
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

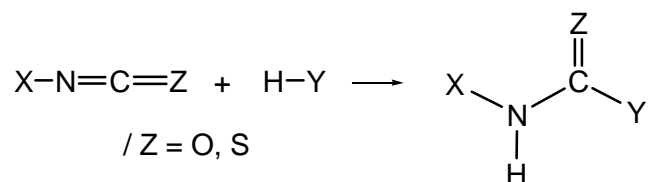
exhaustivo que se llevó a cabo para cada uno de los mismos. Al final de estos Capítulos que componen esta primera parte, se presenta un Capítulo de conclusiones parciales que dan cuenta de las propiedades comunes que presentan los compuestos de cada uno de los grupos antes mencionados.

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.