



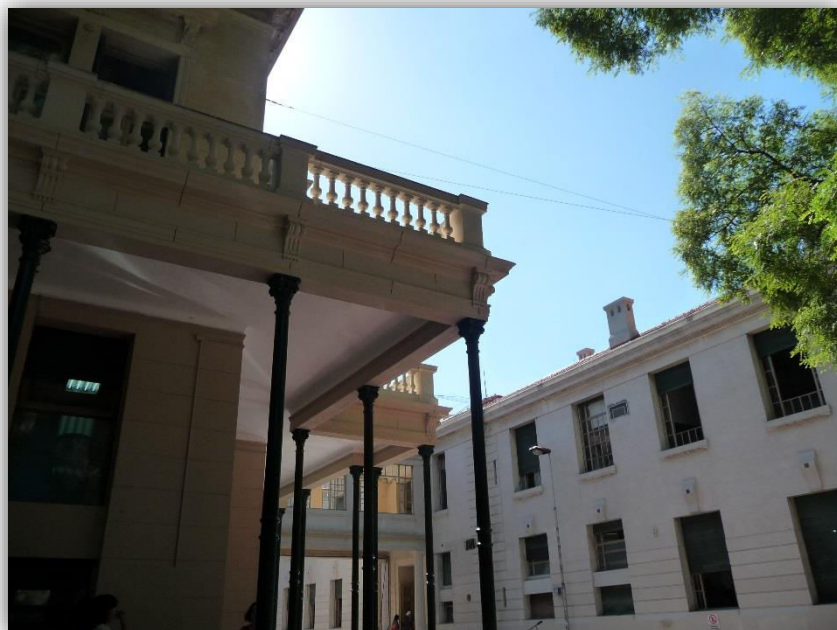
Universidad Nacional De La Plata
Facultad De Ciencias Exactas
Departamento De Química

Trabajo de Tesis Doctoral

“Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas”

Licenciada en Bioquímica Luciana Celeste Juncal

Directora: Dra. Rosana Mariel Romano



Se realizó el presente trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, en el área Química (Cat. A 219/99 CONEAU) en el Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR) del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Prof. Dra. Rosana Mariel Romano.

Facultad de
Ciencias Exactas

A mi familia, por el apoyo incondicional

A papá, que me cuida desde el cielo

Agradecimientos

La realización de este proyecto de Tesis Doctoral refleja el trabajo conjunto con varias personas e instituciones que participaron de distinta manera, por lo tanto quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron a la realización de este trabajo y que me acompañaron durante todo este tiempo.

- * A la *Facultad de Ciencias Exactas* y a la *Universidad Nacional de La Plata*. Gracias a la educación pública puede realizar y culminar mi carrera de grado y de posgrado.
- * A la *Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)*, por otorgarme la Beca de Entrenamiento, que permitió mi inicio en la investigación.
- * Al *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)* por otorgarme las becas de Tipo I y II para el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral.
- * A la ANPCyT, CONICET, UNLP y CICPBA por el otorgamiento de los fondos necesarios para llevar a cabo las tareas de investigación.
- * A la Dra. *Rosana M. Romano* por permitirme, en primer lugar, desarrollar la Tesis con ella, por la enseñanza diaria, las explicaciones, la infinita paciencia y la dedicación. Por todo el apoyo y la comprensión que me brindó durante el desarrollo de este trabajo. Por creer en mí.
- * Al director del CEQUINOR, Prof. Dr. *Carlos O. Della Védova* por permitir que realice el trabajo de Tesis doctoral en dicho centro, los consejos y discusiones científicas.
- * A la Dra. *Analía Seoane* por permitirme trabajar en el IGEVET, por enseñarme a trabajar con cultivos celulares, por las palabras y los consejos. Gracias a *Juana* y a *Gisel*, y al resto de las personas que trabajan en el IGEVET.
- * Al Dr. *Mauricio Erben* por el asesoramiento, consejos y discusiones científicas durante estos años de trabajo.
- * A las Dras. *Patricia Williams* y *Evelina Ferrer*, por ayudarme en la síntesis de los complejos de níquel, gracias a su ayuda se obtuvieron los complejos derivados de n-propilxantato y sus respectivas estructuras cristalinas.
- * A la Dra. *Beatriz Soria* por su amable colaboración, ayuda y predisposición durante las medidas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial. Por siempre recibirme con una sonrisa, gracias!.
- * A la Dra. *Claudia Rodríguez Torres* y al Dr. *Leandro Andrini* por la ayuda y los consejos respecto a las medidas de Absorción de Rayos X, por el tiempo compartido en Brasil.
- * A la Dra. *Maricarmen Asensio* y al Sincrotrón SOLEIL de Francia, por permitirme iniciarme en el estudio de compuestos utilizando radiación de luz sincrotrón.
- * Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, por permitir la estadía para las medidas de XAS, en la línea DO4A-SXS, gracias a *Flávio César Vicentin* y al personal técnico de la línea.
- * A todo el personal del CEQUINOR, a *Cristina* y *Adriana* por la buena energía y por los ratitos de charlas y a todo el personal técnico de CEQUINOR por la ayuda brindada. A *Fernando P. de la Cruz* por su colaboración en las medidas de es

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

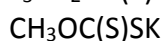
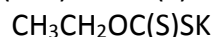
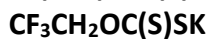
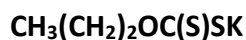
- * A todos los integrantes del grupo de investigación, por su ayuda y su amistad durante estos años. Especialmente a mis compañeras: *Yanina Ba, Yanina Be, Marce, Lu Tamone, Ceci, Lore y Euge* por traer alegría y amistad al laboratorio (Cómo cambio todo cuando llegaron!). Por los consejos y el aprendizaje. *Angie*, al principio éramos nosotras solas gracias por tu amistad y apoyo siempre. *Andre*, como disfrutábamos tus estadías en La Plata!, feliz de compartir esos momentos con vos. Gracias a todos mis compañeros de CEQUINOR (*Vani, Anto, Lucas, Zuly, Luciana Naso, Sole, Cristian, Patricia*).
- * También quisiera agradecer a tres grandes personas con las que compartí un breve pero lindo momento, *Manuel José Llansola Portolés, Luis Ramos y Estefanía González Solveyra*, por todo lo compartido en Brasil. Feliz de haberlos conocido. *Manu*, gracias por tu amistad! Se te quiere!.
- * Gracias a mis amigas de la vida, de toda la vida, *Micaela, Gabriela y Maru*, que siempre me acompañan tanto en las buenas como en las malas. Mica, gracias por esas dos sobrinas hermosas que me diste! (gracias por entender mis ausencias)
- * A mi familia, mamá y mis hermanos, *Anahí, Fede y Gusty*, por apoyar todas mis decisiones, por entender algunas ausencias y por el amor inmenso. Gracias cuñas! (*Seba y Perla*) *Ananá*, gracias por el regalo más hermoso que pudiste haberme dado.... *Maite*.
- * y a papá, te nos fuiste muy pronto, pero siempre estuviste presente. Esto es para vos Papá.
- * A *Mirtha y Jorge*, mis padres postizos, gracias por el cariño y la alegría siempre, por escucharme y hacerme parte de su familia. Como no nombrar a esa familia.... *Sabri, Chipi, Juani, Stella, Gastón y Pao*, gracias por hacerme sentir bienvenida siempre y por el cariño.
- * Todo este tiempo fue mejor con los abrazos, besos y risas de los sobrinos más hermosos que podría pedir: *Lichu, Magui, Iara, Ema, Luz, Carola y Renata*! Los amo.
- * Especialmente quiero agradecer a *Juan* por su *inmensa* paciencia, por confiar en mí y por apoyarme siempre. Su comprensión y cariño me motivó a cumplir mis metas y no bajar nunca los brazos. Por ser el mejor compañero y amigo. Por hacerme tan feliz....Te amo!

A todos aquellos que no he mencionado pero que de alguna manera han contribuido directa o indirectamente a la realización de este trabajo mil y una gracias.

Compuestos Estudiados en este Trabajo:

(Los compuestos estudiados íntegramente se encuentran en **Negrita** y los demás fueron preparados para comparación y realizar medidas en sincrotrón)

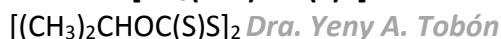
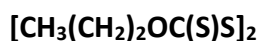
Xantatos



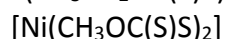
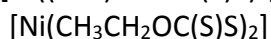
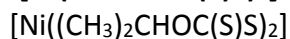
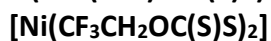
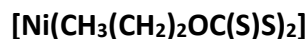
Xantógenos



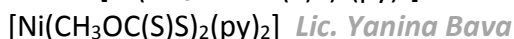
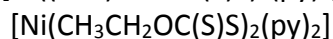
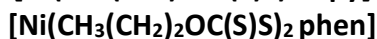
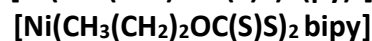
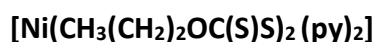
Dixantógenos



[Ni(ROC(S)S)₂]



[Ni(ROC(S)S)₂(N-donor)_x]



Índice

* Introducción y objetivos	1
* Capítulo 1: Metodologías Experimentales, Computacionales y Ensayos Biológicos	5
1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	7
1.2 Espectroscopia Raman	7
1.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	8
1.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C	8
1.5 Espectroscopia UV-visible	9
Fuerza del oscilador (f_{nm}) de una transición	
1.6 Difracción de rayos X (<i>X Ray diffraction</i>, XRD)	11
1.7 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA)	11
1.8 Química computacional	
1.8.1 Análisis conformacional y cálculo de los espectros vibracionales	12
1.8.2 Determinación de la población teórica relativa de los diferentes conformeros	12
1.8.3 Cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y en su formalismo dependiente del tiempo (TD-DFT)	13
1.9 Estudios utilizando luz sincrotrón	14
1.9.1 Sincrotrón SOLEIL (Saint-Aubin, Francia)	15
1.9.2 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Sao Paulo, Brasil)	17
1.9.3 Espectroscopia de Absorción de Rayos X (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>, XAS)	20
1.9.4 Espectroscopia fotoelectrónica (PES)	23
1.10 Estudios de evaluación de la citotoxicidad de los compuestos preparados	
1.10.1 Citotoxicidad	25
1.10.2 Línea celular CHO-K1 (ATCC® CCL-61™)	25
1.10.3 Ensayos de citotoxicidad	26
- Viabilidad	
- Índice mitótico	
1.11 Bibliografía	31
<i>Parte 1. Compuestos de la familia de los xantatos</i>	33
* Capítulo 2: Xantatos (CH₃(CH₂)₂OC(S)SK y CF₃CH₂OC(S)SK)	41
2.1 n-propilxantato de potasio, CH₃(CH₂)₂OC(S)SK	
2.1.1 Síntesis	43
2.1.2 Análisis conformacional teórico	45
2.1.3 Espectroscopia vibracional	
- Espectros teóricos	46
- Espectroscopia FT-IR y Raman	48

- Prerresonancia Raman	51
2.1.4 Espectroscopia UV-visible y comparación con cálculos TD-DFT	53
2.2 Trifluoroetilxantato de potasio, CF₃CH₂OC(S)SK	
2.2.1 Síntesis	58
2.2.2 Análisis conformacional teórico	60
2.2.3 Espectroscopia vibracional	
- Espectros teóricos	61
- Espectroscopia FT-IR	62
2.3 CH₃OC(S)SK, CH₃CH₂OC(S)SK y (CH₃)₂CHOC(S)SK	65
2.4 Conclusiones	69
2.5 Bibliografía	70
* Capítulo 3: Xantógenos (CH₃(CH₂)₂OC(S)SC(O)OCH₂CH₃)	71
3.1 Síntesis	73
3.2 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	73
3.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C	78
3.4 Análisis conformacional teórico	80
3.5 Análisis teórico para flotación y recuperación de metales	84
3.6 Espectroscopia vibracional	
- Espectros teóricos	87
- Espectroscopia FT-IR y Raman	89
- Prerresonancia Raman	96
3.7 UV-visible	98
3.8 Ensayos Biológicos	101
- Morfología celular	102
- Ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán	102
- Índice Mitótico	103
3.9 Conclusiones	105
3.10 Bibliografía	106
* Capítulo 4: Dixantógenos ([CH₃(CH₂)₂OC(S)S]₂ y [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂)	107
4.1 [CH₃(CH₂)₂OC(S)S]₂	
4.1.1 Síntesis y purificación	109
4.1.2 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	109
4.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C	114
4.1.4 Análisis conformacional teórico	115
4.1.5 Espectroscopia vibracional	
- Espectros teóricos	119
- Espectroscopia FT-IR y Raman	119
- Prerresonancia Raman	124
4.1.6 UV-Visible	125
4.1.7 Ensayos Biológicos	130
- Morfología celular	130

-	Ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán	131
-	Índice Mitótico	132
4.2	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	
	Análisis de la estructura cristalina	134
4.3	Conclusiones	138
4.4	Bibliografía	139

Parte 2. Complejos de Ni(II):
 $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$

*	Capítulo 5: Complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$	147
5.1	$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$	
5.1.1	Síntesis	149
5.1.2	Estructura cristalina	149
5.1.3	Espectroscopia vibracional	
-	Espectros teóricos	156
-	Espectroscopia FT-IR y Raman	157
-	Prerresonancia Raman	160
5.1.4	UV-visible	163
5.2	$[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$	
5.2.1	Síntesis	168
5.2.2	Espectroscopia vibracional	
-	Espectros teóricos	169
-	Espectroscopia FT-IR y Raman	170
5.2.3	UV-visible	173
5.3	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S})_2]$	178
5.4	Conclusiones	181
5.5	Bibliografía	182
*	Capítulo 6: Complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$	183
6.1	$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$	
6.1.1	Síntesis	185
6.1.2	Estructura cristalina	185
6.1.3	Espectroscopia vibracional, FT-IR y Raman	192
6.1.4	UV-visible	195
6.1.5	Estabilidad Térmica	197
6.2	$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{bipy}]$	
6.2.1	Síntesis	198
6.2.2	Espectroscopia vibracional, FT-IR y Raman	198
6.2.3	UV-visible	201
6.3	$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{phen}]$	
6.3.1	Síntesis	202
6.3.2	Espectroscopia vibracional, FT-IR	202
6.3.3	UV-visible	204
6.4	$[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$	

6.4.1	Síntesis	206
6.4.2	Espectroscopia vibracional, FT-IR	206
6.4.3	UV-visible	208
6.5	[Ni(CH ₃ OC(S)S) ₂ (py) ₂], [Ni(CH ₃ CH ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂] y [Ni((CH ₃) ₂ CHOC(S)S) ₂ (py) ₂]	209
6.6	Conclusiones	211
6.7	Bibliografía	214
* Capítulo 7: Estudios en Sincrotrón		215
7.1	Espectroscopia Fotoelectrónica (PES, <i>Photoelectron Spectroscopy</i>)	217
7.2	Espectroscopia de absorción de Rayos X (XANES, <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>)	229
	- Región de excitación de los electrones 1s del oxígeno	229
	- Región de excitación de los electrones 1s del nitrógeno	232
	- Región de excitación de los electrones 2p del níquel	234
	- Región de excitación de los electrones 1s del potasio	238
	- Región de excitación de los electrones 1s del azufre	239
7.3	Conclusiones	249
7.4	Bibliografía	253
* Publicaciones Derivadas		255
* Anexo		258

Introducción y objetivos

El objetivo general del presente trabajo de Tesis Doctoral fue la preparación, aislamiento, purificación y estudio de las propiedades, especialmente la estructura molecular, de nuevos exponentes de las familias de compuestos xantatos y xantógenos, compuestos conteniendo el grupo $-OC(S)S$ en su estructura, con potenciales aplicaciones farmacológicas.

Entre los objetivos específicos pueden mencionarse los siguientes:

- * Preparación de nuevos compuestos de la familia de los xantatos, xantógenos y complejos con metales de transición empleando xantatos como ligandos.
- * Caracterización de los compuestos preparados empleando diferentes técnicas espectroscópicas (IR, Raman, Raman resonante, Raman prerresonante, RMN, UV-visible, MS).
- * Estudios estructurales y conformacionales de las especies obtenidas.
- * Estudios de potencial actividad biológica de los compuestos preparados mediante ensayos biológicos *in-vitro*.

