	
Velocidad lineal:	45.6 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
7	250	2
25	300	3
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Temperatura (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
7	250	2
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	5 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

15.3.1.2 $CH_3OC(O)SSCN$ **Tabla 15.28** Condiciones de medida empleados para la especie $CH_3OC(O)SSCN$

Fase móvil:	He
Columna:	1909 J-433 HP-5
Longitud:	30 m
Diámetro interno:	0,25 mm
Relleno:	0,25 μ m
Volumen de inyección:	1 μ l
Temperatura del horno:	70 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de inyección:	Split
Modo de control de flujo:	presión
Presión:	100 KPa
Flujo total:	31,0 ml/min
Flujo de la columna:	1,33 ml/min
Velocidad lineal:	43 cm/s
Flujo de la purga:	3 ml/min
Relación de Split:	20,0

Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
5	200	2
15	250	1

Programa de presión:

Velocidad (kPa/min)	Temperatura (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
5	200	2

Temperatura de la fuente de de iones:	200 °C
Temperatura de la interface:	250 °C
Tiempo de corte del solvente:	5 min
Potencial de ionización:	70 eV

15.3.1.3 $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$

Tabla 15.29 Condiciones de medida empleados para la especie $CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$

Fase móvil:	He
Columna:	1909 J-433 HP-5
Longitud:	30 m
Diámetro interno:	0,25 mm
Relleno:	0,25 μ m
Volumen de inyección:	1,5 μ l
Temperatura del horno:	70 °C
Temperatura de inyección:	250 °C
Modo de inyección:	Split
Modo de control de flujo:	presión
Presión:	100 KPa
Flujo total:	31,0 ml/min
Flujo de la columna:	1,33 ml/min
Velocidad lineal:	43 cm/s
Flujo de la purga:	3 ml/min
Relación de Split:	20,0

Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
10	250	2
20	300	2

Programa de presión:

Velocidad (kPa/min)	Temperatura (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
10	250	2

Temperatura de la fuente de de iones:	200 °C
Temperatura de la interface:	250 °C
Tiempo de corte del solvente:	5 min
Potencial de ionización:	70 eV

15.3.1.4 $CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$ **Tabla 15.30** Condiciones de medida empleados para la especie $CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$

Fase móvil:	He
Columna:	1909 J-433 HP-5
Longitud:	30 m
Diámetro interno:	0,25 mm
Relleno:	0,25 μ m
Volumen de inyección:	1,0 μ l
Temperatura del horno:	70 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de inyección:	Split
Modo de control de flujo:	presión
Presión:	100 KPa
Flujo total:	31,0 ml/min
Flujo de la columna:	1,33 ml/min
Velocidad lineal:	43 cm/s
Flujo de la purga:	3 ml/min
Relación de Split:	20,0

Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
10	250	2
20	300	2

Programa de presión:

Velocidad (kPa/min)	Temperatura (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	70	2
10	200	2

Temperatura de la fuente de de iones:	200 °C
Temperatura de la interface:	250 °C
Tiempo de corte del solvente:	3 min
Potencial de ionización:	70 eV
Velocidad de escaneo	2500

15.3.1.5 $CH_3OC(O)SSCF_3$

Tabla 15.31 Condiciones de medida empleados para la especie $CH_3OC(O)SSCF_3$

Fase móvil:	He	
Columna:	1909 J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Relleno:	0,25 μ m	
Volumen de inyección:	1,0 μ l	
Temperatura del horno:	35 °C	
Temperatura de inyección:	100 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	100 KPa	
Flujo total:	31,0 ml/min	
Flujo de la columna:	1,33 ml/min	
Velocidad lineal:	43 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	35	2
4	70	1
50	200	1
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Temperatura (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	35	2
4	100	1
Temperatura de la fuente de de iones:	200 °C	
Temperatura de la interface:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	3 min	
Potencial de ionización:	70 eV	
Velocidad de escaneo	2500	

15.3.2 Espectros de masas (MS)

En esta sección se presentan espectros de masas de algunos de los compuestos estudiados en este trabajo de tesis doctoral.

15.3.2.1 $[Pd(COD)(L2)Cl]$

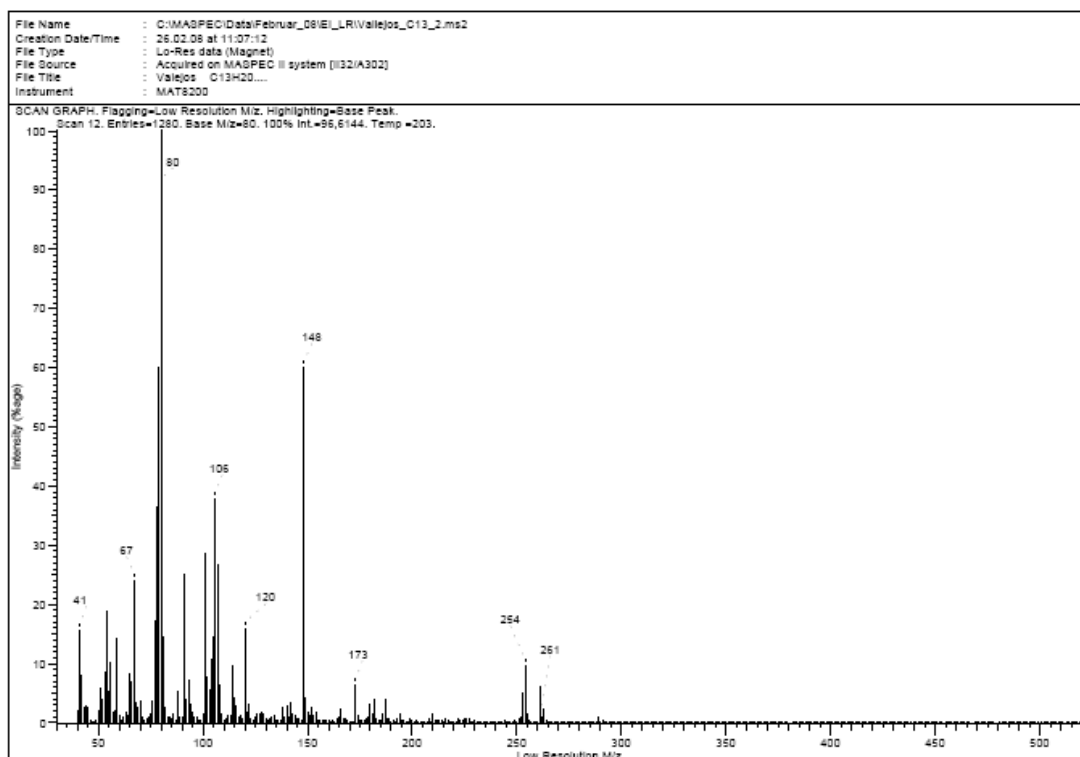


Figura 15.2 Espectro de masas del complejo $[Pd(COD)(L2)Cl]$

15.3.2.2 [Pd(COD)(L4)Cl]