Compuestos de la familia de los xantatos ($ROC(S)S^+M$) y xantógenos ($R_1OC(S)SR_2$), así como sus complejos con metales de transición, han recibido especial atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones farmacológicas, como por ejemplo, propiedades antivirales, antibacterianas, antitumorales, antioxidantes.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} Se han reportado también diferentes estudios mutagénicos, citotóxicos y en el campo de la neurociencia. Es interesante el uso de los complejos de níquel y ligandos xantatos como precursores en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de níquel.¹⁰ Los xantógenos tienen una gran importancia industrial, agrícola y medicinal. Presentan aplicaciones comerciales significativas como reguladores para controlar la polimerización en la manufactura de varios cauchos sintéticos. También se utilizan como colectores en la flotación de minerales de sulfuros de cobre y carbón.¹⁻¹² Algunos de ellos han sido utilizados como pesticidas, fungicidas y herbicidas. También han sido probados en el tratamiento de enfermedades de la piel, para bajar la presión sanguínea, y como anticarcinógenos.^{13,14,15,16,17,18}

Las sales de xantatos con diferentes grupos sustituyentes, por ejemplo grupos alquílicos conteniendo átomos de flúor, son especialmente interesantes debido al crecimiento del número de compuestos con algún átomo de flúor en su fórmula que presentan algún tipo de actividad farmacológica.¹⁹ Además son escasos los reportes de estos tipos de compuestos.^{20,21,22,23,24}

La presente Tesis se encuentra estructurada de la siguiente forma:

En el **Capítulo 1** “*Metodologías Experimentales, Computacionales y Ensayos Biológicos*” se detallan los métodos y técnicas experimentales usadas en este trabajo.

La **Parte 1**, comprendida por tres **Capítulos (2, 3 y 4)**, está dedicada al estudio de compuestos de la familia de los xantatos, las sales potásicas (n-propilxantato de potasio,

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ y trifluoroetilxantato de potasio, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en el **Capítulo 2**, y compuestos moleculares derivados del n-propilxantato, el xantógeno de n-propilo ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) en el **Capítulo 3** y el dixantógeno de n-propilo ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$) en el **Capítulo 4**. En cada uno de estos capítulos se presenta la preparación, purificación y estudio de los compuestos correspondientes. Los mismos se caracterizaron espectroscópicamente, incluyendo la medición y el análisis de los espectros infrarrojos, Raman y UV-visible en solución utilizando solventes de distintas polaridades. Además, para los compuestos moleculares, se estudiaron también los espectros masas y de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

La **Parte 2** está dedicada al estudio de diferentes complejos de Ni (II) con ligandos xantatos. En el **Capítulo 5** se presenta la preparación y estudio de los complejos con geometría cuadrada plana, $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$. En el **Capítulo 6**, se describe la preparación de los complejos de níquel (II) con número de coordinación 6, y geometría *cis* o *trans*-octaédrica, dependiendo del ligando donador de nitrógeno utilizado. Los complejos estudiados tienen la fórmula general $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$ donde nuevamente el resto alquílico R puede ser CH_3- , CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ó $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$. Los ligandos donores de nitrógeno utilizados en este capítulo fueron tres, piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, *py*), 2,2'-bipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, *bipy*) y 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, *phen*). En ambos capítulos se presenta la preparación, purificación y estudio espectroscópico (vibracional y electrónico) de los complejos. Además, se presenta las estructuras cristalinas, obtenidas por difracción de Rayos X (XRD), de los complejos derivados de n-propilxantato, $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$, *cis*- $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$ y *trans*- $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$.

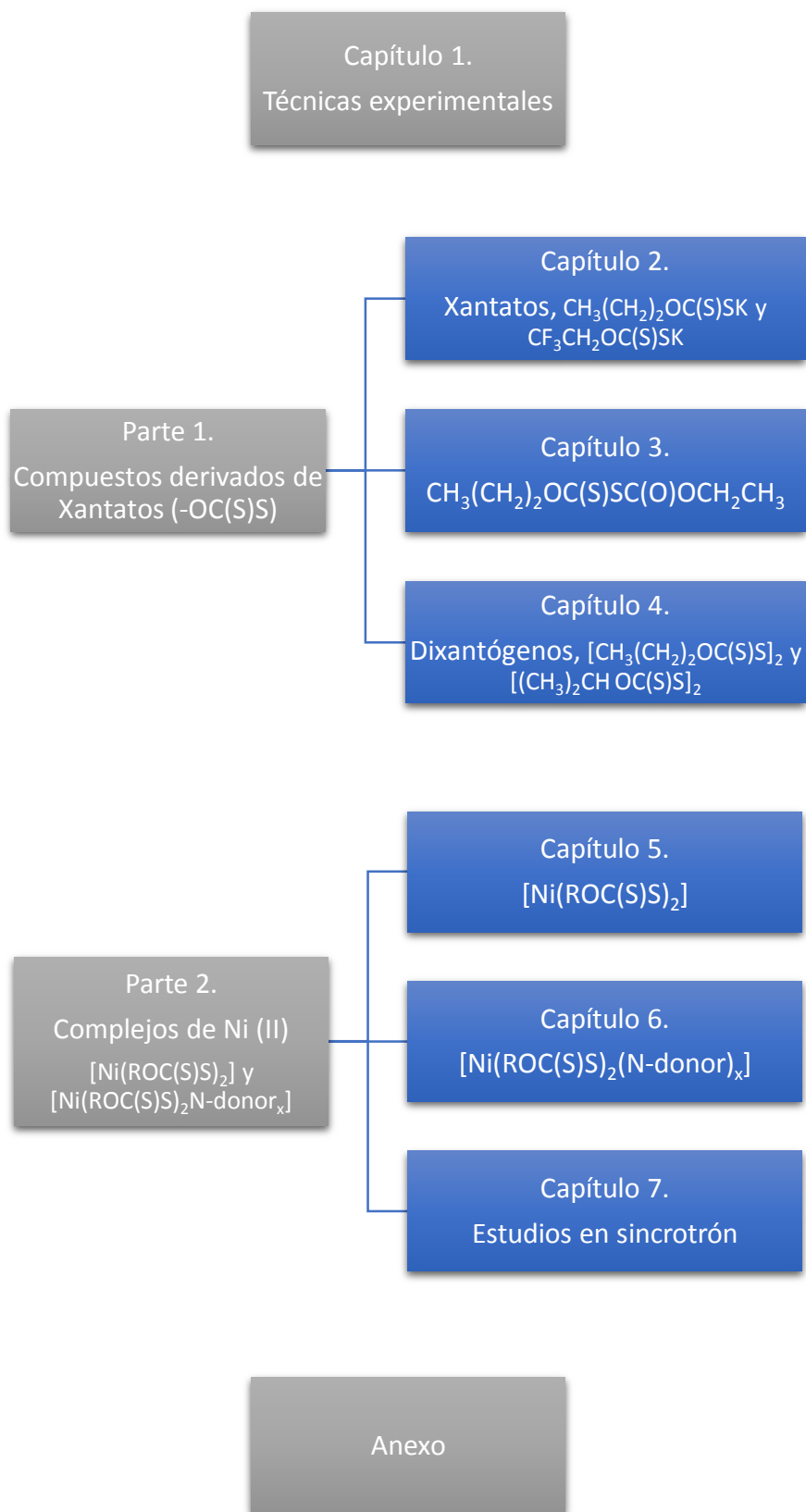
En el **Capítulo 7** titulado “*Estudios en Sincrotrón*” se estudia sistemáticamente la estructura electrónica y la geometría de los complejos de coordinación preparados. Se estudió la influencia del sustituyente alquílico, R, del grupo $\text{R-OC}(\text{S})\text{S-}$ en la estructura electrónica de los compuestos. En particular, se propuso el estudio de la estructura electrónica de las sales de potasio de los xantatos ($\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$) y sus complejos de Ni (II), utilizando ligandos conteniendo el grupo xantato, $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ó $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$), $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$ ($\text{N-donor} = \text{py}$, *bipy* ó *phen*), con diferentes técnicas como XANES y PES.

Debido a la forma en la que está estructurado este Trabajo de Tesis Doctoral, las **conclusiones** se encuentran al final de cada capítulo.

En el **Anexo**, se presentan Tablas completas donde se listan todas las transiciones electrónicas calculadas con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* para todos los compuestos estudiados y algunas figuras complementarias.

Por último, al final de este manuscrito se muestra un listado de aquellas publicaciones científicas en revistas internacionales de química y presentaciones a Congresos originadas a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis Doctoral.

En la siguiente figura se muestra un esquema con la organización y principales contenidos de cada capítulo.

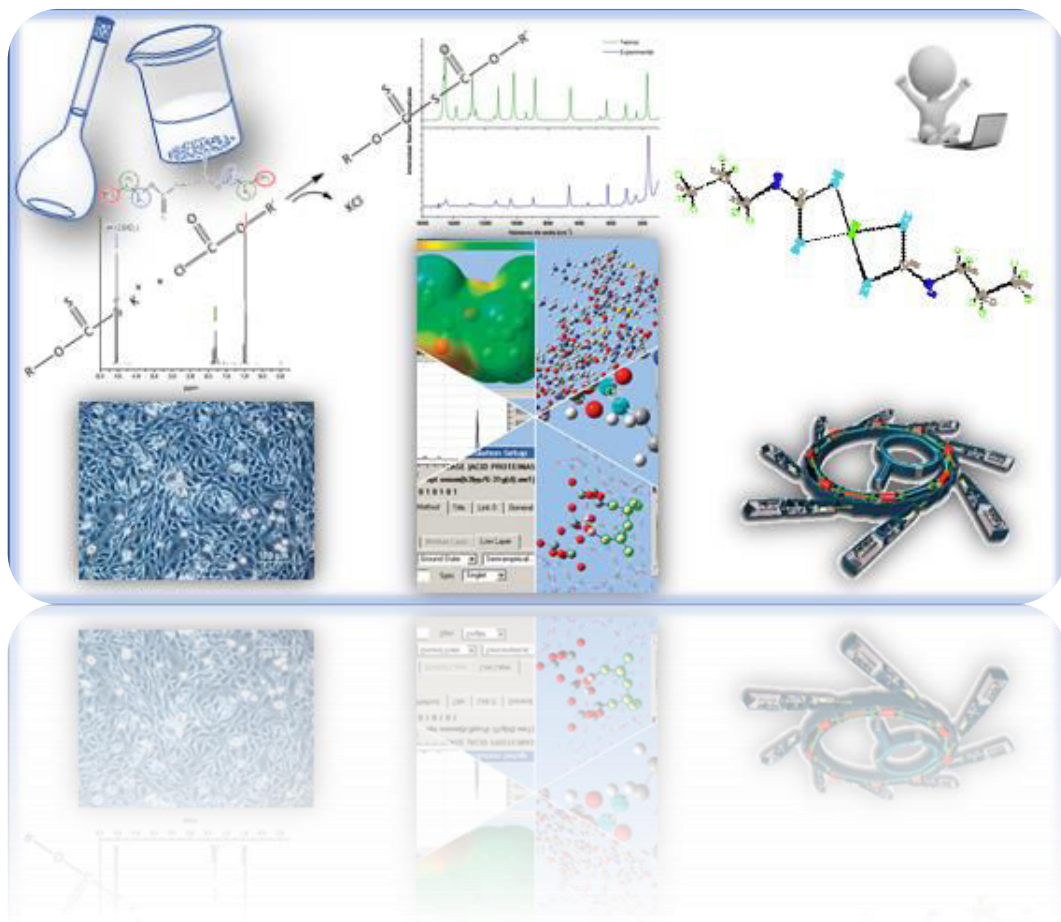


Bibliografía

- 1 D. G. Walro, K. S. Rosenthal, *Antivir. Res.*, 1997, 36, 63.
- 2 A. Afonso, F. Hon, N. Fett, J. Weinstein, A. K. Ganguly, L. Naples, R. S. Hare, G. H. Miller, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1998, 8, 2793.
- 3 V. Zenzen, T. M. Ali, M. Kuproth, H. Zankl, C. Janzowski, G. Eisenbrand, *Mutat. Res.*, 2003, 535, 161.
- 4 W. Friebolin, G. Schilling, M. Zoller, E. Amtmann, *J. Med. Chem.*, 2004, 47, 2256.
- 5 W. Friebolin, G. Schilling, M. Zoller, E. Amtmann, *J. Med. Chem.*, 2005, 48, 7925.
- 6 O. Guzel, A. Salman, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 7804.
- 7 M. A. Ansari, G. Joshi, Q. Huang, W. O. Opii, H. M. Abdul, R. Sultana, D. A. Butterfield, *Free Radical Bio. Med.*, 2006, 41, 1694.
- 8 E. C. Larsen, J. F. Hatcher, R. M. Adibhatla, *Neuroscience*, 2007, 146, 946.
- 9 T. Tzanova, M. Gerova, O. Petrov, M. Karaivanova, D. Bagrel, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, 44, 2724.
- 10 V. Gandin, A. Potamitou Fernandes, M. P. Rigobello, B. Dani, F. Sorrentino, F. Tisato, M. Bjornstedt, A. Bindoli, A. Sturaro, R. Rella, C. Marzano, *Biochem. Pharmacol.*, 2010, 79, 90.
- 11 P.L. Musetha, N. Revaprasadu, M.A Malikban, P. O'Brien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005, 879E.
- 12 P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, 58, 1.
- 13 R. Felumb, B. Heilsen, *Acta. Derm-Venereol.*, 1952, 32, S29, 95.
- 14 G. Losse, E. Wottgen, *J. Prakt. Chem.*, 1961, 13, 260.
- 15 M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Anal. Chim. Acta*, 1987, 193, 41.
- 16 B. C. Verma, J. Butail, R. K. Sood, *Analyst*, 1982, 107, 691.
- 17 L. Jamira, R. Yellab, B. K. Patel, *Journal of Sulfur Chemistry*, 2009, 30, 128.
- 18 A. M. Benson, P. B. Barretto, *Cancer Res.*, 1985, 45, 4219.
- 19 K. L. Kirk, *J. Fluorine Chem.*, 2006, 127, 1013.
- 20 L. A. Kosareva, S. V. Larionov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1975, 5, 1211.
- 21 S. V. Larionov, L.A. Kosareva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1976, 7, 1451.
- 22 M. F. Hussain, M. Katyal, B. K. Puri, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1990, 38, 525.
- 23 J. Fawcett, E. G. Hope, A. M. Stuart, D. R. W. Wood, *J. Fluorine Chem.*, 2005, 126, 1117.
- 24 S. A. Kondrat'ev, V. I. Rostovtsev, V. V. Fomenko, Y. S. Kargapolov, *Journal of Mining Science*, 2010, 46, 569.

Capítulo 1:

Metodologías Experimentales, Computacionales y Ensayos Biológicos



Los equipos utilizados en la realización del trabajo experimental descritos en esta Tesis pertenecen en su mayoría al Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino”, CEQUINOR (UNLP-CONICET), ubicado en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata.

1.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para el estudio vibracional de sales, especies moleculares y complejos de metales de transición, en particular Ni (II).

Los espectros FTIR se midieron con los siguientes espectrofotómetros:

- * Espectrofotómetro THERMO NICOLET modelo Nexus equipado con detectores MCTB criogénico (para un rango de 4000 a 400 cm^{-1}) o DTGS (para un rango de 600 a 100 cm^{-1} respectivamente) y dos divisores de haz (Beamsplitters) intercambiables, *KBr* y *sustrato sólido*, usados para las dos regiones del espectro mencionadas anteriormente.
- * Espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC NICOLET 6700 FTIR, que posee un detector DTGS de *KBr*, y permite la medida en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .
- * Espectrofotómetro marca Bruker, modelo EQUINOX 55, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} bajo la forma de pastillas de *KBr*.

Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de *KBr* para la región de 4000 a 400 cm^{-1} , *CsI* para la región de 600 a 180 cm^{-1} y polietileno para la región de 600 a 50 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos.

Los espectros en fase sólida se midieron a temperatura ambiente en pastillas de *KBr* para la región de 4000 a 400 cm^{-1} , *CsI* para la región de 600 a 180 cm^{-1} y polietileno para la región de 600 a 50 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos.

Los espectros se analizaron con el programa OMNIC¹ y las intensidades de las absorciones se determinaron por medición del área bajo la curva de los picos.

1.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue utilizada para el estudio vibracional de sales, especies moleculares y complejos de Ni (II).

Los espectros Raman se midieron con los siguientes espectrómetros:

- Bruker IFS 66 equipado con un accesorio Raman modelo FRA 106. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 4 cm^{-1} y 1000 barridos, utilizando un tubo capilar de 2 mm de diámetro interno para las muestras en fase líquida y un portamuestras para las muestras en fase sólida. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG de 1064 nm con una potencia de 15 mW.

- Raman Horiba Jobin Yvon T64000, que posee un triple monocromador (con las posibilidades de elegir las configuraciones doble subtractivo y triple aditivo). La detección se realiza con un detector CCD (Charge Coupled Device) criogénico, enfriado con nitrógeno líquido a $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$. La excitación puede realizarse alternativamente con dos láseres multilíneas de alta potencia de argón o de kriptón. Se emplearon 8 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre 528,7 y 457,9 nm y la línea de 647,1 nm del láser de kriptón. El equipo posee además un microscopio confocal donde se encuentra el portamuestras. Para las muestras sólidas se utilizó un soporte metálico y para las muestras líquidas tubos de vidrio de paredes delgadas y 5 mm de diámetro. Los resultados se registran y analizan mediante el programa LabSpec5².

Los estudios Raman prerresonantes se realizaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente para las muestras líquidas y sólidas, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} , con el espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Se midieron los espectros Raman de los compuestos puros y en mezclas 1:1 en acetonitrilo o cloroformo, dependiendo del compuesto en estudio. Estos solventes son especialmente adecuados para medidas de espectros Raman ya que son estables ante una exposición prolongada al láser, y pueden ser usados como estándar interno.

Las intensidades de las bandas Raman se calcularon a partir del área integrada de las mismas. Los Perfiles de Excitación Raman fueron construidos a partir de las intensidades relativas con respecto a una banda del estándar interno. Los mismos, se obtienen cuando la intensidad Raman para cada banda se grafica en función a la frecuencia del láser usada para obtener el espectro Raman. Los Perfiles de Excitación Raman contienen gran cantidad de información sobre los estados vibracionales excitados de la molécula en estudio.

1.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Para los estudios por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS, se utilizó un equipo Shimadzu QP-2010 usando helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetros de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. La ionización de la muestra se lleva a cabo por impacto electrónico (EI), donde la energía de los electrones puede estar entre 10 y 200 eV. El equipo cuenta con un analizador de electrones de alta precisión que permite un análisis de alta sensibilidad en una amplia gama de masas y un multiplicador de electrones. Los detalles experimentales varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra, por lo tanto, en cada capítulo donde ésta técnica fue utilizada se detalla la metodología correspondiente.

1.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C para el compuesto $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y para $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, tratados en los capítulos 3 y 4, respectivamente, se midieron en la cátedra de Química Orgánica, LADECOR, Facultad de

Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, Argentina, a 298 K en solventes deuterados (CDCl_3 y $\text{CD}_3\text{C(O)CD}_3$) con un espectrómetro Varian, Mercury Plus 200, empleando TMS como estándar interno ($\delta = 0$ ppm).

1.5. Espectroscopia UV-visible

Los espectros UV visible de especies moleculares y complejos de Ni (II) se midieron en solución usando solventes con diferentes polaridades en la región de 190 a 900 nm, con dos espectrofotómetros disponibles en el CEQUINOR:

- Hewlett-Packard HP modelo 8452A. Este espectrofotómetro de simple haz cuenta con un sistema de detección de arreglo de diodos.
- Shimadzu modelo UV-2600. Espectrofotómetro de doble haz, que cuenta con un monocromador (Lo-Ray-Ligh grade blazed holographic grating) y un detector de tipo fotomultiplicador (R-928).

Fuerza del oscilador (f_{nm}) de una transición ^{3,4,5,6}

En la teoría clásica de la luz, la fuerza del oscilador de una transición (f_{nm}) se define como una cantidad que mide la intensidad o probabilidad de una transición electrónica que es inducida por la interacción de electrones en la materia con el campo electromagnético de una onda de luz. f_{nm} es el cociente entre la probabilidad de transición real y la probabilidad de transición de un electrón que se mueve como un oscilador armónico tridimensional isótropo, con una frecuencia igual a la de resonancia y que pasa del nivel de energía fundamental al primer nivel de energía excitado. Se utiliza para medir la intensidad de una transición $n \leftrightarrow m$ correspondiente a un número de ondas ω_{nm} .

La fuerza del oscilador, f_{nm} , es una magnitud adimensional que relaciona la absorción total de una transición espectroscópica (integral de la banda) con la absorción del oscilador clásico equivalente. Sus valores están normalizados de tal manera que las transiciones permitidas por las reglas de selección espectroscópicas tienen $f_{nm} \approx 1$ que se corresponde con unos valores de ϵ entre 10^4 y $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, y valores de $f_{nm} \ll 1$ aparecen cuando la transición considerada incumple alguna de las reglas de selección.

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e h \nu_{nm}}{e^2} B_{nm}$$

$$B_{nm} = \frac{c \ln 10}{h \nu_{nm} N_A} \int_{\text{banda}} \epsilon(\omega) d\omega$$

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\text{banda}} \epsilon(\omega) d\omega \quad \text{donde } \begin{matrix} \epsilon \rightarrow L/(\text{mol}\cdot\text{cm}) \\ \omega \rightarrow 1/\text{cm} \end{matrix}$$

$m_e \rightarrow$ masa del electrón

$$(9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ Kg})$$

$e \rightarrow$ carga del electrón

$$(1,3021 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$h \rightarrow$ constante de Planck

$$(6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$$

$c \rightarrow$ velocidad de la luz

$$(2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})$$

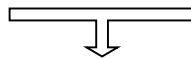
$N_A \rightarrow$ Número de Avogadro

$$(6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$\epsilon_0 \rightarrow$ permitividad en el vacío

$$(8,8544 \cdot 10^{-12} \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ C}^2)$$

$$f_{nm}^{\text{exp}} \cong 4,319 \cdot 10^{-9} (\text{M} \cdot \text{cm}^2) \int_{\text{banda}} \epsilon(\omega) d\omega \quad \text{donde } \begin{matrix} \epsilon \rightarrow L/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \\ \omega \rightarrow 1/\text{cm} \end{matrix}$$



Intensidad integrada de una banda

La intensidad integrada de una banda, también llamada coeficiente de extinción molar integrado, es el área integrada de una banda definida en un intervalo de ω , representada como *absortividad molar*, $\epsilon(\omega)$, frente a ω . En otras palabras, esta área viene determinada por el área bajo la banda de absorción, representada como el coeficiente de extinción molar medio ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en el eje de las y, frente al número de onda (cm^{-1}) en el eje de las x. (gráfico $\epsilon(\omega)$ vs ω).

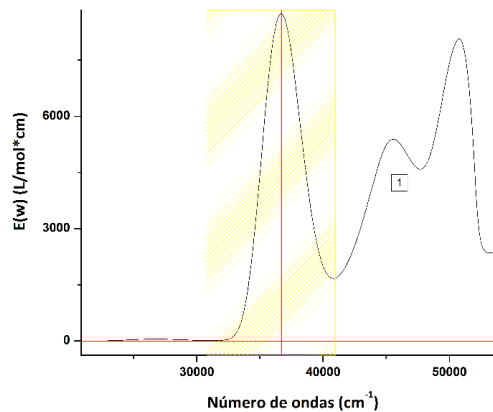


Figura 1.1. Intensidad integrada de una banda

Esta integración se simplifica por la suposición que el espectro de absorción es una curva simétrica que puede ser aproximada por un triángulo isósceles, con lo cual nos queda:

$$\int_{\text{banda}} \epsilon(\omega) d\omega \cong 1.0645 \epsilon_{\text{máx}} \Delta\omega_{\frac{1}{2}} \quad \text{donde } \begin{matrix} \Delta\omega_{1/2} \rightarrow 1/\text{cm} \\ \epsilon \rightarrow L/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \end{matrix}$$

$\epsilon_{\text{máx}} \rightarrow$ valor de ϵ en la máxima absorción

$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} \rightarrow$ ancho a media altura de la línea o banda

En este trabajo de Tesis se determinó experimentalmente la fuerza del oscilador, f_{exp} , para las absorciones ópticas de los diferentes compuestos, a partir del coeficiente de extinción molar, según $f_{exp} = 4,319 \times 10^{-9} (M \cdot cm^2) \times A$, donde A es el coeficiente de extinción molar integrado. El valor de A se obtiene determinando el área bajo la banda de absorción, representada como el coeficiente de extinción molar medio ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) vs el número de ondas (cm^{-1}). Las unidades de A ($M^{-1} \cdot cm^{-2}$) y del valor $4.319 \times 10^{-9} M \cdot cm^2$ se cancelan para dar el valor adimensional de f_{exp} .

1.6. Difracción de rayos X (X Ray diffraction, XRD)

Los datos de rayos-X, obtenidos para el $[(CH_3)_2CHOC(S)S]_2$ durante el trabajo doctoral de Yeny Tobón Correa, se colectaron en un difractor EnrafNonius CAD4 con el programa EXPRESS⁷ y fueron reducidos con XCAD4.⁸ Los datos se corrigieron por absorción con PLATON.⁹ La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa SHELXS¹⁰ y luego fue completada mediante métodos de Fourier con sus átomos no H refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL. Los átomos de hidrógeno se posicionaron estereoquímicamente y se refinaron acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados por enlaces covalentes.

La determinación de la estructura cristalina de los complejos $Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2$, *cis*- $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2(py)_2]$ y *trans*- $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2(py)_2]$, presentadas en los capítulos 5 y 6, fue realizada en la Universidad de Essen, Alemania, por el Dr. Roland Boese. Los datos de rayos-X se colectaron en un difractor Bruker D8 KAPPA series II con un sistema de detección de área APEX II con el programa Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009¹¹, con el que fueron reducidos y se corrigieron los datos por absorción. La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008¹² y luego fue completada mediante métodos transformada de Fourier con sus átomos no H refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008.

El análisis de la estructura, las imágenes y el estudio de las interacciones no covalentes se realizaron con el programa Mercury 3.1^{13,14}

1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA)

El análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial se realizó mediante el empleo de un sistema termoanalítico Shimadzu (Kyoto, Japón) modelos TG -50 y DTA-50. Se trabajó en atmósfera de O₂ o de N₂ con un flujo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El rango de muestra utilizado fue entre 10 y 20 mg. Se empleó Al₂O₃ como estándar para el DTA. Los datos obtenidos fueron analizados utilizando el programa TASYs.

1.8. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el programa Gaussian 03¹⁵ bajo Windows, usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT. Las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron el método proveniente de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP, junto a los conjuntos de funciones base 6-31+G* y 6-311++G**.

1.8.1. Análisis conformacional y cálculo de los espectros vibracionales

El esquema de cálculo típico consistió en los siguientes pasos:

1. Se obtuvo la curva de energía potencial para la variación un determinado parámetro geométrico, 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 estado estacionario como un mínimo de la superficie de energía potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos.

Usualmente los puntos 2 y 3 se repitieron utilizando diferentes niveles de aproximación de cálculo.

Los resultados provenientes de cálculos teóricos; especialmente la animación de sus vectores desplazamiento, y las representaciones de orbitales moleculares, fueron visualizados utilizando la interface gráfica de Gauss View¹⁶ para los programas Gaussian.

1.8.2. Determinación de la población teórica relativa de los diferentes confórmeros

La determinación del equilibrio conformacional entre dos o más especies se llevó 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 frecuencias 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 utiliza la ecuación correspondiente a la distribución poblacional de Boltzmann:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}}$$

Donde, P_n es la proporción de cada confórmero 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 Kcal.mol^{-1} , R es la constante de los gases ($R=1,9872 \times 10^{-3} \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) y T (en Kelvin) se refiere a la temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio.

1.8.3. Cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y en su formalismo dependiente del tiempo (TD-DFT)

Se realizaron cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) y en su formalismo dependiente del tiempo (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT)^{17,18}. Los cálculos se han realizado con el programa Gaussian'03 y el funcional híbrido B3LYP, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*, 6-311+G*, entre otras. Detalles más específicos como el sistema modelo empleado, las bases y pseudopotenciales usados, la forma de considerar el disolvente, etc., se indican para cada compuesto estudiado. Los espectros calculados fueron estudiados haciendo uso del programa Gausssum 2.2.¹⁹

La Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) ha sido ampliamente utilizada para describir exitosamente las energías de transición a estados electrónicamente excitados de un gran número de moléculas.^{20,21} Hay que tener en cuenta que aunque estos cálculos no permiten una asignación exhaustiva del espectro electrónico de una molécula, sí nos facilita la asignación de las absorciones más intensas, que son las que presentan un mayor interés.

Metodología

Para simular el espectro UV/visible de los compuestos estudiados, se ha utilizado un sistema bien establecido de tres pasos.^{22,23} Estos son:

- (a) Optimizar la geometría del estado fundamental
- (b) Calcular el espectro vibracional, para confirmar que las estructuras son reales los mínimos
- (c) Calcular las energías de transición verticales a los estados excitados.

Los dos primeros pasos se llevan a cabo dentro del modelo DFT, mientras que el tercero se basa en su contraparte en función del tiempo, es decir, TD-DFT.

En los casos en que se contaba con la estructura cristalina del compuesto, se partió de dicha estructura para realizar los cálculos TD-DFT.

Las excitaciones verticales fueron analizadas estudiando los correspondientes orbitales moleculares de frontera (*Frontier Molecular Orbitals*, FMOs).

Conclusiones sobre el método

La exactitud de los cálculos TD-DFT utilizando diferentes conjuntos de bases en la predicción de la energías de transición electrónica fue previamente estudiado por Petit et al.²⁴ Los resultados mostraron que, mientras que el cálculo preciso de las energías de excitación sigue siendo una difícil tarea, la combinación de TD-DFT con los funcionales híbridos es siempre una ruta satisfactoria para hacerlo con un error medio absoluto en

del orden de 0,3-0,4 eV para la mayoría de los compuestos, aunque para algunas transiciones se encontraron grandes discrepancias de hasta 0,9 eV. Las intensidades correspondientes se vieron menos afectadas, y se reproducen bastante bien las tendencias experimentales.

La simulación mediante cálculos TD-DFT de estos espectros conduce en general a resultados satisfactorios, aunque hay que señalar que en la mayoría de los casos, el cálculo TD-DFT sobreestima la longitud de onda (λ , nm) de la absorción; mientras más grande sea $\lambda_{m\acute{a}x}$, mayor es la sobreestimación del cálculo. El error puede caer entre 15 y 50 nm (y en algunos casos puede llegar a 100 nm).

Para corregir las desviaciones de los valores teóricos se puede realizar una simple regresión lineal, incrementando así la precisión de predicción de la metodología TD.

1.9. Estudios utilizando luz sincrotrón

Mi participación en el curso “The new developments in the field of Synchrotron Radiation”, así como en “2nd School on Advanced X-Ray Spectroscopy Methods” en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, en Campinas, Brasil, me ha permitido conocer técnicas que emplean radiación sincrotrón y que resultan adecuadas para complementar los estudios estructurales de los compuestos preparados en este trabajo mediante la medida de sus propiedades electrónicas.

Compuestos de la familia de los xantatos y xantógenos son habitualmente utilizados en procesos de flotación de metales. Sin embargo, los mecanismos de interacción que permitirían comprender este proceso no han sido aún dilucidados. Para poder entender el tipo de interacción, es importante caracterizar primero los xantatos, dixantógenos y algunos de los complejos de metales de transición de forma estructural y electrónicamente.

El objetivo principal para la realización de estas medidas fue estudiar sistemáticamente la estructura electrónica y la geometría de los complejos de coordinación preparados. Se estudió la influencia del sustituyente R del grupo R–OC(S)S⁻ en la estructura electrónica de los compuestos. En particular, se propuso el estudio de la estructura electrónica de las sales de potasio de los xantatos (ROC(S)SK) y sus complejos de Ni (II), utilizando ligandos conteniendo el grupo xantato, [Ni(ROC(S)S)₂], [Ni(ROC(S)S)₂py₂] (R = Me, Et, nPr ó iPr; py = NC₅H₅), con diferentes técnicas como NEXAFS y PES. Este proyecto se inició formalmente a principios de julio del 2012, mediante un turno de medida obtenido a través de un convenio entre el MinCyT y el Soleil por el Director del CEQUINOR el Prof. Dr. Carlos Della Védova, al que asistió también mi Directora de Tesis la Dra. Rosana Romano. Además se midieron los espectros XANES del borde K del azufre, en la línea SXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campinas, Sao Paulo, Brasil. Las mismas se enmarcaron en un Proyecto científico titulado “*Electronic Studies on Coordination Metal Complexes*” (Proyecto número 9879), y una propuesta SXS-16287 “*S K-edge XANES of coordination complexes with sulfur-containing ligands*”. Estas medidas se realizaron durante un turno de medida al que asistimos mi Directora, la Prof. Dra. Rosana Romano, y yo en junio de este año.

En este trabajo de Tesis se midieron los espectros XANES correspondientes a los bordes K (1s) de los átomos de carbono, nitrógeno, y oxígeno, y el borde L (2p) del níquel

en la línea de luz ANTARES del sincrotrón SOLEIL de Francia, también se midió el borde K (1s) del azufre en la línea de luz SXS del LNLS, Campinas, Brasil. Además se midieron los espectros XPS utilizando diferentes energías de excitación en el rango entre 1000 y 100 eV, en la línea de luz ANTARES del sincrotrón SOLEIL, de Francia.