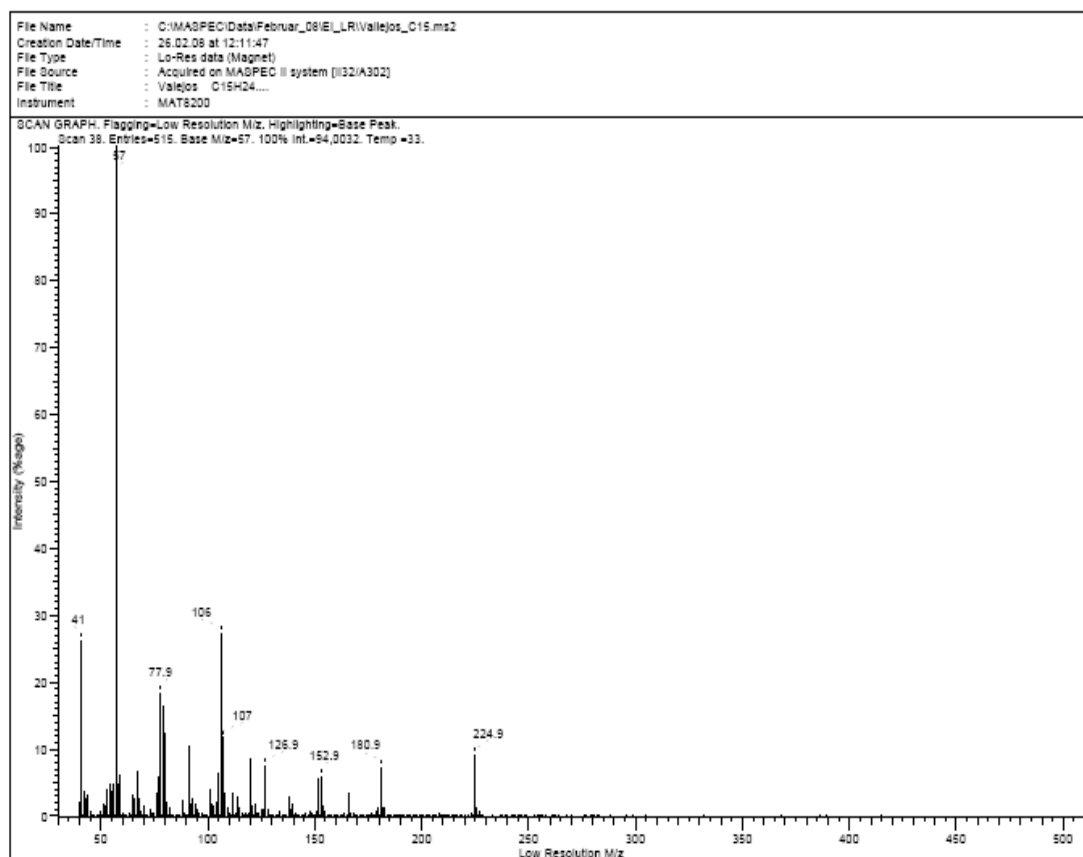
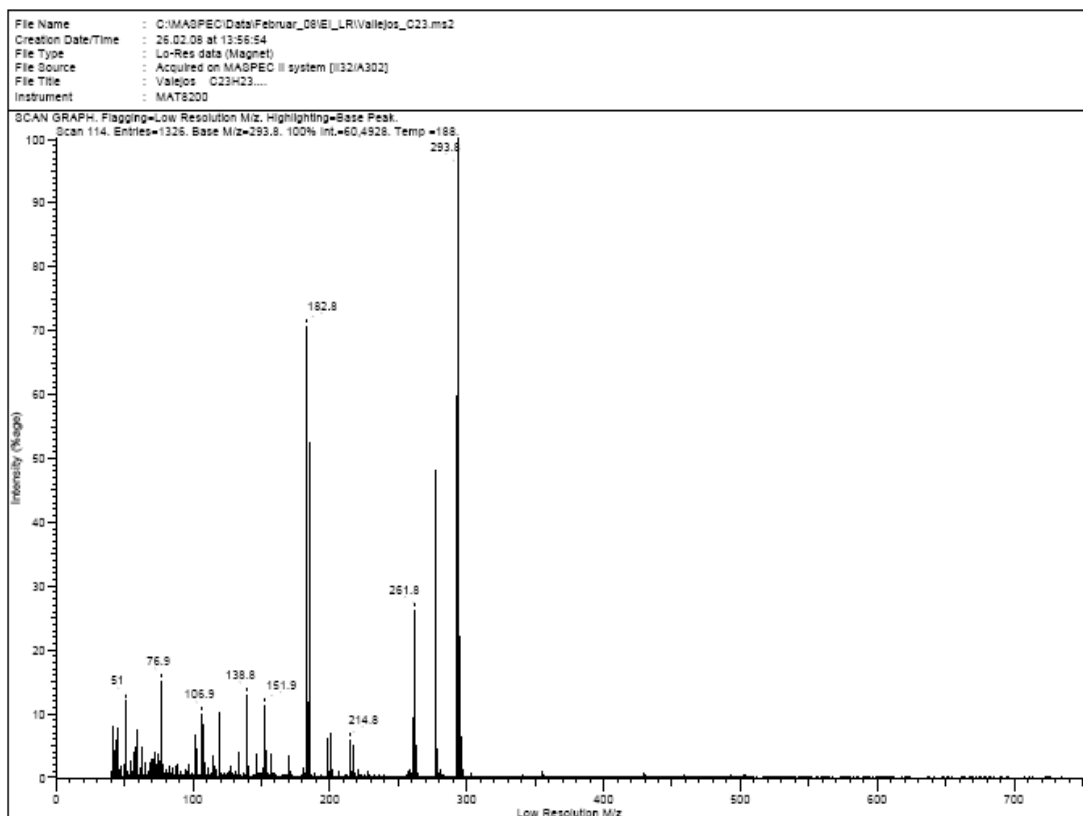
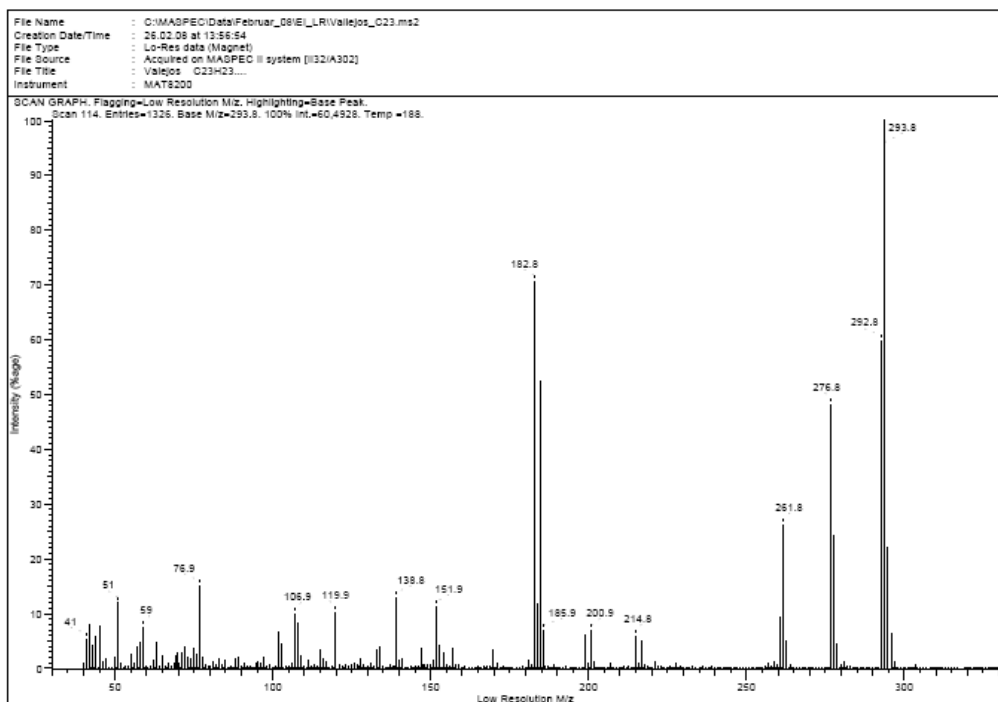


Figura 15.3 Espectro de masas del complejo [Pd(COD)(L4)Cl]

15.3.2.3 $[Au(L2)(PPh_3)]$ Figura 15.4 Espectro de masas del complejo $[Au(L2)(PPh_3)]$ (región de m/z entre 40 y 750)Figura 15.5 Espectro de masas del complejo $[Au(L2)(PPh_3)]$ (región ampliada de m/z entre 40 y 350)

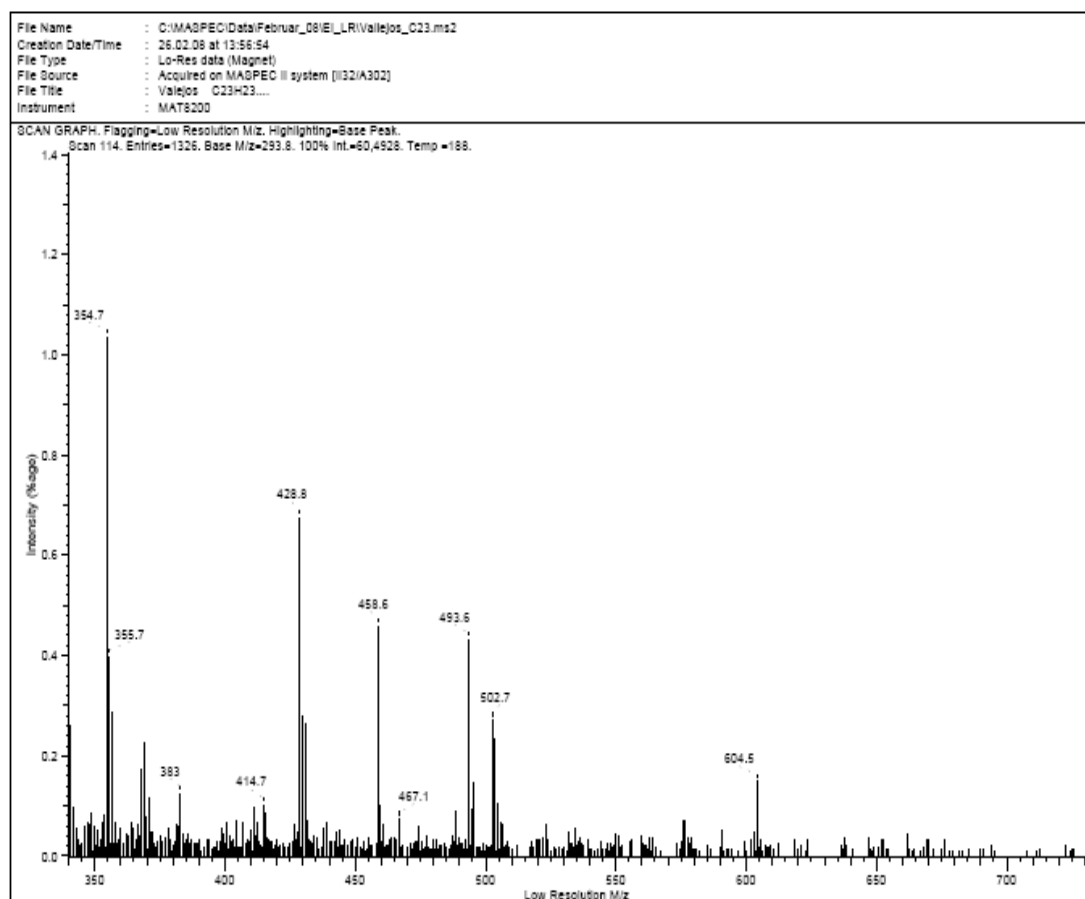


Figura 15.6 Espectro de masas del complejo $[Au(L2)(PPh_3)]$ (región ampliada de m/z entre 350 y 750)

15.4 APÉNDICE IV (DETERMINACIÓN DE LA POBLACIÓN TEÓRICA CONFORMACIONAL TEÓRICA RELATIVA A 25°)

En este trabajo de tesis doctoral se realizó este cálculo teórico principalmente para moléculas contenidas en la primera parte y especialmente para aquellos compuestos para los cuales fueron medidos espectros IR en fase gaseosa y no así para aquellas moléculas que a temperatura ambiente son sólidos o líquidos con muy baja presión de vapor.

A modo de ejemplo en este apéndice se muestra el procedimiento usado y las ecuaciones empleadas para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$.

15.4.1 Determinación de la población teórica relativa de las 3 conformaciones del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ a 25 °C

La determinación del equilibrio conformacional entre dos o más especies se lleva a cabo teniendo en cuenta el análisis termoquímico que se obtiene por medio del cálculo de frecuencias. Las funciones termodinámicas obtenidas por medio del cálculo de frecuencia tales como energía, E° , entalpía, H° y energía libre de Gibbs, G° , están corregidas por la energía de punto cero y la energía térmica del sistema. Para determinar la población relativa porcentual entre dos o más conformaciones se utilizó la ecuación de Boltzman, (ecuación 16.1).

$$P_n = \frac{A_n * e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i * e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (15.1)$$

Donde, P_n es la proporción de cada conformero en el equilibrio a la temperatura T , A_n es la degeneración de cada estructura, G° se refiere a la energía libre de Gibbs en cal.mol^{-1} , R es la constante de los gases ideales ($R = 1,9872 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T se refiere a la temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio en grados Kelvin.

Primeramente se debe determinar si los conformeros a estudiar tienen alguna característica que pueda aumentar la contribución en el equilibrio, es decir que degeneración tienen. Por ejemplo la existencia de enantiómeros los cuales tienen la

misma energía y el mismo espectro vibracional, contribuirá con un $An = 2$ al grado de degeneración de la molécula.

Así, para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables, *syn-syn-syn*, *syn-anti-syn* y *syn-syn-anti* ya que las demás conformaciones, según los resultados teóricos, no contribuirían significativamente (ver Tabla 2.1, Capítulo 2).