1.9.1. Sincrotrón SOLEIL (Saint-Aubin, Francia)

En este Sincrotrón los electrones se desplazan a lo largo de una trayectoria circular en condiciones de ultra alto vacío, a una presión de $4,6 \cdot 10^{-10}$ Torr, permitiendo que el recorrido libre medio de los electrones tenga un valor elevado y sea posible su circulación y aceleración en el anillo. Una vez introducidos en el anillo principal, los electrones son acelerados hasta alcanzar una energía nominal cercana a 2,75 GeV. La corriente máxima del haz de electrones en el anillo central es 430 mA. El diámetro medio del anillo de almacenamiento es de 113 m. De forma tangencial al anillo de almacenamiento se encuentran ubicadas 26 estaciones experimentales a las que llega la radiación sincrotrón proveniente del anillo (**Figura 1.2**). Las líneas de luz transportan la radiación sincrotrón proveniente del anillo hasta las cámaras experimentales y seleccionan el intervalo espectral deseado.

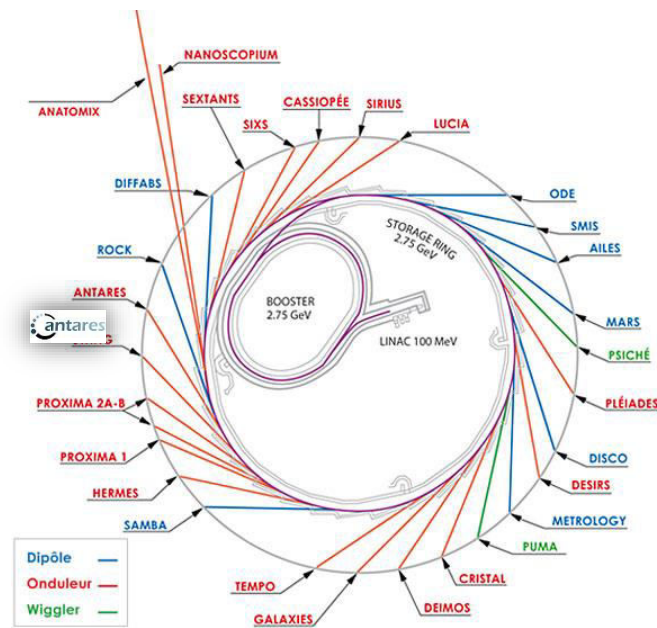


Figura 1.2. Esquema del Sincrotrón SOLEIL, de Francia, y la disposición de las 26 líneas disponibles.

En este trabajo doctoral se utilizó la línea de luz ANTARES, que fue diseñada para medidas de Nano-ARPES y espectroscopia de absorción de rayos X en el intervalo de energía entre 10 y 1000 eV, haciendo uso de la intensa radiación emitida por dos onduladores instalados en una configuración en tándem. Esta línea ofrece técnicas espectroscópicas no destructivas para el estudio de materiales, que opera en el rango de energías de 10 y 1000 eV, con una resolución espectral de $E/\Delta E > 20000$ (10-150 eV)

y $E/\Delta E > 10000$ (150-1000 eV). Posee un monocromador PGM (Planar Grating Monochromator) sin rendijas de entrada, utilizando rendijas planas de paso variable (VLS) y profundidad variable (VGP). Cuenta con dos detectores, un analizador de electrones de alta resolución (R4000 Scienta) y un detector de fluorescencia de baja energía. El primero fue el utilizado para las medidas de espectroscopia fotoelectrónica. La línea cuenta además con un manipulador de muestra de alta precisión que permite un barrido en los ejes x, y, z, con una resolución de menos de 5 nm y, además, la muestra puede ser refrigerada por un criostato de He líquido.^{25,26}

La línea de luz incluye dos dispositivos de inserción con óptica de alta transmisión (ver **Figura 1.3**), cuyos principales componentes son: una óptica de pre-focalización, un monocromador PGM y una óptica post-focalización (Pseudo-Wolter). La alta estabilidad del sistema de refocalización compuesta por dos conjuntos de espejos esféricos y tóricos en desviación horizontal, permite trabajar alternativamente con luz de tamaño micro o nano. Un par de espejos es capaz de iluminar directamente la muestra, mientras que el segundo conjunto de espejos ilumina la muestra que pasa primero a través de un agujero de alfiler y una FZP.

Aprovechando las rejillas laminares de DGV, la línea de luz ANTARES combina un alto poder de resolución, una excelente relación de rechazo armónico y un alto flujo en todo el rango de energía de trabajo, que es particularmente compatible con el uso extremadamente exigente de FZPs.

La estación final experimental (cámara de medida), está equipado con una cámara de análisis que contiene el microscopio, una cámara de preparación con líneas de gas y una cámara de entrada rápida, que permite una transferencia de muestra efectiva y rápida desde condiciones de presión atmosférica hasta condiciones de ultra-alto vacío. Con el fin de garantizar un escaneo preciso de la muestra, la deriva térmica y las vibraciones mecánicas se reducen al mínimo mediante un control interferométrico. La variación térmica se estabiliza hasta ser menor que 0,1 °C y las vibraciones mecánicas son minimizados hasta tener sólo desplazamientos espurios no mayores que 5 nm.

Componentes de la línea ANTARES

Rango de Energía	12-1000 eV (sin Zone Plates) 95-1000 eV (con Zone Plates)
Monocromador	PGM Double Pseudo-Wolter 2 Fresnel Zone Plates
Resolución ($\Delta E/E$)	>20000 (10-150 eV) >10000 (150-1000 eV)
Muestra	Manipulador de muestra de alta precisión (de 5 ejes), Resolución mayor a 1 micron. Manipulador de muestra (x,y,z) Las muestras se pueden mantener refrigeradas, gracias a un criostato de He líquido.
Detectores	Analizador de electrones de alta energía y resolución angular (Scienta R4000) Detector de Fluorescencia de baja energía

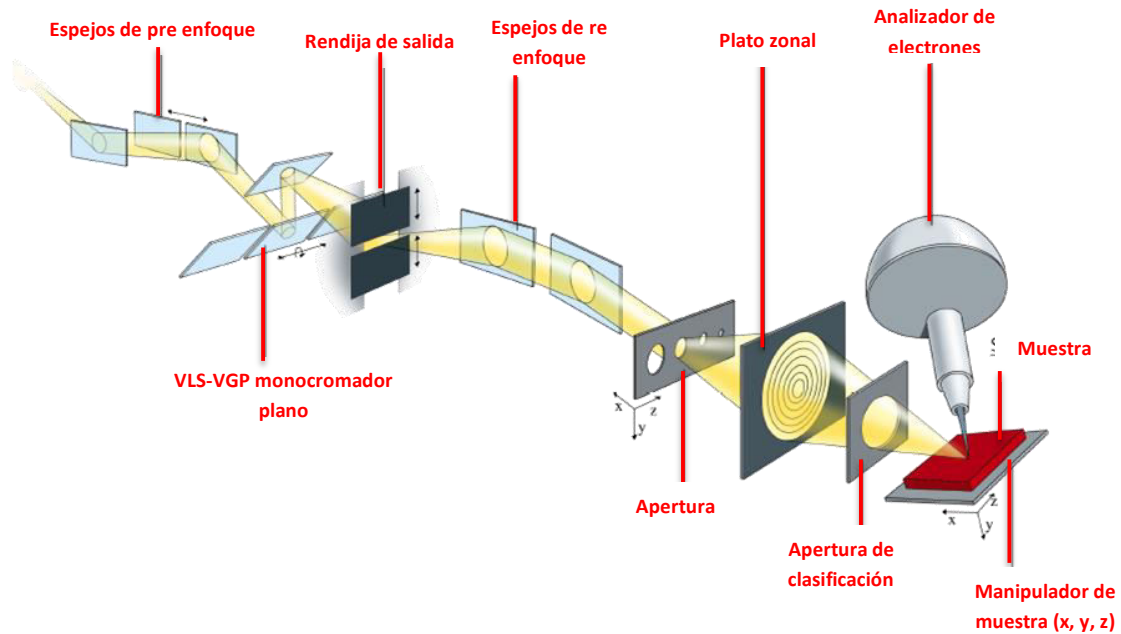


Figura 1.3. Representación esquemática de los componentes básicos de la línea ANTARES.

1.9.2. Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Sao Paulo, Brasil)

En este Sincrotrón los electrones circulan a lo largo de una trayectoria circular en condiciones de ultra alto vacío, a presiones típicas entre 10^{-10} y 10^{-11} Torr, permitiendo que el recorrido libre medio de los electrones tenga un valor elevado y sea posible su circulación y aceleración en el anillo. En el LNLS se liberan los electrones con una energía de 80 keV mediante un dispositivo llamado “electrostatic gun”, luego los electrones son acelerados en dos etapas hasta alcanzar una energía de 500 MeV para pasar a la cámara de vacío: primero son acelerados en un inyector lineal (LINAC) y finalmente en un anillo elipsoidal o booster. Este procedimiento se repite cada 6 segundos y toma aproximadamente entre 4 o 5 minutos para que el haz alcance una intensidad de 250 mA. Una vez que el haz de electrones es almacenado los electrones son introducidos en el anillo principal en paquetes con intervalo de 2 ns. Son inyectados cerca de 150 paquetes. Estos generan pulsos de 62 ps. Una vez introducidos en el anillo principal, los electrones son acelerados hasta alcanzar una energía nominal cercana a 1,37 GeV. La corriente máxima del haz de electrones en el anillo central es 250 mA. El diámetro medio del anillo de almacenamiento es de 29,7 m y cuenta con un total de 12 dipolos magnéticos.

De forma tangencial al anillo de almacenamiento se encuentran ubicadas varias estaciones experimentales a las que llega la radiación sincrotrón proveniente del anillo (**Figura 1.4**). Las líneas de luz transportan la radiación sincrotrón hasta las cámaras experimentales y seleccionan el intervalo espectral deseado. Cada una de estas líneas está especializada en una técnica experimental determinada.

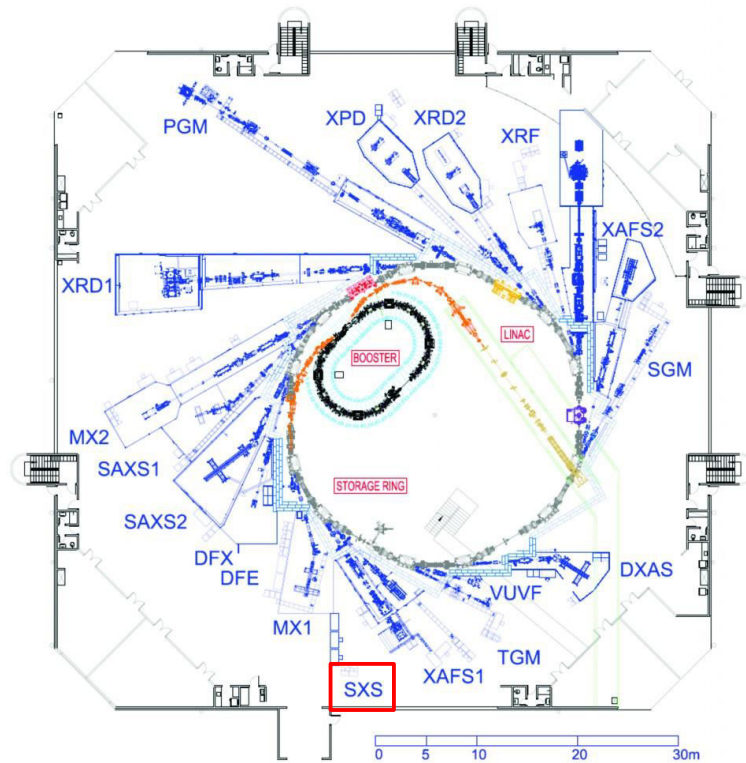


Figura 1.4. Esquema del LNSL, Campinas, Brasil, y la disposición de las líneas disponibles.

Los experimentos realizados en esta Tesis Doctoral (**Capítulo 7**) se llevaron a cabo en la línea de luz DO4A-SXS (Soft X-Ray Spectroscopy). La línea DO4A-SXS opera en el rango de energía de los rayos X blandos (900 a 5500 eV) y está mantenida a una presión menor a 5×10^{-8} mbar. Esta línea es ideal para el estudio de la estructura electrónica, a través de técnicas de fotoabsorción y fotoemisión de electrones.^{27,28,29} En el Capítulo 7 se especifican las condiciones de medida de las muestras. A continuación se detallan los componentes de esta línea, que se muestran en la **Figura 1.5** y en la **Figura 1.6**.

Componentes de la línea DO4A-SXS	
Monocromador	Beryl (1010): 900 a 3400 eV Doble cristal, entre los siguientes pares YB66 (400): 1070 a 4090 eV InSb (111): 1680 a 5500 eV Si (111): 2010 a 5500 eV
Resolución	$\Delta E = 0,45 \text{ eV @ } 900 \text{ eV (} E / \Delta E = 2000 \text{)}$ $\Delta E = 0,9 \text{ eV @ } 5500 \text{ eV (} E / \Delta E = 6000 \text{)}$
Elemento de enfoque	Espejo toroidal de silicio recubierto con níquel, tamaño (Horiz.xVert.) 3,0mm x 1,0 mm
Detectores	Rendimiento total de electrones, <i>Total electron yield</i> (electrómetro Keithley, modelo 6514 y 617) Analizador de energía de electrones, <i>Electron energy analyzer</i> (Specs model phoibos 150) Fotodiodos y arreglo de fotodiodos Fluorescencia (Amptek, modelo X123)

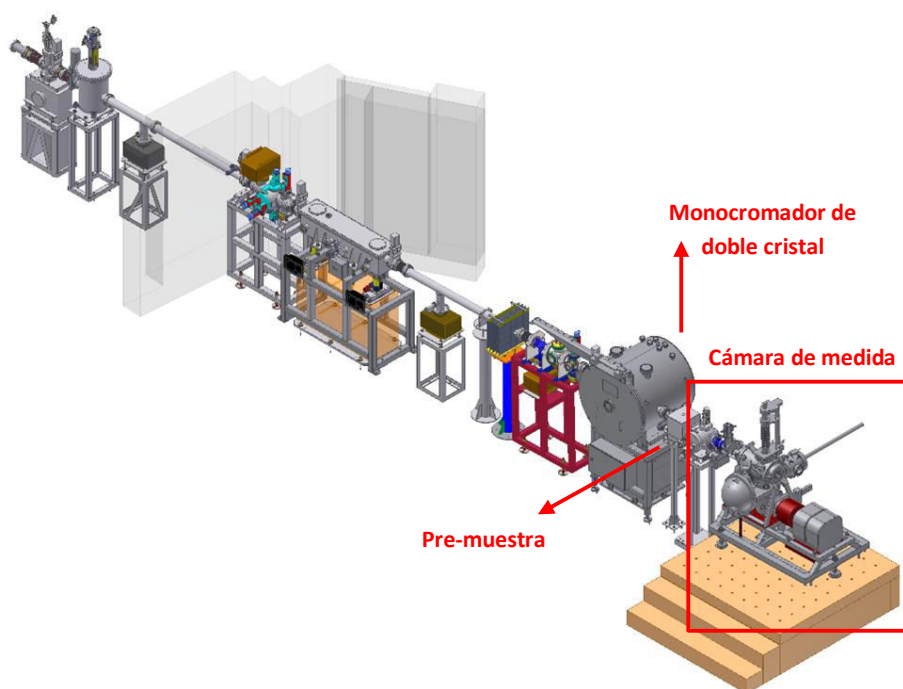


Figura 1.5. Representación esquemática de la línea SXS

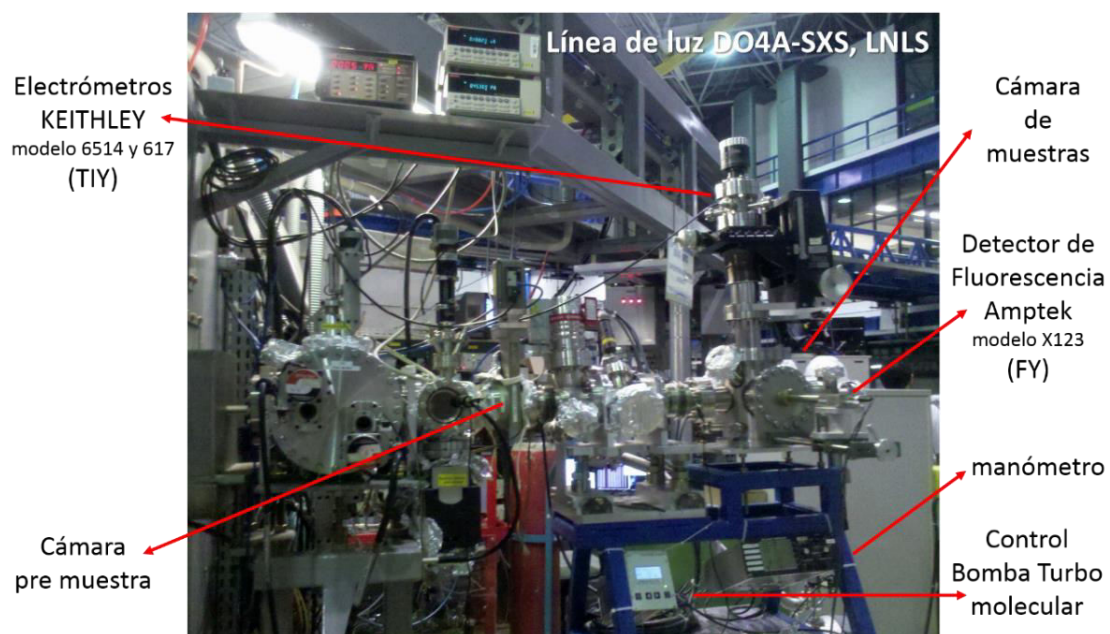


Figura 1.6. Cámara de la línea DO4A-SXS.