A continuación se ejemplifica el cálculo de la población teórica en equilibrio en fase gaseosa a 25°C para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ usando el método B3LYP y la base 6/311++G**. Sea **I** una de las conformaciones estables *syn-syn-syn*, **II** la segunda conformación estable *syn-anti-syn* y por último **III** la tercera conformación *syn-syn-anti*.

1. Se aplicó la ecuación 16.1 para conocer la proporción de la conformación **I** en el equilibrio.

$$P_I = \frac{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}}{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)} + A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)} + A_{III} * e^{\left(\frac{-G_{III}^0}{RT}\right)}}$$

2. Se realiza una inversión de la ecuación y se separan los términos:

$$\frac{1}{P_I} = \frac{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}}{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}} + \frac{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)}}{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}} + \frac{A_{III} * e^{\left(\frac{-G_{III}^0}{RT}\right)}}{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}}$$

Se simplifican los términos,

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0 + G_I^0}{RT}\right)}}{A_I} + \frac{A_{III} * e^{\left(\frac{-G_{III}^0 + G_I^0}{RT}\right)}}{A_I}$$

3. Se reemplazaron los valores numéricos y se despeja P_I :

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{1 * e^{\left(\frac{900,48 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,9872 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)}}{1} + \frac{1 * e^{\left(\frac{840,86 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,9872 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)}}{1}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + 0,2186 + 0,2417$$

$$P_I = 0,6848$$

4. Se realiza el mismo cálculo para el conformero II:

$$\frac{1}{P_{II}} = \frac{A_I * e^{\left(\frac{-G_I^0}{RT}\right)}}{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)}} + \frac{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)}}{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)}} + \frac{A_{III} * e^{\left(\frac{-G_{III}^0}{RT}\right)}}{A_{II} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0}{RT}\right)}}$$

$$\frac{1}{P_{II}} = \frac{A_I * e^{\left(\frac{-G_{II}^0 + G_I^0}{RT}\right)}}{A_{II}} + 1 + \frac{A_{III} * e^{\left(\frac{-G_{II}^0 + G_{III}^0}{RT}\right)}}{A_{II}}$$

5. Se reemplazaron los valores numéricos y se despejó P_{II}:

$$\frac{1}{P_{II}} = 4,13 + 1 + 0,904$$

$$P_{II} = 0,1657$$

6. Se realizó el mismo cálculo para el conformero III, las proporciones halladas para estas tres conformaciones son:

$$P_I = 0,6848$$

$$P_{II} = 0,1657$$

$$P_{III} = 0,1495$$

15.5 APÉNDICE V (ESPECTROS DE RMN)

En esta sección de Apéndices se presenta información complementaria de espectros ^1H y ^{31}P RMN de algunos de los compuestos estudiados en este trabajo de tesis doctoral.

15.5.1 Espectros ^1H RMN

15.5.1.1 $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$

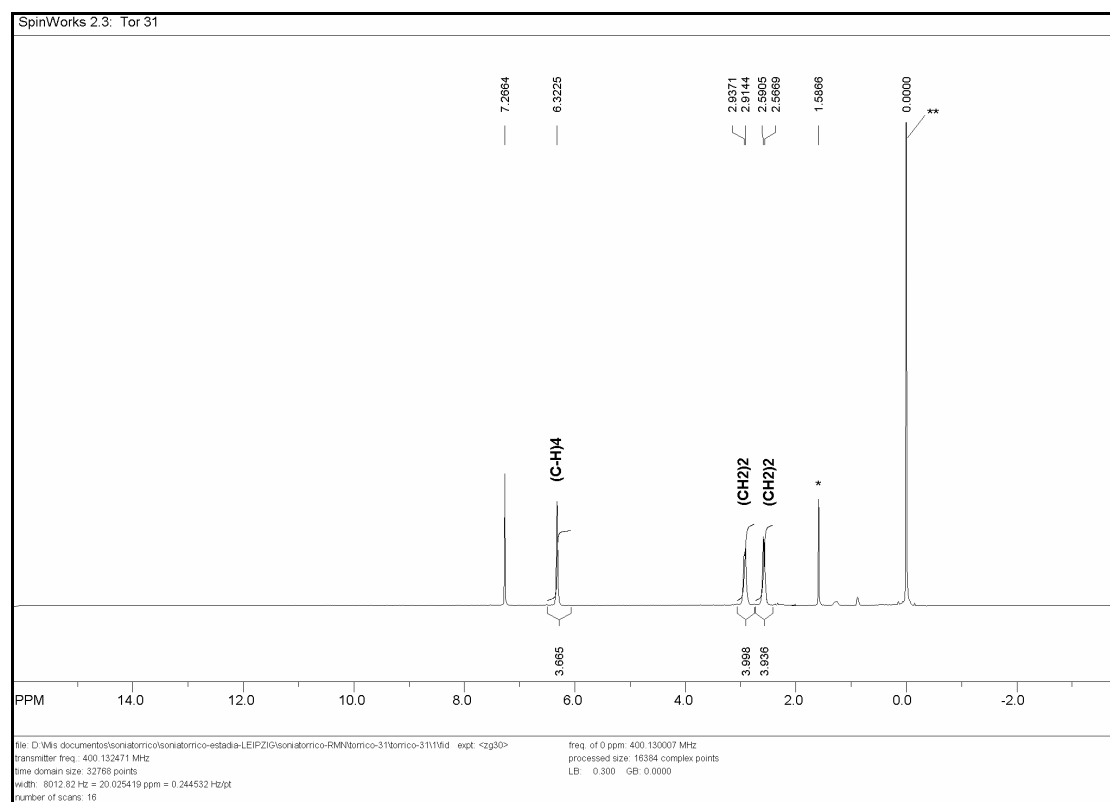
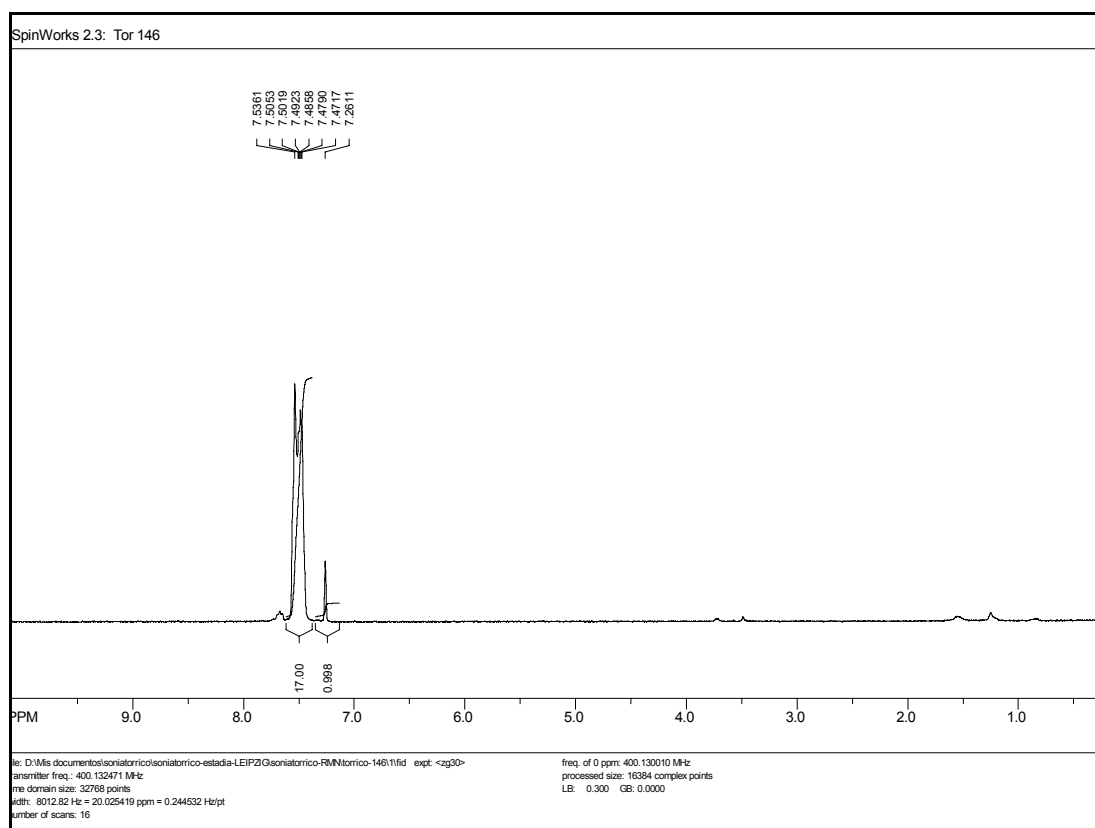


Figura 15.7 Espectro de ^1H RMN del $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$, la señal marcada con * corresponde a los protones del agua y ** corresponde a impurezas introducidas durante la manipulación de la muestra (comúnmente glicerina)