Cámara de medida:

La línea SXS comparte diferentes cámaras de medida con otras líneas presentes en el LNLS, pero durante este trabajo de Tesis se utilizó la cámara experimental estándar (**Figura 1.7**), que consiste en una cámara simple para medir los espectros de Absorción de Rayos X (XANES y EXAFS) de varias muestras. Se opera bajo una presión de 10^{-7} mbar. Los modos de detección son Rendimiento Total de Iones (TEY), Fluorescencia (FY) y Transmisión. Esta cámara también tiene un analizador de electrones de baja resolución, útil para una caracterización aproximada de la muestra.

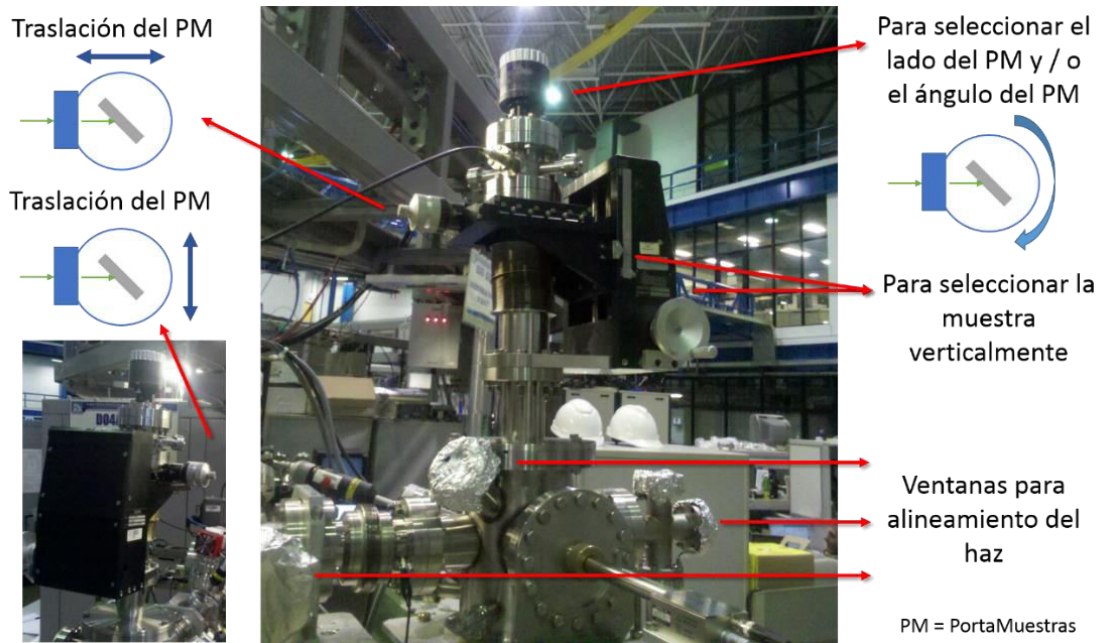


Figura 1.7. Cámara de medida estándar.

1.9.3. Espectroscopia de Absorción de Rayos X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)

Cuando la energía de rayos X es cercana al borde de absorción de un elemento en una muestra irradiada, un electrón interno puede ser excitado, creando así un hueco en la capa interna de un átomo. La transición electrónica ocurre a un nivel vacío de valencia o a un nivel Rydberg para energías menores al umbral de ionización (Excitación, **Figura 1.8.b**) o se crea un fotoelectrón para energías sobre el umbral de ionización (Ionización, **Figura 1.8.a**). Esto lleva a un estado altamente excitado, el cual decae dentro de unos 10-15 s rellenando el hueco con un electrón de valencia. El exceso de energía se libera a través de diferentes mecanismos, ya sea a través de un proceso de radiación mediante la emisión de un fotón (Fluorescencia, **Figura 1.8.d**) o a través de un proceso no radiativo por eyección de electrones Auger (**Figura 1.8.e**).

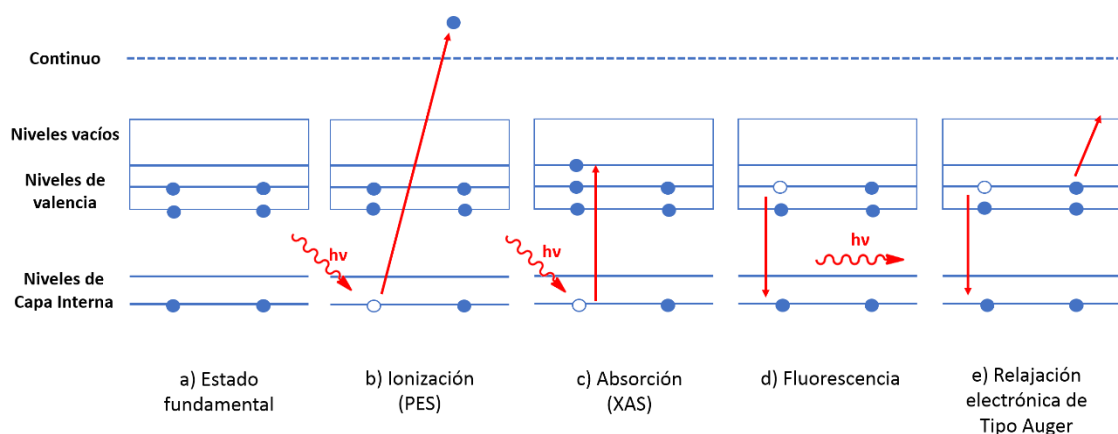


Figura 1.8. Procesos de fotoexcitación molecular de capa interna (b y c) y de relajación electrónica (d y e)

Dado que la energía de enlace de los electrones tiene un valor específico para cada capa dentro de un átomo, que también es diferente para cada elemento en la tabla periódica, la espectroscopia de Rayos X es una sonda local y específica de los estados electrónicos desocupados.

El espectro de absorción de rayos X se puede dividir en dos regiones diferentes (**Figura 1.9.**):

- 1) Absorción de Rayos X cercana al borde (X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES) y NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure)

Esta región se extiende desde aproximadamente -10 a 50 eV alrededor del borde. Las medidas son muy sensibles al entorno local, como por ejemplo el número de electrones de valencia, sus configuraciones de spin, la simetría y el número de coordinación de la celda unidad de los compuestos de metales de transición. Los espectros XANES proporcionan información estructural (simetría local) y electrónica de los átomos absorbentes. También brindan información sobre el estado de oxidación, en este caso, del átomo absorbente.

- 2) Absorción de Rayos X extendida (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)

Corresponde a la zona del espectro posterior al borde, que cubre el rango de energía de 50 a 1000 eV por encima del borde de absorción. Las oscilaciones sinusoidales observadas en la región EXAFS son una consecuencia de la interferencia constructiva y destructiva entre la onda de fotoelectrones saliente y retrodispersada. Sin embargo, los procesos de dispersión múltiple (multiple scattering), donde la ola de fotoelectrones dispersada por más de un átomo vecino, puede hacer una contribución significativa también en la región EXAFS. De estas medidas se obtiene información geométrica sobre el sistema, por ejemplo, distancias y número de primeros vecinos. La región de EXAFS contiene información sobre el número de coordinación de los primeros vecinos, sus distancias y qué tipo de átomos son.^{30,31,32,33}

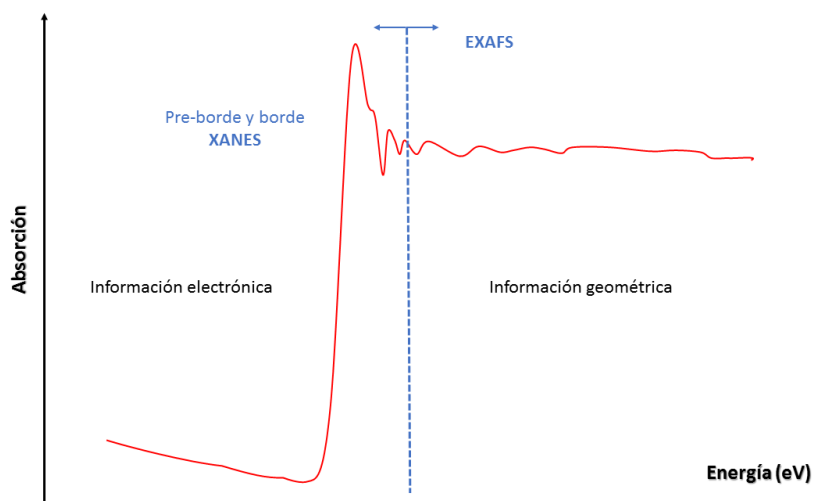


Figura 1.9. Regiones XANES y EXAFS de un espectro de Absorción de Rayos X (XAS).

XANES

Las transiciones electrónicas obedecen las reglas de selección, que establecen que sólo son permitidas las transiciones entre orbitales cuyo número cuántico de momento angular orbital (ℓ) difiera en una unidad ($\Delta\ell = \pm 1$), y que el spin total (s) debe conservarse ($\Delta s = 0$) durante la excitación. Por lo tanto, de acuerdo con la regla $\Delta\ell = \pm 1$, para el borde K de absorción sólo las transiciones a orbitales moleculares (OM) que tienen carácter p están permitidas.

Los compuestos cuyos átomos absorben en la zona de baja energía presentan estructuras de pre-borde características, cuya forma, altura y posición absoluta, dependen de la disposición geométrica alrededor del átomo absorbente y su estado de oxidación, por lo que proporciona información estructural sobre el átomo en estudio.

Los picos más anchos observados corresponden a las transiciones a estados del continuo por encima del valor del potencial de ionización, que genera fotoelectrones con relativamente poca energía cinética. Las contribuciones de dispersión múltiple (multiple scattering) de esta región son significativas; que aparecen debido a la dispersión de los fotoelectrones por los primeros vecinos alrededor del átomo absorbente.

Como los espectros NEXAFS son una sonda de la densidad de estados (DOS) de los estados electrónicos parcialmente llenos o completamente vacíos, son muy sensibles al entorno de unión local, tal como al número de electrones de valencia, sus configuraciones de spin, la simetría y el número de coordinación de la celda unidad de los compuestos de metales de transición.

Esta técnica es ideal para el estudio de las moléculas adsorbidas por varias razones:

- * La absorción de rayos X se produce debido a la excitación de electrones internos, lo que hace que esta técnica sea específica para cada elemento.

- * Las características de los espectros NEXAFS son muy sensibles a la estructura electrónica local de los átomos en estudio, que a su vez proporcionan información sobre el grado de interacción entre la superficie y adsorbatos.

Teniendo en cuenta las energías cinéticas, las mediciones de rendimiento de electrones en NEXAFS pueden llevarse a cabo de tres maneras:

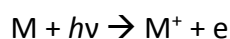
- Rendimiento de electrones Auger (AEY)
- Rendimiento parcial de electrones (PEY)
- Rendimiento total de electrones (TEY)

El método *TEY* mide el rendimiento de todos los fotoelectrones y electrones Auger. La señal de rendimiento de electrones en *TEY* está dominada por los electrones de baja energía con energías cinéticas por debajo de 20 eV. Debido a los caminos libres grandes de estos electrones de baja energía, el método *TEY* es mucho más sensible a las composiciones del “bulk” que a las capas superficiales. Experimentalmente, la configuración para *TEY* es la más sencilla; la detección de electrones puede lograrse simplemente mediante la recopilación de la señal con un multiplicador de electrones.

El método de *PEY* recoge una fracción del total de los electrones mediante la colocación de un campo eléctrico de retardo en frente del detector de electrones. Se repelen los electrones de baja energía, que dan información del “bulk” de la muestra. El inconveniente de este método es que detecta fotoelectrones y electrones Auger, siempre y cuando sus energías cinéticas sean superiores al voltaje de polarización. El método de *PEY* también detecta los electrones que experimentan colisiones inelásticas con los átomos de sustrato, siempre y cuando sus energías cinéticas finales sean más altas que el voltaje de polarización. Como resultado, el límite de detección en *PEY* no está muy bien definido.

1.9.4. Espectroscopia fotoelectrónica (PES)

La Espectroscopia Fotoelectrónica (*Photoelectron Spectroscopy*, PES)^{34,35} mide la energía de ionización de átomos o moléculas cuando sus electrones son eyectados como consecuencia de absorción de radiación creando un hueco central. Los electrones eyectados son llamados fotoelectrones. El efecto fotoeléctrico se produce cuando la energía de los fotones incidentes ($h\nu$, energía variable proveniente de la radiación sincrotrón) supera la energía de enlace de los electrones (E_{binding}), también llamada potencial de ionización (Φ) y la función trabajo (Φ) ver **Figura 1.8 (b)**.



$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{sp}$$

E_k = Energía cinética de los electrones eyectados

$h\nu$ = Energía incidente (energías de excitación)

E_b = Energía de Enlace (Binding Energy)

Φ_{sp} = Función trabajo del espectrómetro

Las energías de enlace de los electrones internos son características para cada elemento (dependen fuertemente del número atómico, Z) en un cierto entorno químico. Por lo tanto, con este método se pueden identificar y cuantificar todos los elementos (excepto hidrógeno) en una muestra. Además la intensidad de un pico es proporcional a la concentración atómica de ese elemento. Sin embargo, esta técnica es muy sensible a la superficie de la muestra porque los fotoelectrones expulsados pueden ser capturados por el entorno y no alcanzar el detector. Diferentes entornos químicos del átomo absorbente provocan desplazamientos químicos en el espectro, que corresponden a las diferencias en las energías de enlace proporcionando información acerca del entorno local. Por otra parte, se observa también bandas adicionales en los espectros que son causadas por procesos secundarios tales como:

- Relajación Auger (**Figura 1.8(e)**)

- Bandas satélites debidas a procesos:

- *shake-up*: cuando la relajación involucra la excitación de un electrón de valencia a un nivel energético vacío (de mayor energía), se observa un satélite *shake-up*. En este evento la energía cinética del fotoelectrón que se emite disminuye, formándose un pico satélite a unos pocos eV, menor en energía cinética (mayor en energía de enlace) que el pico mayoritario. Típicamente, la intensidad de estos satélites es baja (menor a un 10 % del pico primario)

$$E_{C \text{ shake-up}} \text{ (eV)} = E_{C \text{ ionización primaria}} \text{ (eV)} - E_{\text{transición}} \text{ (eV)}$$

- *shake-off*: si se eyecta un segundo electrón junto con el fotoelectrón, dejando un ión doblemente cargado, se observa un satélite *shake-off*. Picos discretos de este tipo, no se observan normalmente en el estado sólido.

- Desdoblamiento en multipletes

La extracción de un electrón interno puede crear diferentes configuraciones del estado final con diferente momento angular orbital y diferente spin, y por lo tanto diferentes energías de enlace (diferentes líneas en el espectro).

- Líneas de pérdida de energía

Este tipo de bandas adicionales no fueron estudiadas en detalle en este trabajo.

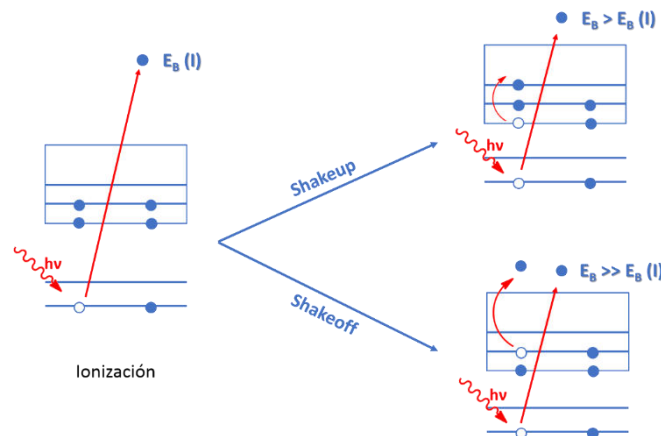


Figura 1.10. Procesos de *Shake-up* y *Shake-off* que acompañan el proceso de ionización.

1.10. Estudios de evaluación de la citotoxicidad de los compuestos preparados

Se llevaron a cabo ensayos para la determinación de las propiedades citotóxicas sobre los compuestos xantógenos, ROC(S)SC(O)OR' y [ROC(S)S]₂, donde R= grupo alquílico, con la colaboración de la Dra Analía Seoane y su grupo de trabajo en el Instituto de Genética Veterinaria "Ingeniero Fernando Noel Dulout" (IGEVET), Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de La Plata.

1.10.1. Citotoxicidad³⁶

La citotoxicidad celular se define como una alteración de las funciones celulares básicas que conlleva a un daño que puede ser detectado. Diferentes autores han desarrollado baterías de pruebas in vitro para predecir los efectos tóxicos de drogas y compuestos químicos, utilizando como modelos experimentales cultivos primarios y órganos aislados como líneas celulares establecidas.

Los ensayos de citotoxicidad fueron de los primeros en los métodos de prueba biológica in vitro para predecir la toxicidad de las sustancias a varios tejidos. La evaluación de la inocuidad de tales compuestos como medicamentos, cosméticos, aditivos alimentarios, plaguicidas y productos químicos industriales está creciendo año tras año. La necesidad de ensayos fiables, sensibles y cuantitativos que permitan el análisis de un gran número de compuestos en investigación preclínica, está aumentando. Este tipo de ensayos son capaces de detectar mediante diferentes mecanismos celulares conocidos, los efectos adversos de interferencia con estructura y/o propiedades esenciales para la supervivencia celular, proliferación y/o funciones. Dentro de estos se encuentran la integridad de la membrana y del citoesqueleto, metabolismo, síntesis y degradación, liberación de constituyentes celulares o productos, regulación iónica y división celular.

Dentro de los ensayos más conocidos y ya validados se encuentran:

- Ensayo de captación del rojo neutro
- Enlazamiento al azul de kenacid (cuantificación de proteínas)
- Ensayo de reducción del Bromuro de 3(4,5 dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico (MTT)
- Prueba de proliferación celular con Azul tripán
- Ensayo para el índice mitótico

1.10.2. Línea celular CHO-K1 (ATCC® CCL-61™)³⁷

La línea CHO-K1, de tipo fibroblasto, es el resultado del aislamiento de un subclón de la línea parental CHO, obtenida a partir de una biopsia de ovario de hámster chino adulto (*Cricetulus griseus*) por T. T. Puck en 1957.^{38,39} Se caracteriza por su morfología fusiforme y por tener un número modal de 19-20 cromosomas, y un tiempo de generación de 13-15 horas, las células crecen en monocapa hasta llegar a confluencia a partir de la cual pierden viabilidad (**Figura 1.11**). El bajo número de cromosomas en los hámsteres chinos (2n=22) los convierte en modelos ideales para el estudio de radiaciones citogenéticas y cultivos celulares.

La observación de la morfología es la técnica más simple y directa para identificar células. Las células pertenecientes a la línea celular CHO-K1 pueden asumir una morfología similar a la epitelial cuando llegan a confluencia.

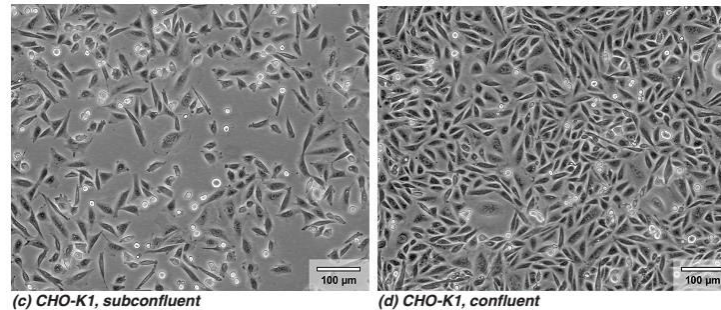


Figura 1.11. Diferencias en la morfología celular a dos densidades celulares diferentes. (Culture of Animal Cells - A Manual of Basic Technique)

Cualquiera sea el procedimiento a seguir es sumamente importante examinar y confirmar la ausencia de contaminación. También se debe revisar si existen indicios de deterioro de las células (granulaciones alrededor del núcleo, aparición de vacuolas citoplasmáticas, etc.).

La evaluación de la morfología celular se realizó por medio de la observación microscópica de los cultivos celulares control comparados con cultivos sometidos a los diferentes tratamientos. Las células fueron fijadas con una mezcla metanol : ác. Acético glacial (3:1) y teñidas 10 min con Giemsa (el procedimiento para la tinción se detalla más adelante en este capítulo). Se evaluaron las características del citoplasma y del núcleo, presencia de contactos celulares, etc.

1.10.3. Ensayos de citotoxicidad

Viabilidad

Los ensayos de viabilidad son usados para medir la proporción de células viables después de un procedimiento potencialmente traumático, como factores químicos o físicos. La mayoría de los ensayos se basan en la pérdida de la integridad de la membrana, medida por el ingreso de un colorante al que la célula normalmente es impermeable (como por ejemplo Azul tripán, eritrosina) o la liberación de un colorante normalmente ingresado y retenido por las células viables (Fluoresceína, rojo neutro).

Ventajas:

- Ensayos rápidos y de bajo costo
- El efecto es inmediato

Desventajas:

- No siempre predice la supervivencia final.
- La exclusión de colorante tiende a sobreestimar la viabilidad.

Durante este trabajo de doctorado se llevó a cabo el ensayo de viabilidad por exclusión de Azul tripán. Este colorante permite distinguir las células viables de las que no lo son. Estas últimas han perdido su permeabilidad selectiva y se tiñen de azul, mientras que las células viables permanecen incoloras. Con este tipo de ensayo no se puede diferenciar entre células necróticas de apoptóticas. Se debe evitar la exposición prolongada de las células al colorante (tiempos mayores a 30 minutos) ya que podría observarse una disminución viabilidad celular debido a la toxicidad del mismo.

Prueba de proliferación celular con Azul tripán

Material necesario:

- Cámara de Neubauer o hemocitómetro
- Azul tripán: solución de concentración 0,8 mM en PBS. Se almacena a temperatura ambiente. Es estable por un mes.
- Microscopio óptico de campo claro (objetivo X10)
- Pipetas automáticas
- Tubos eppendorf

Preparación de azul tripán

- Preparar la solución de azul tripán: 4 partes de la solución A (40 μ l) + 1 parte de la solución B (10 μ l). Dicha mezcla se prepara mezclando en partes iguales con la suspensión celular. (justo antes del recuento)
- Tomar una alícuota de la suspensión celular (50 μ l) y mezclarla con la solución de azul tripán (50 μ l).
- Sembrar con micropipeta en una cámara de Neubauer.
- Contar las células viables (brillantes, refringentes, no coloreadas) y las no viables (azules) contenidas en los cuadrados.

La mezcla a evaluar se realiza en un tubo eppendorf donde se colocan 15 μ l de la suspensión celular y 15 μ l de Trypan Blue al 0,4% (Sigma-Aldrich).

De esa mezcla muy bien pipeteada, de 7-10 veces como mínimo, se colocan 10 μ l en cada hemicámara.

Procedimiento:

- Se homogeniza la suspensión.
- Se aspira de 10 a 15 μ l de la suspensión en un eppendorf.
- Se mezcla con el mismo volumen (10 a 15 μ l) del Azul de Tripán.
- Se homogeniza bien la suspensión con el colorante vital.
- Se prepara la Cámara de Neubauer con el cubreobjetos (se coloca el cubreobjetos sobre la cámara microscópica humedeciendo sus bordes y presionando suavemente sobre las barras laterales de la misma).
- Se rellenan los compartimientos de la Cámara de Neubauer por capilaridad, utilizándose la pipeta automática. Se debe evitar la utilización de volúmenes inferiores a 10 μ l o superiores a 20 μ l de la suspensión.
- Se procede contar mediante la observación con un microscopio óptico de campo claro y objetivo X10.

- Se lava el hemocitómetro con agua corriente inmediatamente después de utilizado y se guarda en un cápsula de Petri con alcohol 70°.

Se midió el porcentaje de viabilidad como:

$$\%viabilidad\ celular: \frac{células\ vivas}{células\ totales} \times 100$$

Índice mitótico^{40,41,42,43}

La división celular involucra dos procesos: el primero es la división del núcleo o mitosis, durante la cual el material genético del núcleo, que ha sido previamente duplicado durante la interfase, se divide dando origen a dos nuevos núcleos idénticos; el segundo es la división del citoplasma o citocinesis, durante la cual se forma una nueva pared celular que separa en entidades celulares independientes los dos núcleos recién formados, originándose de esta manera dos nuevas células. La mitosis es un proceso continuo en el cual se distinguen convencionalmente cuatro etapas: profase, metafase, anafase y telofase, que se reconocen por el arreglo de los cromosomas en el citoplasma. El lapso entre una división y otra se denomina interfase (**Figura 1.12**).

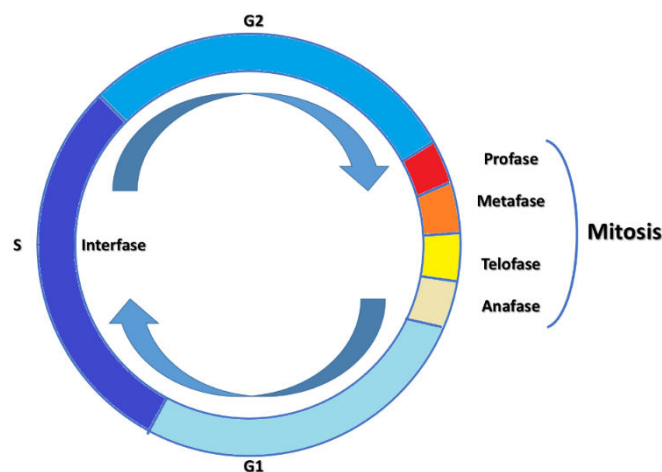


Figura 1.12. Fases de la mitosis

El índice mitótico (IM) es la proporción (cada mil) de células en cualquier estado mitótico de una población celular. Este índice da una idea de la velocidad de división de un tejido y puede ser usado para evaluar la toxicidad inducida por químicos. Es una medida relativa y por tanto carece de unidades.

El IM fue evaluado mediante el análisis de un total de 1000 células por punto experimental y expresado como la frecuencia de mitosis observadas por cada 1000 células analizadas. Las placas se observaron con objetivo 100X al microscopio Olympus BX40, que cuenta con una cámara de alta resolución CCD-IRIS (Sony) que permite la conexión del microscopio a una computadora donde se registraron fotografías de los

preparados, se contaron aproximadamente 1000 células por tratamiento, diferenciando células mitóticas de interfásicas en diferentes campos y sin agregados celulares.

$$IM(\%) = \frac{\text{Número total de células en mitosis} * 100}{\text{Número total de células}}$$

Protocolo

Cultivo de células CHO para el análisis de Índice Mitótico⁴⁴

Las células CHO se cultivan en monocapa en frascos Falcon utilizando un medio de cultivo Ham F12 (pH 7,4) suplementado con 10% de suero bovino fetal y antibióticos (penicilina 60 UI y estreptomycin 50 µg/ml).

Entrada

- a) Esterilización de los frascos Falcon (chicos, a usar) con microondas.
- b) Se retira de la estufa el frasco Falcon, se retira el medio de cultivo, se enjuaga 2 veces con PBS (para asegurarnos la eliminación completa del medio).
- a) Se agrega 1 ml de solución de Tripsina al 0,25 %, y se lo deja en la estufa (a 37°C) por 1-2 minutos, verificando periódicamente en el microscopio invertido. Una vez que se despegan completamente se agregan 4 ml de medio de cultivo, para inactivar a la enzima.
- c) Se siembra un ml (mezcla células / medio de cultivo) en cada frasco Falcon chico. Utilizando frascos Falcon T-25, se siembran 100.000 células/ml en 10 ml de medio de cultivo.
- d) Se agregan 9 ml de medio de cultivo a cada frasco.
- e) Se adicionan 100 µl de cada tratamiento (Solución del compuesto a estudiar, en diferentes concentraciones, y controles) (Volumen final=10,1 ml).
- f) Se llevan a la estufa (37 °C), durante 24 hs.

Sacrificio

- a) Dos horas y media antes de finalizar el período de incubación se adicionan 100 µl de colchicina ($2,5 \times 10^{-6}$ M) a cada frasco (concentración final 1,0 µg/ml).
- b) Cumplido el tiempo de incubación se vuelca el medio de cultivo y se lava 2 veces con 5 ml de solución salina (PBS) sin calcio ni magnesio. Se vuelca y se agregan 400 µl de tripsina al 0,25 % y se incuba en estufa a 37 °C durante 1-2 minutos, verificando periódicamente en el microscopio invertido.
- c) Cuando se verifica que la mayoría de las células se han despegado del frasco, la acción de la tripsina se neutraliza con 1 ml de medio de cultivo suplementado con suero bovino fetal.
- d) Se vuelca la suspensión celular en tubos de centrifuga y se centrifuga durante 10 minutos a 1000 rpm.
- e) Se elimina el sobrenadante y se agrega 1 ml de cloruro de potasio 0.075N (solución hipotónica) durante 30 minutos a 37 °C.
- f) Se centrifuga durante 10 minutos a 1000 rpm.

- g) Se elimina el sobrenadante y se agrega el fijador (mezcla alcohol metílico : ácido acético en relación 3:1).
- h) Se realizan varios cambios de fijador previa centrifugación y eliminación del sobrenadante.
- i) Los preparados se realizan por goteo y se secan al aire.
- j) Se colorean con Giemsa al 5 % durante 8 minutos y se analizan en microscopio óptico (La solución de Giemsa al 5% debe prepararse previo a su uso, filtrándose antes de su empleo, y debe guardarse en frasco protegido de la luz).

Tinción con Giemsa

La tinción de Giemsa es un método habitual para el examen de frotis sanguíneos, cortes histológicos y otro tipo de muestras biológicas. Este método de tinción permite también la tinción diferencial de zonas con un alto contenido de ADN, y concretamente de uniones A-T (Adenina-Timina). Esto permite distinguir perfectamente en microscopio óptico el núcleo celular, los cromosomas durante la mitosis, y en algunos casos, incluso el ADN mitocondrial.

La técnica de Giemsa está formada por varios colorantes: los tintes neutros utilizados combinan el azul de metileno como tinte básico y la eosina como tinte ácido, lo que da una amplia gama de colores. El azul de metileno es un colorante metacromático, de ahí que muchas estructuras se tiñan de púrpura y no de azul. El pH de la solución de coloración es crítico y se debe ajustar idealmente según diversos fijadores. La gama del pH debe estar entre 6,4 y 6,9.

Colchicina

La colchicina es un alcaloide que se extrae del *Colchicum hispanicum* que actúa como inhibidor de la mitosis a nivel de la metafase, afectando la despolimerización de la tubulina que forma las fibras del huso. Al no formarse huso los cromosomas se separan más entre sí, facilitando su conteo. La colchicina evita la separación de las cromátidas hermanas y su migración a los polos de la célula. Se acumulan las células en metafase.

La colchicina actúa de forma casi instantánea pues penetra en las células rápidamente, y de la misma manera se elimina fácilmente lavando y poniendo de nuevo agua en la germinación de los bulbos. Si el tiempo de tratamiento es muy largo las células tratadas se mueren, pero si el tratamiento no es suficientemente largo como para producir el bloqueo de la célula, cuando se elimina la colchicina se recupera la actividad metabólica normal y se continúa la división.

Solución hipotónica

Al introducir una célula en una solución hipotónica (una solución en la que la concentración de solutos es menor que la del interior de la célula) hay un movimiento neto de agua hacia dentro de la célula, debido a la ósmosis, produciéndose un fenómeno de turgencia. En las condiciones usadas en este trabajo las células se hinchan para poder visualizar mejor los cromosomas en metafase, algunas células pueden llegar a lisarse (explotar por la cantidad de agua que ha entrado a la célula).