15.5.1.2 AuCIPPh₃Figura 15.8 Espectro de ¹H RMN del AuCIPPh₃

15.5.2 Espectros de ^{31}P RMN

15.5.2.1 AuClPPh_3

SpinWorks 2.3: Tor 146

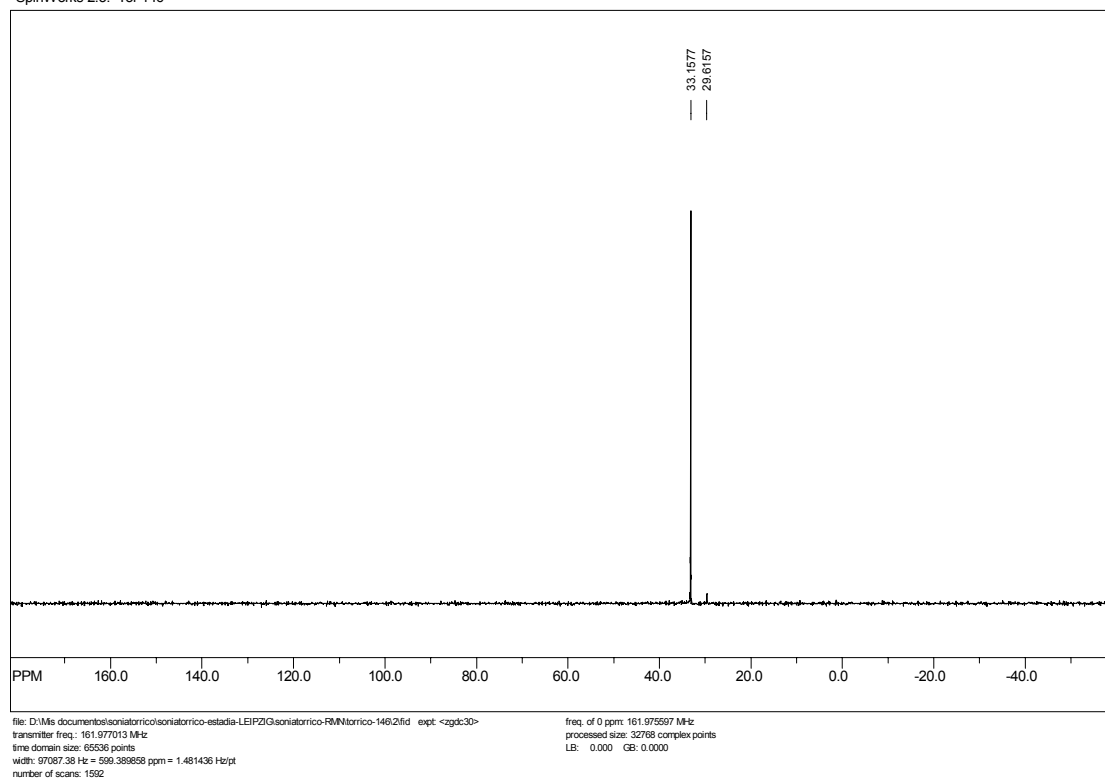
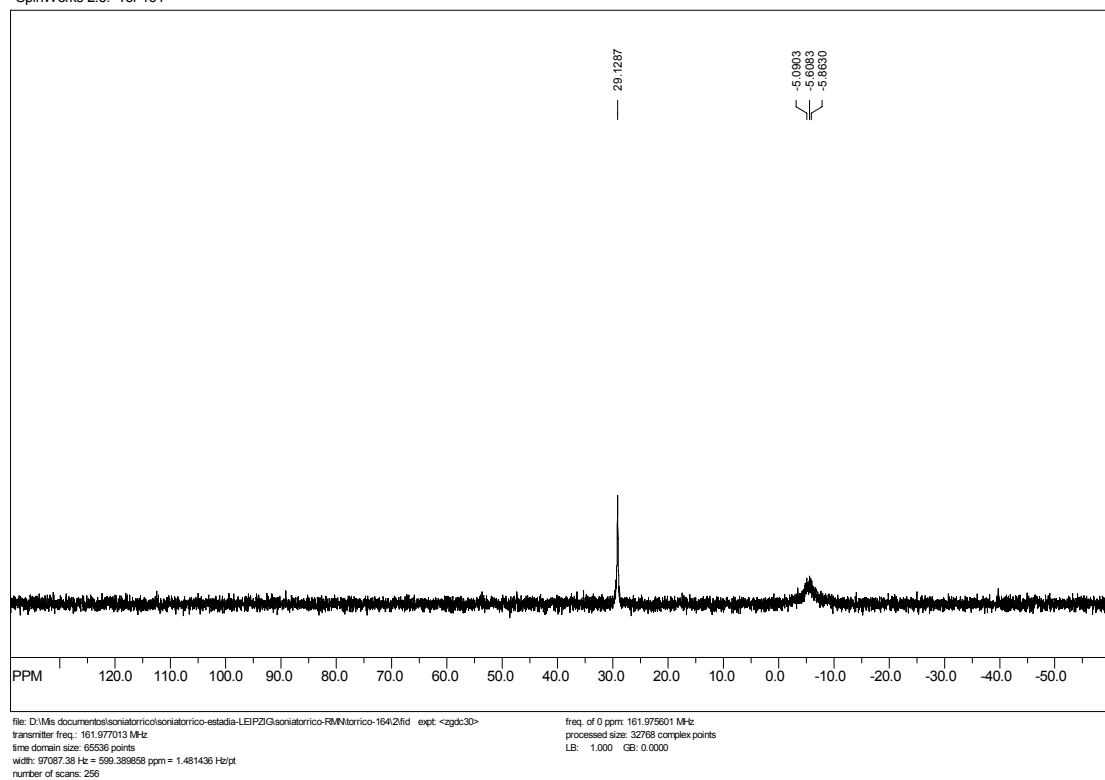


Figura 15.9 Espectro de ^{31}P RMN del aducto de partida AuClPPh_3

15.5.2.2 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

SpinWorks 2.3: Tor 164

Figura 15.10 Espectro de ^{31}P RMN del aducto de partida $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

15.6 APÉNDICE VI (ESPECTROS FTIR)

En esta sección de Apéndices se presenta información complementaria de espectros FTIR de algunos de los compuestos estudiados en este trabajo de tesis doctoral.

15.6.1 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

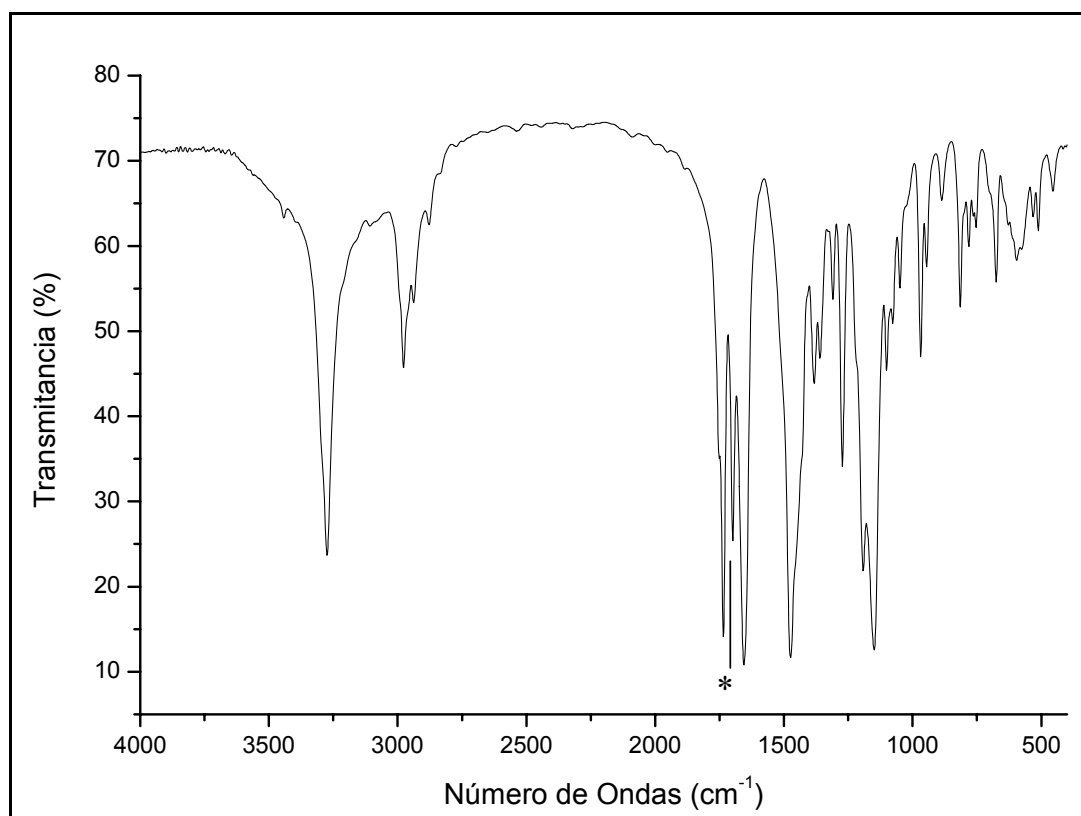


Figura 15.11 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ medido en fase sólida con KBr. La banda marcada con * corresponde al C=O del solvente $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

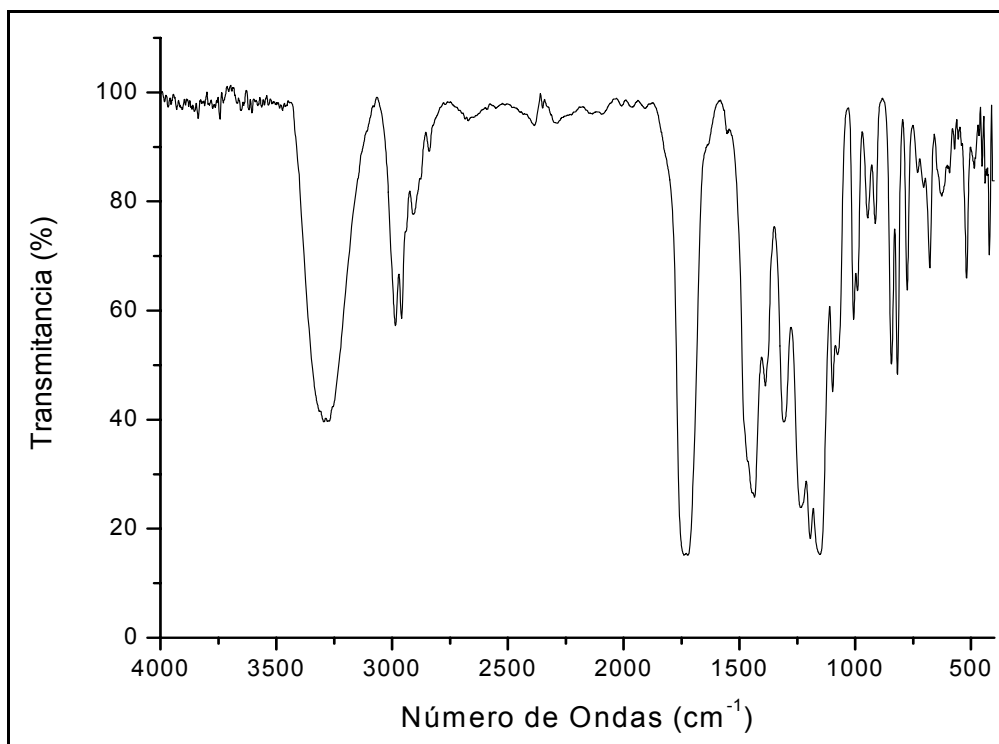
15.6.2 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 

Figura 15.12 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ medido en fase líquida

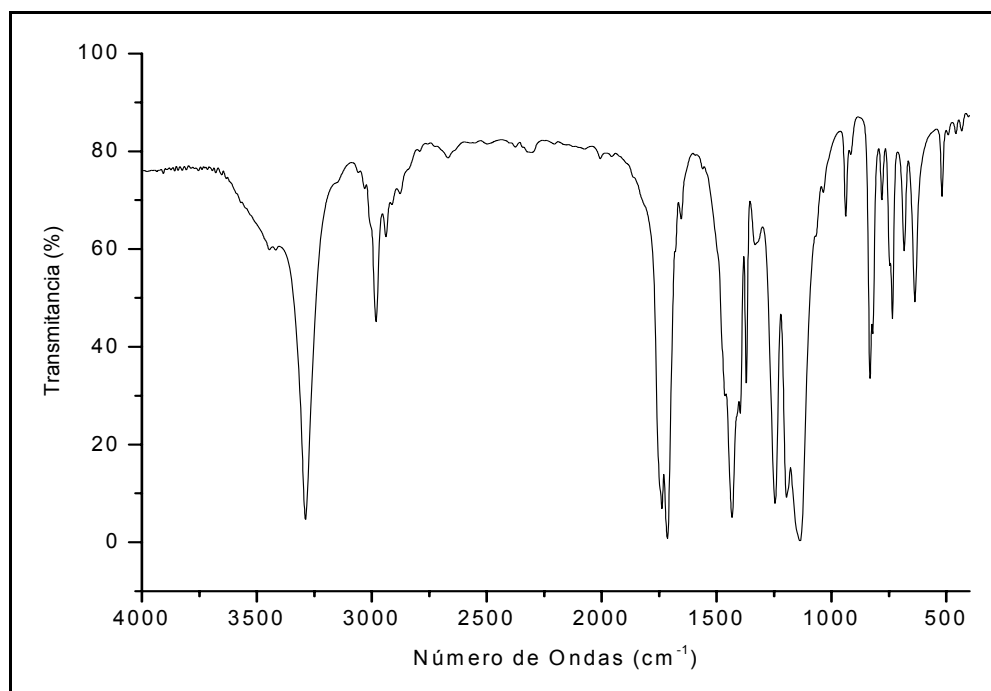
15.6.3 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 

Figura 15.13 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ medido en fase sólida

15.6.4 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_2\text{H}_5$

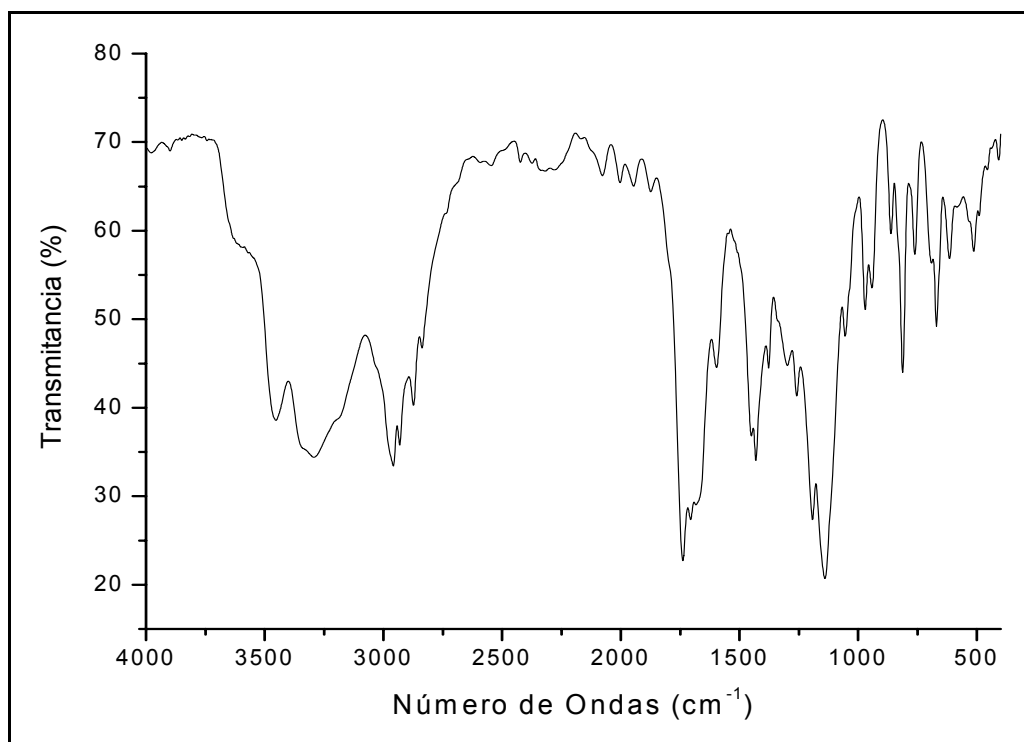


Figura 15.14 Espectro FTIR del $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_2\text{H}_5$ medido en fase líquida

15.6.5 Espectro FTIR del Pd(COD)Cl_2

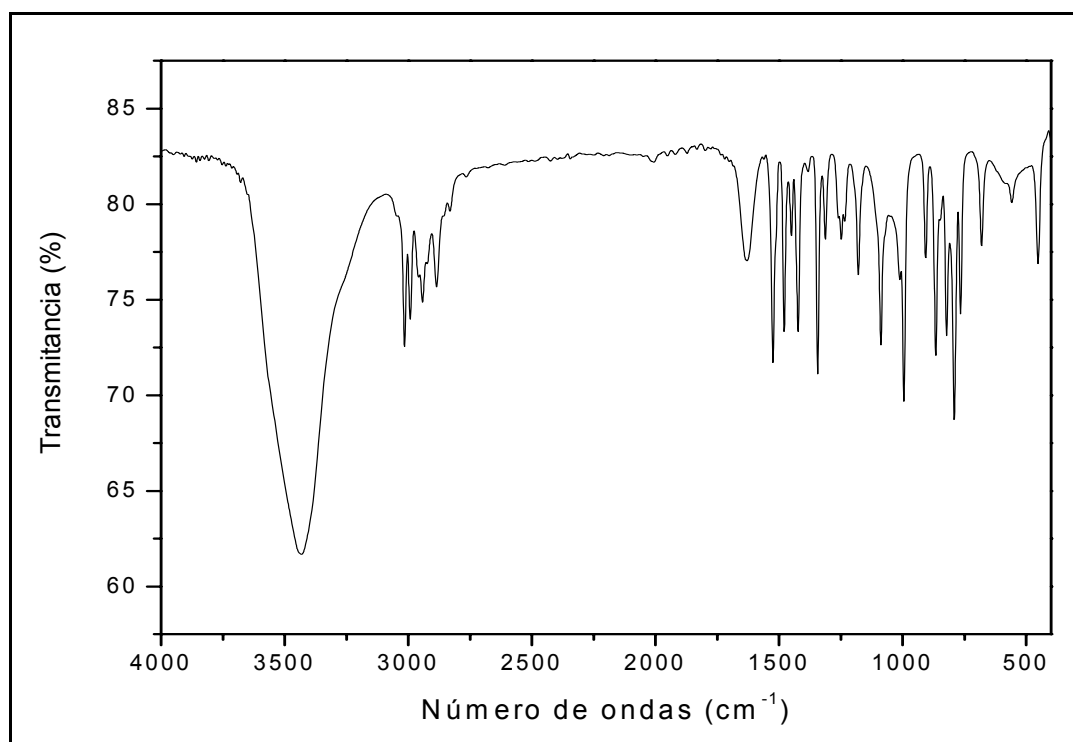
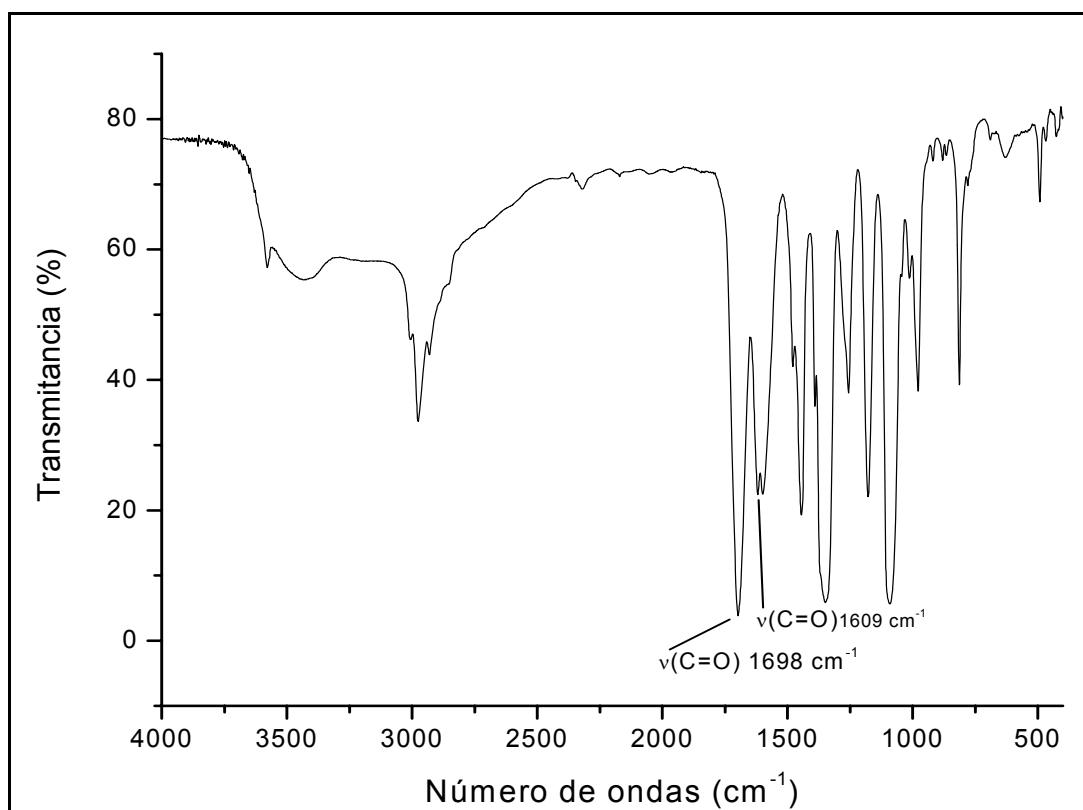


Figura 15.15 Espectro FTIR del Pd(COD)Cl_2 medido en fase sólida

15.6.6 Espectro FTIR de la sal $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ **Figura 15.16** Espectro FTIR de la sal $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