1.11. Bibliografía

- 1 OMNIC Software, Thermo Fisher Scientific Inc., Copyright © 1992-2009.
- 2 HORIBA Scientific's LabSpec 6 software platform.
- 3 N. J. Turro, V. Romamurthy, J. C. Scaiano. *Principles of Molecular Photochemistry: An introduction*. University Science Books, 2009.
- 4 P. Klán, J. Wirz. *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice*. Wiley & Sons, 2009, Print ISBN: 9781405190886, Online ISBN: 9781444300017, DOI: 10.1002/9781444300017.
- 5 H. Kuhn, H. Forsterling, D. H. Waldeck. *Principles of Physical Chemistry*. Segunda edición. Wiley, 2009.
- 6 T. A. Keyeta, A. V. Gholap, *J. Eng. Technol. Res.*, 2011, 3, 5, 155.
- 7 CAD4 Express Software. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- 8 K. Harms, S. Wocadlo, XCAD4-CAD4 Data Reduction, University of Marburg, Marburg, Germany, 1995.
- 9 PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek, 1998.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 11 R.H. Blessing, *Acta Cryst.*, 1995, A51, 33.
- 12 Sheldrick, G. M. SHELXTL, Version 2008/4, Bruker AXS, Inc.; Madison, WI 2008.
- 13 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, 39, 453.
- 14 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 2008, 41, 466.
- 15 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. AlLaham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 16 GaussView 4.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- 17 R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, 454.
- 18 R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 8218.
- 19 N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, 2008, 29, 839.
- 20 J. Fabian, *Dyes Pigments*, 2010, 84, 36.
- 21 A. Rosa, G. Ricciardi, O. Gritsenko, E. Jan Baerends, *Struct. Bond.*, 2004, 112, 49.
- 22 D. Jacquemin, A. D. Laurent, E. A. Perpète, J. M. André, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, 109, 3506.
- 23 G. Sun, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2010, 955, 7.
- 24 L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 953.
- 25 J. Avila, I. Rizado-Colambo, S. Lorcy, B. Lagarde, J. L. Giorgetta, F. Polack, M. C. Asensio, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2013, 425, 192023.
- 26 J. Avila, M. C. Asensio, *Synchrotron Radiat. News*, 2014, 27:2, 24.
- 27 <http://lnls.cnpem.br/beamlines/uvsoftx/soft-x-rays-spectroscopy/sxs/>
- 28 H. Tolentino, V. Compagnon-Cailhol, F. C. Vicentin, M. Abbate, *J. Synchrotron Rad.*, 1998, 5, 539.
- 29 M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha, H. Tolentino, *J. Synchrotron Rad.*, 1999, 6, 964.
- 30 J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, 1996.
- 31 J. G. Chen, *Surf. Sci. Rep.*, 1997, 30, 1-152.
- 32 D. C. Koningsberger y R. Prins. X-Ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, 1988, 92. ed., John Wiley & Sons.
- 33 A. V. Soldatov, *J. Struct. Chem.*, 2008, 49, Supplement, S102.

- 34 J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworths & Co, Boston, 1982. ISBN 0-408-10605-0.
- 35 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bombier, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1992, Perkin Elmer Corporation, Physical Electronic Division. ISBN: 0-9627026-2-5.
- 36 H. Lodish, A. Berk, P. Matsudaira, D. Baltimore, L. Zipursky, J. Darnell, *Molecular Cell biology*. Scientific Books, Inc. N.J, USA, 1995.
- 37 ATCC, http://www.atcc.org/Products/Cells_and_Microorganisms/Cell_Lines/Animal/Hamster/CCL-61.aspx
- 38 J. H. Tjio, T. T. Puck, *J. Exp. Med.*, 1958, 108, 2, 259.
- 39 T. T. Puck, S. J. Ciciura, A. Robinson, *J. Exp. Med.*, 1958, 6, 945.
- 40 A. Lankoff, A. Banasik, G. Obe, M. Deperas, K. Kuzminski, M. Tarczynska, T. Jurczak, A. Wojcik, *Toxicol. Appl. Pharmacol*, 2003, 189, 204.
- 41 P. M. B. Walker, *J. Exp. Biol.*, 1954, 31, 8.
- 42 P.A. Muehlbauer, M.J. Schuler, *Mutat. Res.*, 2003, 537, 117.
- 43 EPA Health Effects Test Guidelines, OOPTS 870.5375, In Vitro Mammalian Cytogenetics, 1998.
- 44 I. Freshney, *Culture of Animal Cells - A Manual of Basic Technique*, 5th ed - (Wiley, 2005)

Parte 1

Compuestos de la familia de los xantatos

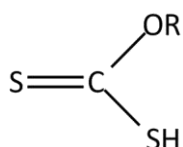
La primera parte de este Trabajo de Tesis Doctoral se centra en el estudio de compuestos de la familia de los xantatos ($\text{ROC(S)S}^{-+}\text{M}$) y xantógenos ($\text{R}_1\text{OC(S)SR}_2$). Este tipo de compuestos han recibido especial atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones, lo que motiva mi interés por estudiarlos. La revisión bibliográfica revela estudios de propiedades antivirales,^{1,2} antibacterianas,³ antitumorales,^{4,5,6} antioxidantes,⁷ así como también estudios mutagénicos y citotóxicos^{8,9} y en el campo de la neurociencia^{10,11} sobre algunos exponentes de estas familias de compuestos, así como sobre los complejos que forman con elementos como oro, platino, entre otros.^{5,6} Asimismo, estos compuestos son extensamente utilizados para la flotación de metales.¹²

Son muy escasos en la literatura los compuestos de este tipo que han sido aislados y caracterizados; además las propiedades estructurales, fisicoquímicas y espectroscópicas de estas especies no han sido estudiadas en detalle. Un estudio completo sobre las mismas podría ayudar a la comprensión de la relación estructura-función de estos compuestos.

Objetivos propuestos

- Preparación de nuevos compuestos de la familia de los xantatos y xantógenos
- Caracterización y estudio de sus propiedades estructurales, conformacionales y espectroscópicas empleando diferentes técnicas experimentales y teóricas.
- Estudios de potencial actividad biológica de los compuestos preparados mediante ensayos biológicos in-vitro.

En el primer capítulo de esta parte, el **Capítulo 2**, se estudian las sales de potasio de diferentes ditiocarbonatos, llamados más comúnmente, xantatos. Los xantatos fueron llamados así por la palabra griega "Xanthos" que significa amarillo, y se refiere al color del complejo de cobre. Son las sales del ácido xántico, que es un ácido alquilditiocarbónico.



Ácido xántico

R puede ser un grupo alquílico o arílico

Los xantatos fueron descubiertos por Zeise en 1822,¹³ quien fue el primero en reportar la síntesis de ácidos xánticos y sus sales, aunque no fue hasta después de 1900

que se reportaron sus aplicaciones industriales, ya sea en la polimerización del caucho o en la síntesis de pesticidas.^{14,15,16,17}

Las sales de xantatos ($\text{ROC(S)}\text{S}^{-}\text{M}^{+}$, donde R puede ser un grupo alquílico o arílico, y M es un metal monovalente, como por ejemplo sodio o potasio) pueden ser preparadas a partir de sulfuro de carbono, una solución de hidróxido de potasio y el alcohol correspondiente,¹⁸ como se describe en la **Ecuación 1**:



Esta reacción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera de las cuales se forma el alcóxido correspondiente y una vez logrado esto, el alcóxido reacciona con el sulfuro de carbono, en una reacción de sustitución (**Ecuaciones 2 y 3**).

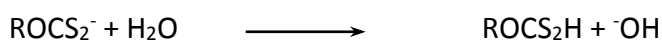


Estas sales precipitan y por lo tanto pueden separarse de la solución por métodos de filtración.

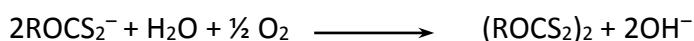
Las sales de metales alcalinos, en contraste con los ácidos xánticos libres, son sólidos de color amarillo pálido relativamente estables y, a veces, tienen un olor desagradable, debido a la presencia de CS_2 . Cuando se exponen al aire, las sales de sodio tienden a humedecerse y formar dihidratos. Los xantatos de metales alcalinos son solubles en agua, alcoholes, cetonas, piridina y acetonitrilo. Las sales de xantatos se descomponen al aumentar la temperatura,¹⁹ y la velocidad de descomposición aumenta a pH ácido,^{20,21,22,23} de modo que un aumento de pH en la solución de xantato estabilizaría al compuesto. Sin embargo a pH entre 9,0 y 10,0 se vuelve a acelerar la descomposición de los xantatos, dando como productos el alcohol de partida (ROH) y sulfuro de carbono (CS_2).

Existen tres vías de descomposición de xantatos en solución acuosa:

a- Los xantatos se disocian formando cationes de metales alcalinos y aniones de xantato. En solución, los xantatos se hidrolizan al ácido xántico correspondiente, que se descompone en disulfuro de carbono y alcohol. Esta vía es la más probable y sigue una cinética de primer orden.



b- Los xantatos pueden oxidarse a dixantógenos. La extensión de esta reacción es muy pequeña y depende del pH.



c- En medios neutros y alcalinos, los xantatos se descomponen por hidrólisis.

Los xantatos producidos desde alcoholes secundarios son más estables que aquellos preparados desde alcoholes primarios. Un aumento en las ramificaciones del grupo alquílico o del peso molecular del mismo también tiende a aumentar la estabilidad del xantato.

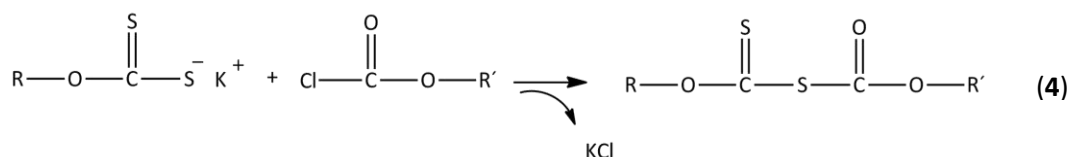
La fácil obtención de estos compuestos y la gran cantidad de aplicaciones que tienen, los hacen muy importantes para la industria, siendo utilizados para la recuperación de varios metales, como colectores en procesos de flotación, función conocida desde 1934 (flotación de metales como Cu, Ni, Hg, Fe y Pb entre otros),^{24,25,26,27,28} y además, en la inmovilización de enzimas y en diferentes métodos analíticos. Pueden ser usados como pesticidas, reemplazando así compuestos con alto grado de toxicidad como el Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT).

Los xantatos pueden ser utilizados como reactivos en diversas reacciones químicas, como por ejemplo, la identificación de diferentes solventes (reacción utilizada para la obtención de dixantógenos, ver **Capítulo 3**),²⁹ adición del grupo xantato,³⁰ la obtención de tritiocarbonatos, en las reacciones de Friedel-Crafts, de Chugaev, en la obtención de tioles y en reacciones de polimerización, donde presentan la propiedad de regular el peso molecular del polímero como agentes de transferencia de cadena.

Sus complejos con metales de transición, como el platino, presentan actividad antitumoral, entre otras. Asimismo, se han utilizado en el estudio de coloides y superficies, donde pueden tener dos roles/funciones principales: pueden servir como agentes de recubrimiento (*capping agents*) de nanopartículas metálicas y modificar sus propiedades de superficie, y también pueden ser utilizados como precursores (y fuente de azufre) en la síntesis de nanopartículas de sulfuros metálicos.^{31,32}

El uso más común de estos compuestos, la flotación de metales, deja concentraciones residuales de xantatos que puede tener consecuencias ambientales ya que los xantatos pueden ser tóxicos para la flora y fauna. Hay muy poca información en la bibliografía acerca de la toxicidad de estos compuestos, aún con tanto uso industrial. Uno de los más completos es el estudio del etilxantato de sodio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^+\text{Na}$, CAS No 140–90–9), realizado por el gobierno australiano a través de la *National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme* (NICNAS),³³ donde se recopiló toda la información existente acerca de este compuesto para proteger el medioambiente y a la sociedad, ya que este compuesto es ampliamente utilizado en la industria.

En el **Capítulo 3** se presenta la preparación, purificación y caracterización del etanoato de n-propilxantógeno; asimismo se compararon las propiedades de este compuesto con los xantógenos derivados de metilo, etilo e isopropilo, preparados previamente. En general, se llama xantógenos a los compuestos que poseen la fórmula $\text{R}_1\text{OC}(\text{S})\text{SR}_2$, donde R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes, grupos alquílicos, arílicos u otros. Los xantógenos estudiados en este capítulo poseen una fórmula general $\text{ROC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OR}'$, donde R y R' pueden ser idénticos o diferentes, grupos alquílicos, arílicos u otros, manteniendo el grupo central $-\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}-$. La mayoría de los xantógenos de este tipo son líquidos densos (aceites) de color amarillo y se preparan por la reacción de sales de xantatos con un cloroformiato de alquilo ($\text{ClC}(\text{O})\text{OR}$, R = grupos alquílicos, arílicos u otros), como se muestra en la **Ecuación 4**.



Este tipo de compuestos han sido descritos como poderosos colectores de diferentes minerales, en especial, sulfuros de cobre,^{12,34} y se conocen formulaciones de colectores que poseen xantógenos desde 1927, en particular para los sulfuros metálicos de Cu (II) y Zn (II).^{35,36,37,38} La ventaja de la utilización en minería y procesos metalúrgicos de formiatos xantógeno en lugar de sales de xantato se relaciona con la estabilidad de estos compuestos en medios ácidos, mientras que las sales por lo general necesitan pH alcalinos para evitar la descomposición. Pero estos compuestos no han tenido aplicación práctica en minería, ya que el consumo recomendado de los reactivos es aproximadamente diez veces mayor que con otros colectores.

Durante la síntesis de este tipo de compuestos se han reportado reacciones que compiten con la preparación de los xantógenos,^{39,40} dando como resultado la aparición de productos no deseados dependiendo de las condiciones de reacción, como por ejemplo, sulfuro de bis-alcoxitiocarbonilo, [ROC(S)]₂S, sulfuro de carbonilo, OCS y sulfuro de bis-alcoxycarbonilo, [R'OC(O)]₂S, debido, quizás, a un exceso de xantato en la mezcla de reacción.

Este tipo de compuestos, que contienen restos alquílicos tanto en la posición ROC(S)S- como en la posición -C(O)OR', muestran 2 respuestas diferentes al cambio en la longitud de la cadena, ramificaciones y las relaciones entre el sustituyente y el centro reactivo de la molécula. Un xantógeno se unirá principalmente a una superficie de sulfuro metálico por quelación a través de los grupos C=O y C=S, por lo tanto el efecto más importante del sustituyente (R ó R') debería ser la alteración de la densidad electrónica del S y el O. Aunque el complejo que se forma con la superficie del mineral es desconocido, se espera que la estructura y las conformaciones de las moléculas, así como los sustituyentes R y R', jueguen un papel importante en las propiedades del colector. Una conformación molecular que permita la formación de un anillo involucrando a cinco átomos del xantógeno, ...S=C-S-C=O..., y la superficie del mineral, sin duda debe favorecer los mecanismos de quelación.

La estructura en forma de anillo (**Figura 1**) ayuda en la flotación de los sulfuros de metales de transición como el cobre gracias a la capacidad de los electrones de deslocalizarse en toda la estructura, permitiendo que se forme una estructura relativamente estable de 6 miembros.¹²

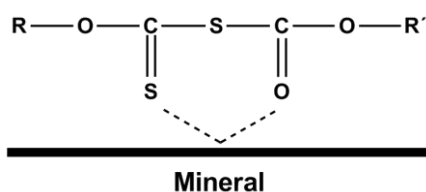


Figura 1. Interacción xantógeno-mineral. Estructura en forma de anillo.

Son pocos los estudios sobre la potencial actividad biológica de este tipo de compuestos, siendo el más importante el reporte publicado en 1984, donde *Sauer y colaboradores* estudiaron las propiedades antivirales de una serie de xantatos de alquilo ($R_1OC(S)SR_2$), ya que poseen estructura similar a las amidinas ($R_1C(NH)NHR_2$), especies con propiedades antivirales.⁴¹ Los autores encontraron que los xantógenos estudiados eran potentes inhibidores virales cuando se aplicaban *in vitro* a determinados virus, como por ejemplo el virus del herpes simple causante del herpes labial, HSV-1. Se relacionó el efecto antiviral con la estructura del compuesto, encontrando que para conferir actividad antiviral la posición R_1 debía ser obligadamente un residuo lipofílico.

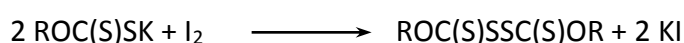
A pesar del interés en los xantógenos con respecto a sus propiedades como colectores, no se encontraron estudios estructurales, conformacionales y espectroscópicas en la literatura. En este capítulo se presentan los estudios conformacionales, vibracionales y electrónicos, tanto experimentales como teóricos del etanoato de n-propilxantógeno, $CH_3(CH_2)_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$. Además se detallan los estudios sobre la posible citotoxicidad de este compuesto frente a una línea celular tumoral, CHO-K1 realizados en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Analía Seoane en el *Instituto de Genética Veterinaria Ingeniero Fernando Noel Dulout* (IGEVET, CONICET-UNLP).

Finalmente, en el **Capítulo 4**, se presenta la preparación, purificación y estudio del dixantógeno de n-propilo, $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$, así como el estudio de la estructura cristalina del derivado de isopropilo.