15.6.7 Espectro FTIR del complejo [Pd(COD)(L2)Cl]

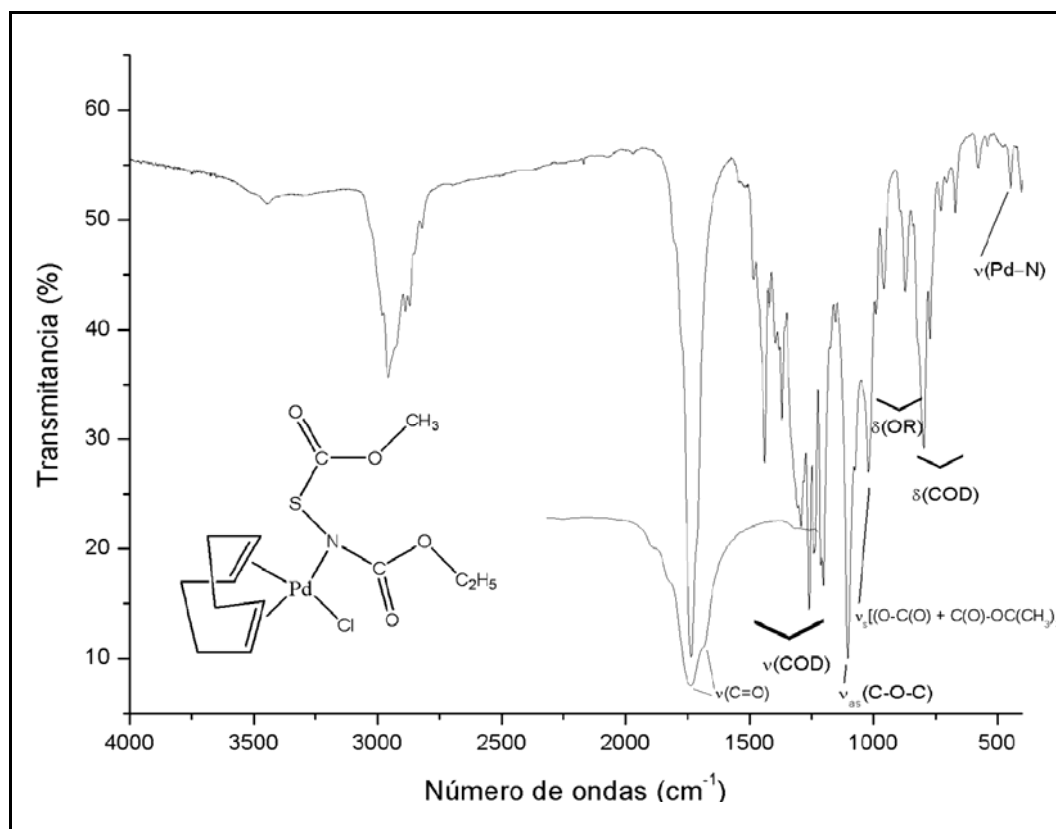


Figura 15.17 Espectro FTIR del complejo de Pd(II) [Pd(COD)(L2)Cl]

15.7 APÉNDICE VII (ASIGNACIÓN DE MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN)

En esta sección se presenta la asignación de los modos normales de vibración de la $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$ y de los tiocarbamatos de O-metilo y O-etilo, respectivamente.

15.7.1 $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$

Tabla 15.32 Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$

Modo	Experimental		Calculado ^e		Asignación/ (Descripción Aproximada) ^{a,b}
	IR ^c	Raman ^d	<i>anti-anti</i> ^f	<i>syn-anti</i> ^g	
	3448				2 x ν_{10}
ν_1	3248 vs	3246	3593 (0.05)	3601 (0.05)	$\nu_s(\text{N-H})$ /A
ν_2			3586 (0.01)	3581 (0.04)	$\nu_{as}(\text{N-H})$ /B
	3126 vvw				Impurity
ν_3		3044	3168 (0.00)	3171 (0.00)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (1)/A
ν_4	3014 vvw	3016	3168 (0.01)	3168 (0.00)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (2)/B
ν_5			3135 (0.02)	3138 (0.01)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)^{a,b}$ (1)/A
ν_6			3135 (0.00)	3134 (0.01)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)^{a,b}$ (2)/B
ν_7			3057 (0.00)	3058 (0.02)	$\nu_s(\text{CH}_3)^{a,b}$ (1)/A
ν_8	2957 vw	2958	3057 (0.05)	3057 (0.02)	$\nu_s(\text{CH}_3)^{a,b}$ (2)/B
	2868	2841			$\nu_{11} + \nu_{21}$
ν_9			1818 (0.06)	1812 (0.22)	$\nu(\text{C=O})^{a,b,c}$ (1)/A
ν_{10}	1732 vs	1730	1800 (0.39)	1804 (0.16)	$\nu_{as}(\text{C=O})^{a,b}$ /B
ν_{11}	1650 vs	1650	1791 (0.15)	1785 (0.22)	$\nu_s(\text{C=O})^{a,b} + \nu_{as}(\text{C=O})^c$ /A
	1630				2 x ν_{31}
ν_{12}			1496 (0.00)	1496 (0.01)	$\rho_s(\text{CH}_2)^{a,b}$ (1)/A
ν_{13}			1496 (0.01)	1496 (0.01)	$\rho_s(\text{CH}_2)^{a,b}$ (2)/B
ν_{14}	1497 s	1496	1485 (0.01)	1484 (0.01)	$\rho_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (1)/A
ν_{15}			1485 (0.00)	1484 (0.01)	$\rho_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (2)/B
ν_{16}	1456 w	1455	1467 (0.02)	1467 (0.01)	$\rho_s(\text{CH}_3)^{a,b}$ (2)/B
ν_{17}			1467 (0.00)	1467 (0.01)	$\rho_s(\text{CH}_3)^{a,b}$ (1)/A
ν_{18}	1431 m	1433	1448 (0.27)	1461 (0.22)	$\rho_s(\text{N-H})$ /A
ν_{19}			1421 (0.02)	1393 (0.02)	$\rho_{as}(\text{N-H})$ /B
	1331				2 x ν_{36}
	1262				$\nu_{36} + \nu_{39}$
ν_{20}			1212 (0.04)	1223 (0.06)	$\rho_s(\text{CH}_3\text{O})^{a,b}$ (1)/A
ν_{21}	1206 vs	1195	1211 (0.18)	1210 (0.03)	$\rho_{as}(\text{CH}_3\text{O})^{a,b}$ (2)/B
ν_{22}	1167 vs	1158	1181 (0.35)	1208 (0.16)	$\nu_{as}(\text{COC})^{a,b}$ (2) + $\rho_s(\text{N-H})$ /B
ν_{23}			1178 (0.10)	1173 (0.09)	$\nu_{as}(\text{COC})^{a,b}$ (1)/A
ν_{24}			1168 (0.00)	1168 (0.00)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (1)/A
ν_{25}			1168 (0.00)	1168 (0.00)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)^{a,b}$ (2)/B
ν_{26}			1134 (1.00)	1161 (1.00)	$\nu_{as}(\text{N-C-N}) + \rho_s(\text{N-H})$ /B
ν_{27}	1094 vvw	1065	1037 (0.01)	1028 (0.02)	$\nu_s(\text{N-C-N})$ /A
	1020				2 x ν_{39}
ν_{28}	939 w	940	964 (0.01)	964 (0.00)	$\nu(\text{CH}_3\text{O})^{a,b}$ (1)/A
ν_{29}			964 (0.01)	957 (0.00)	$\nu(\text{CH}_3\text{O})^{a,b}$ (2)/B
ν_{30}			929 (0.00)	912 (0.01)	$\delta_s(\text{N-C-N})$ /A

v ₃₁	815 m	821	824 (0.04)	842 (0.00)	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₃₂			824 (0.00)	824 (0.02)	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₃₃			813 (0.03)	820 (0.02)	$\nu(\text{S}-\text{N})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₃₄			761 (0.01)	756 (0.01)	$\delta_{\text{oop}}(\text{NC}(\text{O})\text{N})/\text{B}$
v ₃₅			729 (0.01)	681 (0.00)	$\delta(\text{N}-\text{C}=\text{O})^{\text{a,b}}$ /B
v ₃₆	677 w		675 (0.01)	673 (0.01)	$\delta_{\text{oop}}(\text{OC}(\text{O})\text{S})^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₃₇	668 sh		672 (0.01)	588 (0.00)	$\delta_{\text{oop}}(\text{OC}(\text{O})\text{S})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₃₈			515 (0.00)	523 (0.00)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₃₉	509 w	518	505 (0.01)	507 (0.02)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{S})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₄₀	438 vvw	440	453 (0.08)	487 (0.01)	$\delta_{\text{oop}}(\text{N}-\text{H})^{\text{s}}$ /B
v ₄₁		391	423 (0.00)	471 (0.01)	$\rho_{\text{s}}(\text{S}-\text{N}-\text{C})^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₄₂		341	378 (0.04)	462 (0.08)	$\delta_{\text{oop}}(\text{N}-\text{H})^{\text{as}}$ /A
v ₄₃			372 (0.01)	375 (0.00)	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{S})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₄₄			324 (0.02)	346 (0.02)	$\tau(\text{COC}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (1) + $\rho_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})/\text{A}$
v ₄₅		289	305 (0.07)	314 (0.02)	$\tau(\text{COC}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (2) + $\tau(\text{S}-\text{N}-\text{C}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₄₆			266 (0.00)	287 (0.02)	$\tau(\text{CS}-\text{NC})^{\text{a,b}}$ (2) /B
v ₄₇		215	260(0.00)	250 (0.00)	$\delta_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})/\text{A}$
v ₄₈			207 (0.00)	210 (0.00)	aleteo de la rama izquierda de la molécula
v ₄₉			189 (0.00)	194 (0.00)	aleteo de la rama derecha de la molécula
v ₅₀			188 (0.00)	179 (0.00)	$\rho_{\text{s}}(\text{N}-\text{H}) + \rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (2)/B
v ₅₁			149 (0.00)	146 (0.00)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{O})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₅₂			140 (0.00)	137 (0.00)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{O})^{\text{a,b}}$ (1)/B
v ₅₃			119 (0.00)	116 (0.00)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₅₄			115 (0.00)	114 (0.00)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₅₅			88 (0.00)	79 (0.00)	torsión de toda la molécula/B
v ₅₆			70 (0.00)	69 (0.00)	$\tau(\text{COC}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₅₇			64 (0.00)	61 (0.00)	$\tau(\text{COC}=\text{O})^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₅₈			48 (0.00)	48 (0.00)	$\rho(-\text{SC}(\text{O})\text{OC}-)^{\text{a,b}}$ (1)/A
v ₅₉			27 (0.00)	28 (0.00)	$\rho(-\text{SC}(\text{O})\text{OC}-)^{\text{a,b}}$ (2)/B
v ₆₀			21 (0.00)	21 (0.00)	$\tau(\text{SC}-\text{OC})^{\text{a,b}}$ (1)/A

^a Lado izquierdo de la molécula respecto al grupo carbonilo central C2=O3; ^b Lado derecho de la molécula respecto al grupo carbonilo central C2=O3; ^c Intensidad de las bandas: vs = muy intenso, s = intenso, m = media, sh = hombro, w = débil, vw = muy débil, vvw = muy muy débil; ^d sólido a temperatura ambiente. ^e En paréntesis la intensidad de la banda. ^f Conformación observada experimentalmente por difracción de rayos X. ^g Conformación más estable en fase gaseosa encontrada por métodos teóricos. (1) Movimiento simétrico **a** respecto a **b**. (2) Movimiento antisimétrico de **a** respecto de **b**.

15.7.2 CH₃OC(S)N(H)C(O)OCH₃

Tabla 15.33 Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del CH₃OC(S)N(H)C(O)OCH₃

Modo	Experimental		Calculado ^e	Asignación/ (Descripción aproximada) ^{a,b} (1,2) /Simetría
	IR ^c	Raman ^d	B3LYP/6-311++G** s-s-a	
	3511			2 x v ₈
	3293			v ₈ + v ₁₃
v ₁	3216 m	3192 (5)	3622 (10)	v(N-H) /A'
v ₂	3026 w	3029 (25)	3163 (2)	v _{as} (CH ₃) ^b /A'
v ₃	3007 w	3009 (10)	3162 (2)	v _{as} (C-H) ^a /A'
v ₄	2965 w	2997 (10)	3133 (2)	v _{as} (C-H) ^b /A''
v ₅	2950 w	2965 (57)	3129 (2)	v _{as} (C-H) ^a /A''
v ₆	2887 vvw	2948 (65)	3055 (2)	v _s (CH ₃) ^{a,b} /A'
v ₇	2855 vvw	2851 (12)	3054 (6)	v _{as} (CH ₃) ^{a,b} /A'
v ₈	1768 vs	1761 (95)	1828 (56)	v(C=O) /A'
v ₉	1548 vs	1493 (38)	1541 (100)	δ(N-H) /A'
v ₁₀		1441 (35)	1500 (2)	ρ _s (CH ₂) ^a /A''
v ₁₁		1423 (10)	1492 (2)	ρ _s (CH ₂) ^b /A''
v ₁₂			1484 (1)	δ _s (CH ₃) ^a /A'
v ₁₃	1451 s		1481 (26)	δ _{as} (CH ₃) ^{a,b} (2)/A'
v ₁₄	1423 vw		1479 (2)	δ _{as} (CH ₃) ^b /A''
v ₁₅	1345 m	1345 (22)	1469 (6)	ρ _s (CH ₃) ^{a,b} (2)/A'
v ₁₆	1280 w		1347 (44)	v _{as} (N-C(S)-O) + ρ _s (CH ₃) ^b /A'
v ₁₇	1255 vs	1245 (40)	1266 (43)	v(C=S) + v _s (N-C(S)-O) /A'
v ₁₈			1212 (1)	δ _{as} (CH ₃) ^a /A'
v ₁₉	1205 vvs	1205 (32)	1201 (45)	v _{as} (O-C(O)-N) + ρ _s (CH ₃) ^b /A'
v ₂₀			1175 (<1)	δ(CH ₃) ^a /A''
v ₂₁			1169 (<1)	δ(CH ₂) ^b /A''
v ₂₂	1152 m	1146 (35)	1162 (48)	δ(CH ₃) ^b /A'
	1101			2 x v ₃₀
v ₂₃	1070 vs	1068 (45)	1099 (47)	v _{as} (CH ₃ -O ^a + O-CH ₃ ^b) /A'
v ₂₄	1032 w	1031 (9)	1048 (3)	v _s (CH ₃ -O ^a + O-CH ₃ ^b) + v _s (C-N-C) /A'
v ₂₅	928 vvw	930 (100)	945 (3)	v _s (C-O-C) ^a /A'
v ₂₆	790 w	781 (93)	795 (<1)	v _s (C-O-C) ^b /A'
v ₂₇	765 w		772 (3)	δoop(O-C(O)S) /A''
v ₂₈	725 m	728 (30)	731 (2)	δ(O-C=O) ^a + δ(O=C-N) /A'
v ₂₉	639 w	638 (30)	646 (10)	ρ(N-H) /A''
v ₃₀	590 w	583 (70)	635 (1)	δoop(N-C(S)O) /A'
v ₃₁			596 (<1)	τ(C-O-C-H) ^b /A'
v ₃₂	410 vw	404 (45)	389 (1)	τ(O=C-N-H) ^a + τ(N-C-O-C) ^b (1)/A'
v ₃₃		347 (76)	337 (1)	τ(O=C-N-H) ^a + τ(N-C-O-C) ^b (2)/A'
v ₃₄		317 (10)	300 (4)	torsion de toda la molécula /A'
v ₃₅		268 (28)	246 (<1)	aletéo de toda la molécula /A'
v ₃₆		217 (7)	201 (1)	δ _{as} (CH ₃) ^a + δ _{as} (CH ₃) ^b (2) /A''
v ₃₇		163 (30)	167 (<1)	δ _s (CH ₃) ^a + δ _s (CH ₃) ^b (1) /A''
v ₃₈			147 (<1)	δ _s (CH ₃) ^a + δ _s (CH ₃) ^b (2) /A''
v ₃₉			131 (<1)	τ _s (O-CH ₃ ^a + O-CH ₃ ^b) /A'
v ₄₀			118 (<1)	τ(CH ₃) ^a /A''
v ₄₁			65 (<1)	τ(CH ₃) ^a /A''
v ₄₂			44 (<1)	δoop(N-C-O) ^b + τ _s (O-CH ₃ ^b) /A''

^a grupo metilo de la molécula vecino al C=O. ^b metilo vecino al grupo C=S. ^c intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s =intenso, m = mediano, sh = hombror, w =débil, vw = muy débil, vvw =muy muy débil; ^d sólido a temperatura ambiente, in paréntesis la intensidad Raman relativa (1,7 u. a. = 100 %); ^e en paréntesis la intensidad relativa de las bandas para la forma más estable (100% = 679.10 Km/mol). (1) movimiento del grupo del lado **a** simétrico respecto al lado **b** (2) movimiento del lado **a** antisimétrico respecto al lado **b**.

15.7.3 CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃

Tabla 15.34 Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del CH₃CH₂OC(S)N(H)C(O)OCH₃

Experimental			Calculado ^f	Asignación/ (Descripción aproximada) ^{a,b} (1,2)
Modo	IR ^d	Raman ^e	B3LYP/6-311++G**	/Simetría
			s-a-s-a	
	3513			2 x v ₁₀
	3292			v ₁₀ + v ₁₁
v ₁	3204 s	3188 (20)	3621 (9)	v(N-H) /A'
v ₂	3053 vvw	3055 (25)	3161 (2)	v _{as} (CH ₃) ^a /A'
v ₃	3016 vw	3015 (25)	3127 (2)	v _{as} (C-H) ^a /A'
v ₄	2995 w	2990 (50)	3124 (4)	v _{as} (C-H) ^{b,c} (1)/A'
v ₅	2966 w	2968 (98)	3108 (3)	v _{as} (CH ₃) ^c /A'
v ₆	2945 vvw	2937 (60)	3098 (<1)	v _{as} (C-H) ^{b,c} (2)/A''
v ₇	2905 vvw	2904 (40)	3058 (1)	v _s (CH ₂) ^b /A'
v ₈	2873 vvw	2873 (20)	3053 (5)	v _s (CH ₃) ^a /A'
v ₉	2842 vvw	2841 (20)	3041 (2)	v _s (CH ₃) ^c /A'
v ₁₀	1770 vs	1768 (100)	1826 (53)	v(C=O) + ρ(N-H) /A'
v ₁₁	1537 vs		1537 (100)	δ(N-H) /A'
v ₁₂			1517 (6)	ρ(CH ₂) ^{b,c} (2)/A'
v ₁₃	1490 vvw	1493 (5)	1499 (6)	ρ _{as} (CH ₃) ^a /A'
v ₁₄	1475 w	1465 (50)	1497 (1)	ρ _{as} (CH ₃) ^c + ρ(CH ₂) ^b (1)/A''
v ₁₅	1458 w	1453 (30)	1483 (2)	ρ _{as} (CH ₃) ^{a,c} (2)/A''
v ₁₆	1445 vvw		1483 (<1)	ρ _{as} (CH ₃) ^{a,c} (1)/A''
v ₁₇	1431 w	1431 (5)	1470 (<1)	ρ _s (CH ₃) ^a /A'
v ₁₈	1402 m	1399 (7)	1431 (7)	ρ _s (CH ₃) ^c + ρ _s (CH ₂) ^b (2)/A''
v ₁₉	1374 m	1373 (3)	1409 (13)	ρ _s (CH ₃) ^c + ρ _s (CH ₂) ^b (1)/A''
v ₂₀	1315 m	1310 (25)	1331 (47)	v _{as} (N-C(S)-O) + ρ _s (CH ₂) ^b /A'
v ₂₁	1292 vvw		1292 (<1)	ρ(CH ₂)/A''
v ₂₂	1266 s	1265 (15)	1264 (46)	v(C=S) + v _s (N-C-O) ^b /A'
v ₂₃	1207 vs	1199 (20)	1211 (1)	δ _{as} (CH ₃) ^a /A'
v ₂₄	1190 vs	1183 (12)	1182 (98)	v _{as} (N-C(S)-O) /A'
v ₂₅			1175 (<1)	δ _s (CH ₃) ^a /A''
v ₂₆	1157 w(sh)	1156 (5)	1174 (1)	δ(CH ₂) ^b + δ(CH ₃) ^c (2)/A''
v ₂₇	1106 m	1108 (30)	1128 (6)	δ _{as} (CH ₃) ^c /A'
v ₂₈	1054 vs	1051 (60)	1078 (38)	v _{as} (CH ₃ -O + O-CH ₂) /A'
v ₂₉	1028 m(sh)		1049 (5)	v _s (CH ₃ -O + O-C ₂ H ₅) /A'
v ₃₀	975 vvw	973 (45)	981 (<1)	δ(C-N-C) + δ(C-C-H) ^b /A'
v ₃₁	916 w	917 (48)	930 (3)	v _s (C-O-C) ^a /A'
v ₃₂	822 vvw	817 (2)	814 (<1)	δ(CH ₂) ^b + δ(CH ₃) ^c (1)/A''
v ₃₃	775 w(sh)		778 (<1)	δ(C-O-C) ^b + δ(CH ₃) ^c /A'
v ₃₄	766 w	769 (95)	772 (3)	δ _{oop} (O-C(O)S) /A''
v ₃₅	741 w		731(1)	δ(O-C=O) ^a + δ(O=C-N) /A'
v ₃₆	724 w	728 (30)	653 (9)	ρN-H /A''
v ₃₇	646	643 (12)	633 (1)	δ _{oop} (N-C(S)O) /A'
v ₃₈	606 w	598 (35)	613 (<1)	τ((S)C-O-C) ^b + δ(O-C-C) ^{b,c} /A'

V ₃₉		404 (25)	395 (<1)	$\tau(\text{C-O-C})^{\text{b,c}} + \delta(\text{O=C-N})/\text{A}'$
V ₄₀		382 (65)	368 (<1)	$\delta(\text{C-O-C})^{\text{a}} + \delta(\text{O-C-C})^{\text{b}} / \text{A}'$
V ₄₁		327 (40)	315 (1)	δ de toda la molécula ^{a,b,c} (1) /A'
V ₄₂		299 (10)	284 (3)	δ de toda la molécula ^{a,b,c} (2)/A'
V ₄₃		227 (20)	254 (<1)	$\tau(\text{C-CH}_3)^{\text{b,c}} / \text{A}''$
V ₄₄		218 (22)	193 (<1)	aleteo de toda la molécula /A'
V ₄₅			184 (1)	$\tau_{\text{as}}(\text{O-CH}_3^{\text{a}} + \text{C-CH}_3^{\text{c}}) + \delta_{\text{oop}}(\text{N-O-C})^{\text{b}}$
V ₄₆		142 (55)	139 (<1)	$\delta_{\text{oop}}(\text{N-C-O})^{\text{b}} + \tau_{\text{s}}(\text{O-CH}_3^{\text{a}} + \text{C-CH}_3^{\text{c}})$
V ₄₇			105 (<1)	$\tau(\text{CH}_3)^{\text{a}} / \text{A}''$
V ₄₈			97 (<1)	torsión de toda la molécula /A'
V ₄₉			70 (<1)	$\tau(\text{O-C-C})^{\text{b,c}} / \text{A}''$
V ₅₀			60 (<1)	$\tau(\text{CH}_3)^{\text{a}} + \tau(\text{CH}_2\text{-CH}_2)^{\text{b,c}} (1) / \text{A}''$
V ₅₁			36 (<1)	$\tau(\text{CH}_3\text{-O})^{\text{a}} + \tau(\text{CH}_2\text{-CH}_2)^{\text{b,c}} (2) / \text{A}''$

^a Metilo del resto metoxi de la molécula. ^b CH₂ del grupo etilo. ^c Metilo del grupo etilo de la molécula. ^d Intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s =intenso, m = medio, sh =hombro, w = débil, vw =muy débil, vvw = muy débil; ^e sólido a temperatura ambiente, en paréntesis la intensidad Raman relativa (2,1 u. a. = 100 %); ^f En paréntesis la intensidad relativa de las bandas para la conformación más estable, (100% = 705.99 Km/mol (s-a-s-a)). (1) Movimiento simétrico del resto **b** respecto a **c** o el resto **a** respecto a **b/c**. (2) Movimiento antisimétrico del lado **b** respecto al **c** o del lado **a** respecto al **b/c**.

15.8 APÉNDICE VIII (ESPECTROS DE RMN BIDIMENSIONAL, HSQC)

15.8.1 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

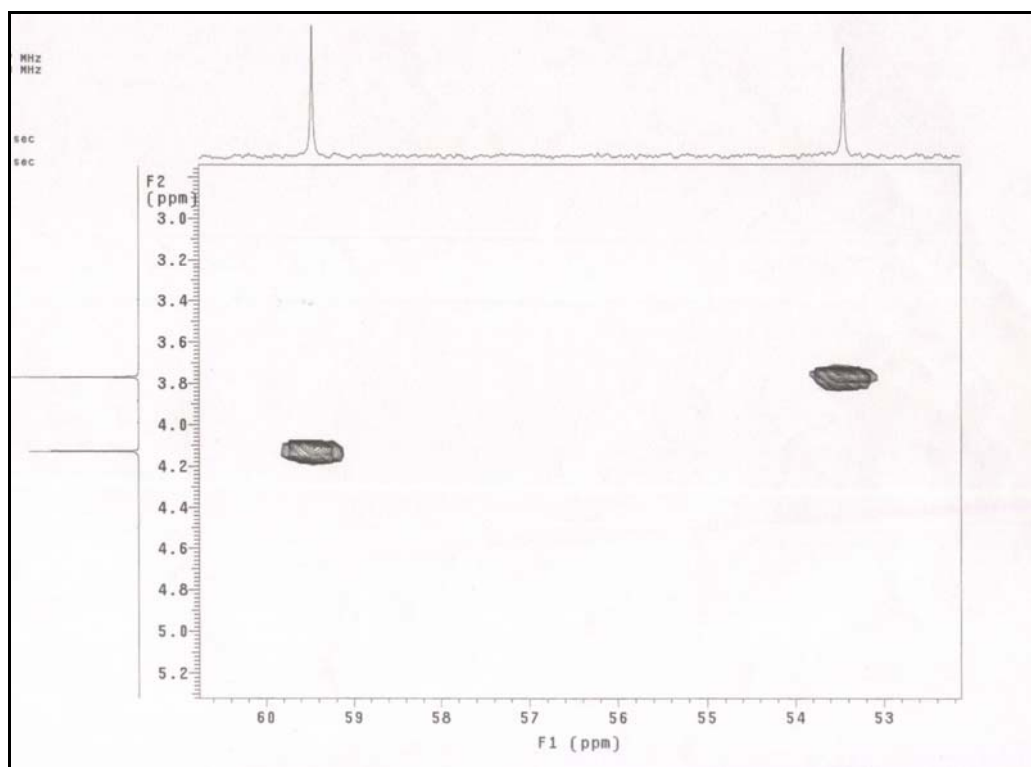


Figura 15.18 Espectro RMN bidimensional (HSQC) del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

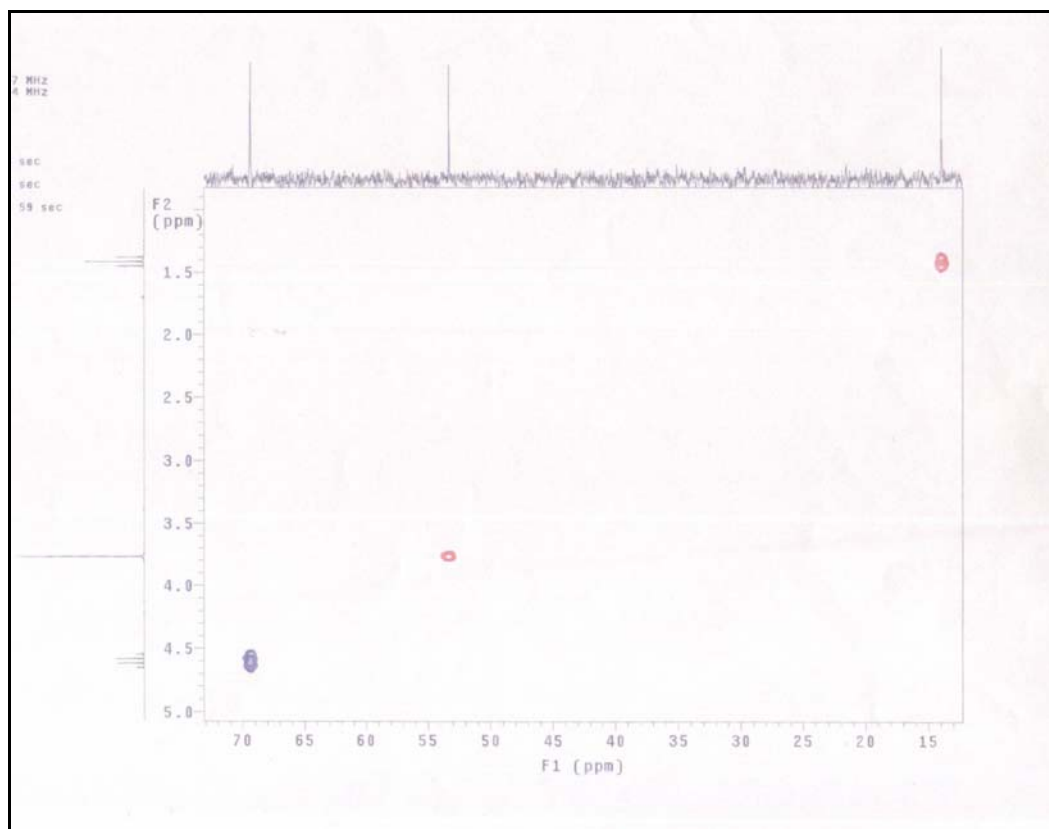
15.8.2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 

Figura 15.19 Espectro RMN bidimensional (HSQC) del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

15.9 REFERENCIAS

- [1] I. U. f. P. a. A. Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *45*, 11.
- [2] M. F. Erben, Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **2005**.

PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO

[1] " Preparation and Properties of Methoxycarbonylsulfenyl Isocyanate, $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ ", S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9074-9080.

[2] " Structural effects and hydrogen bonds on N,N'-di(methoxycarbonylsulfenyl)urea, $[\text{CH}_3\text{OC(O)SNH}]_2\text{CO}$, studied by experimental and theoretical methods", S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2009**, 918 (1-3), 146-153.

[3] " O-alkyl N-methoxycarbonyl thiocarbamates, $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ (R = CH_3 -, CH_3CH_2 -): Structural and Vibrational Properties in the Solid Phase", S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, O. E. Piro, E. Castellano, C. O. Della Védova, *Polyhedron* **2009**, Trabajo aceptado.

[4] " Methoxycarbonyl Perfluoromethane Disulfide, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$: Synthesis, Structure in Solid State and Conformational Properties", S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, C. O. Della Védova, **2008**, A ser enviado.