Los dixantógenos, $[ROC(S)S]_2$, descritos por primera vez por Zeise en 1824,⁴² son productos de oxidación de xantatos y se forman tras la oxidación suave de xantatos de metales alcalinos. Se ha utilizado esta reacción como mecanismo para la identificación de diversos xantatos.⁴³ También pueden formarse durante los procesos de flotación utilizando a las sales de xantatos como agentes colectores.⁴⁴ Incluso hoy en día, la oxidación de xantatos, dando lugar a la formación de moléculas con un enlace disulfuro simétrico, es la forma más eficaz y práctica para la preparación de dixantógenos.^{45,46,47,48,49}

Entre los agentes oxidantes se pueden nombrar: tetrionato de sodio, bromuro de cianógeno, ácido nitroso e iodo, siendo este último el elegido en este trabajo debido a que los productos se obtienen prácticamente en estado puro.^{50,51,52,53}

El tratamiento de un xantato de potasio con iodo da lugar a la formación del dixantógeno correspondiente, según la siguiente reacción:



Estos compuestos tienen una gran importancia industrial, agrícola y medicinal. Varios estudios sobre las actividades biológicas de esta familia de compuestos han sugerido su potencial aplicación como agentes antitumorales o antivirales, entre otros. Por ejemplo, la capacidad de $[CH_3CH_2OC(S)S]_2$ como inhibidor de la carcinogénesis fue propuesto por

diferentes autores,^{54,55,56} y se informó de su uso en el tratamiento de infecciones dermatológicas.^{57,58,59} Algunos de ellos han sido utilizados como pesticidas, fungicidas, herbicidas y piojicidas.^{60,61} Estos compuestos tienen también importantes aplicaciones comerciales como reguladores de la polimerización en la fabricación de diversos cauchos sintéticos, resistente a temperatura y el envejecimiento.^{62,63,64,65} También sirven como colectores en la flotación de minerales, sobretodo de sulfuros,^{34,66} aunque son las sales, los xantatos ($\text{ROC(S)S}^+\text{M}$), las más usadas para este fin. Se ha sugerido que los compuestos del tipo dixantógenos, propuestos como intermediarios durante la interacción superficial entre los xantatos y los minerales, son responsables del proceso de flotación.⁶⁷

Sin embargo, los reportes encontrados no contienen ningún tipo de estudio sobre las propiedades estructurales de estos compuestos. Por lo tanto, se presenta en este capítulo, la síntesis y el estudio estructural del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)S}]_2$, así como el estudio de la estructura cristalina del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)S}]_2$ y las interacciones presentes en ella. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopias vibracionales (IR y Raman) y electrónicas (UV-visible) también fueron interpretados en términos de la estructura y las conformaciones moleculares. Este trabajo dio origen a una publicación en la revista *New Journal of Chemistry*, titulado ***“Structural, spectroscopic and theoretical studies on dixanthogens: (ROC(S)S)₂, with R = n-propyl and isopropyl”*** a mediados de este año.⁶⁸

Bibliografía

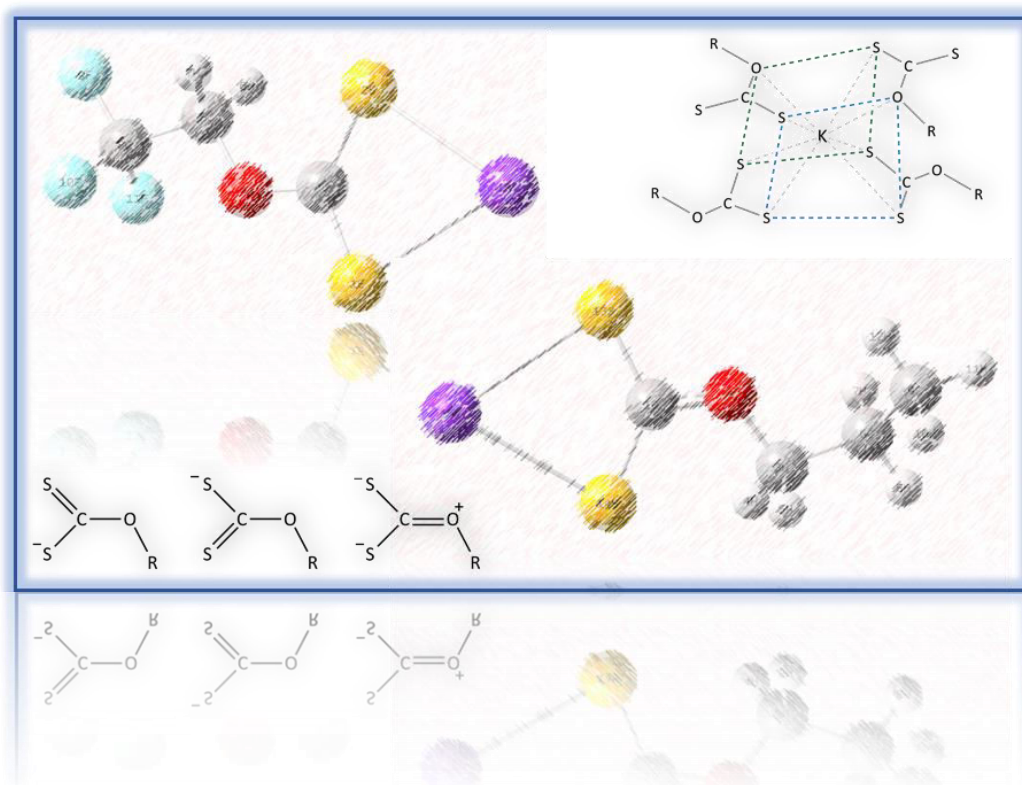
- 1 D. G. Walro, *Antivir. Res.*, 1997, 36, 63.
- 2 Sauer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1984, 81, 3263.
- 3 A. Afonso, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1998, 8, 2793.
- 4 O. Gûzel, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 7804.
- 5 Dick de Vos, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2004, 2, 1-2, 141.
- 6 Friebolin, *J. Med. Chem.*, 2004, 47, 2256.
- 7 T. Tzanova, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, 44, 2724.
- 8 V. Zenzen, H. Zankl, *Mutat. Res.*, 2004, 561, 91.
- 9 V. Zenzen, *Mutat. Res.*, 2003, 535, 161.
- 10 M. A. Ansari, G. Joshi, Q. Huang, W. O. Opii, H. M. Abdul, R. Sultana, D. A. Butterfield, *Free Radical Bio. Med.*, 2006, 41, 1694.
- 11 E. C. Larsen, J. F. Hatcher, R. M. Adibhatla, *Neuroscience* 2007, 146, 946.
- 12 P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, 58, 1.
- 13 W.C. Zeise, *Schweiggers. J. Chem. Phys.*, 1822, 35, 173.
- 14 L. Rosenstein, 1924, Patente número US1507089.
- 15 L. Lilienfeld, 1927, Patente Número US1642587.
- 16 R. L. Perkins, 1931, Patente Número US1819112.
- 17 L. Rosenstein, 1935, Patente Número US2011302.
- 18 G. Bulmer, F. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1945, 666.
- 19 A. J. Vreugdenhil, S. H. R. Brienne, R. D. Markwell, I. S. Butler, J. A. Finch, *J. Mol. Struct.*, 1997, 405, 67.
- 20 A.J. Vreugdenhil, J.A. Finch, I.S. Butler, I. Paquin, *Miner. Eng.*, 1999, 12, 7, 745.
- 21 I. Iwasaki, S. R. B. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 285.
- 22 R. J. Millican, C. K. Sauers, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 10.
- 23 Z. Sun, W. Forsling, *Miner. Eng.*, 1997, 10, 4, 389.
- 24 P. Malozemoff, *J. Phys. Chem.*, 1934, 34, 8, 1043.
- 25 P. Hellstrom, A. Holmgren, S. Öberg, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 16920.
- 26 S.R. Rao, J.A. Finch, *Int. J. Miner. Process.*, 2003, 69, 251.
- 27 P. Chandrasekhar Reddy, B. Rangamannar, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1996, 1, 213, 9.
- 28 B. McFadzean, S.S. Mhlanga, C.T. O'Connor, *Miner. Eng.*, 2013, 50-51, 121.
- 29 W. F. Whitmore, E. Liebe, *Ind. Eng. Chem.*, 1935, 7, 2, 127.
- 30 J. E. Forbes, C. Tailhan, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 18, 2565.
- 31 S. Efrima, N. Pradhan, *C. R. Chimie*, 2003, 6, 1035.
- 32 O. Tzhayik, P. Sawant, S. Efrima, E. Kovalev, J. T. Klug, *Langmuir*, 2002, 18, 3364.
- 33 Sodium Ethyl Xanthate, Priority Existing Chemical No. 5, 1995, Australian Government Publishing Service Canberra, ISBN 0 644 35283 3.
- 34 P.K. Ackerman, G.H. Harris, R.R. Klimpel, F.F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 1987, 21, 105.
- 35 W.A. Douglass, United States Patent, 1.652.099 A, 1927.
- 36 A.H. Fischer, United States Patent, 1.684.536, 1928.
- 37 Crozier, 1984, Patente Número: US4454051.
- 38 Crozier, 1982, Patente Número: US4354980.
- 39 M. A. Palominos, J. G. Santos, J. A. Valderrama, J. C. Vega, *Phosphorus Sulfur*, 1983, 15, 245.
- 40 M. A. Palominos, J. G. Santos, J. C. Vega, M. A. Martinez, *Phosphorus Sulfur*, 1985, 25, 1, 91
- 41 G. Sauer, E. Amtmann, K. Melber, A. Knapp, K. Muller, K. Hummel, A. Scherm, *Proc. Natl. Acad.Sci.*, 1984, 81, 11, 3263.
- 42 W. C. Zeise, *Tidsskr. F. Naturviden.*, 1824, I, 82.
- 43 R. A. Hasty, *Analyst*, 1977, 102, 519.
- 44 J. A. Mielczarski, E. Mielczarski, J. M. Cases, *Langmuir*, 1996, 12, 26, 6521.
- 45 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1633.
- 46 V. F. Plyusnin, Y. V. Ivanov, V. P. Grivin, D.Y. Vorobjev, S. V. Larionov, A. M. Maksimov, V. E. Platonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 325, 153.
- 47 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 95.
- 48 K. R. Bhaskar, *Ind. J. Chem.*, 1967, 5, 416.
- 49 G. N. Andreev, A. Barzev, *J. Mol. Struct.*, 2003, 661-662, 325.

-
- 50 L. Jamir, R. Yella, B. K. Patel, *J. Sulfur Chem.*, 2009, 30, 128.
 - 51 A. Cambron, G. S Whitby, *Can. J. Res.*, 1930, 2:(2), 144.
 - 52 G. Losse, E. Wottgen, *J. Prak. Chem.*, 1961, 13, 260.
 - 53 M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Anal. Chim. Acta*, 1987, 193, 41.
 - 54 A. M. Benson, P. B. Barretto, *Cancer Res.*, 1985, 45, 4219.
 - 55 L. W. Wattenberg, *Cancer Res.*, 1978, 26, 197.
 - 56 A. M. Benson, M. J. Hunkeler and J. L. York, *Biochem. J.*, 1989, 261, 1023.
 - 57 H. Haxthausen, *Acta Dermato Venereologica*, 1942, 22, 346.
 - 58 A. Björnberg, B. Friis, *Int. J. Dermatol.*, 1978, 17, 69.
 - 59 R. Felumb, B. Heilsen, *Acta Derm-Venereol.*, 1952, 32, S29, 95.
 - 60 G. Losse, E. Wottgen, *J. Prakt. Chem.*, 1961, 13, 260.
 - 61 B. C. Verma, J. Butail, R. K. Sood, *Analyst*, 1982, 107, 691.
 - 62 F. Sauterey, P. Branlard, P. Pouillet, Patente Número: US 5357010 A 19941018. US 1993-22836 19930225.
 - 63 S. Z. Zard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 672.
 - 64 F. Bertrand, V. Pevere, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Org. Lett.* 2001, 3, 1069.
 - 65 G. Yuankai, H. Junpo, L. Changxi, Z. Changming, S. Shijie, Y. Yuliang, *Macromolecules*, 2010, 43, 4500.
 - 66 V. E. Vigdergauz, S. A. Kondrat'ev, *J. Mining Science*, 2009, 45, 4, 399.
 - 67 J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*; Plenum Press: New York, 1983.
 - 68 L. C. Juncal, Y. A. Tobón, O. E. Piro, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *New J. Chem.*, 2014, 38, 3708.

Capítulo 2

Xantatos

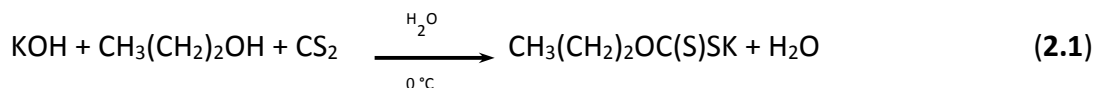
$(CH_3(CH_2)_2OC(S)SK$ y $CF_3CH_2OC(S)SK$)



2.1. n-propilxantato de potasio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$

2.1.1. Síntesis

El n-propilxantato de potasio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, se sintetizó a partir de reactivos simples y de bajo costo, siguiendo la preparación reportada en la literatura.¹ Se obtuvo la sal de potasio por la reacción esquematizada en la **Ecuación 2.1**.

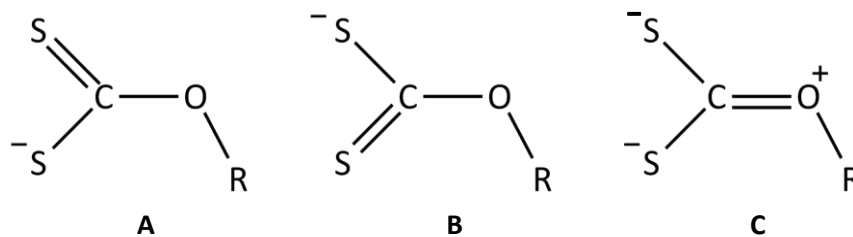


Se disolvieron lentamente y bajo agitación constante 0,200 mol de KOH (11,222 g.) en 1,6 mol de n-propanol (120 ml), y una mínima cantidad de agua destilada (aproximadamente 1 ml). El $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ cumple la doble función de reactivo y solvente. La solución se colocó en un baño de hielo en equilibrio con agua líquida para lograr una temperatura cercana a 0 °C. Una vez que la solución alcanzó la temperatura del baño, se adicionaron muy lentamente y con agitación constante, 0,2 mol de CS_2 (12 ml). El agregado de CS_2 se realiza a baja temperatura porque la reacción es altamente exotérmica y los xantatos son sensibles a la descomposición térmica.

Durante la adición de CS_2 se observa la aparición de una coloración amarilla clara, que se va intensificando con el agregado de CS_2 , llegando al punto de saturación de la sal, a partir del cual se forma una masa densa amarillo claro. Posteriormente el solvente se extrajo en vacío y el sólido se purificó disolviendo el producto en acetona y provocando su precipitación por la adición de éter etílico. Se lavó con éter etílico y se secó bajo condiciones de vacío, obteniendo un polvo fino amarillo claro.

El $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ es un polvo de textura fina, color amarillo claro y de olor desagradable, que cristaliza en forma de agujas finas. Este xantato descompone con la temperatura y la humedad, dando como productos principales el alcohol de partida, OCS, CS_2 y H_2S , como ocurre con otros xantatos. Por esta razón debe conservarse a baja temperatura y a resguardo de la humedad.

En 2003, *Tiekink y colaboradores*² reportaron la estructura cristalina del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, obtenido por evaporación lenta del solvente de una solución en propanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$). La sal potásica cristaliza en el grupo espacial *Cccm*, con 8 unidades por celda unidad ($Z = 8$). En este modelo, el anión ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$) tiene simetría cristalográfica *m*, mientras que el catión potasio está ubicado en un eje cristalográfico $n = 2$ dando una estequiometría final 1:1. En el anión, los átomos de azufre, oxígeno y carbono del grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{S}$ y el átomo de carbono del grupo metileno adyacente al átomo de oxígeno están sobre un plano. El etilo terminal, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, está desordenado en relación a este plano. El enlace (S)C–O es significativamente más corto que el enlace O– $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. Esta diferencia puede ser explicada mediante la contribución de la forma canónica **C**, representada en el **Esquema 2.1**. Se puede entonces concluir que el enlace (S)C–O tiene un cierto carácter de doble enlace, debido a la resonancia que existe entre las tres estructuras canónicas.



Esquema 2.1. Formas canónicas para el anión xantato, $\text{ROC}(\text{S})\text{S}^-$.

El potasio existe en un entorno coordinado por cuatro aniones xantato, con 6 átomos de azufre y 2 de oxígeno como donores. Dos de los xantatos coordinan a través de los dos átomos de azufre, mientras que los otros dos lo hacen a través de un átomo de azufre y uno de oxígeno. La geometría de coordinación puede describirse como un cubo aplanado, como se esquematiza en la **Figura 2.1** con los trazos verde y azul.

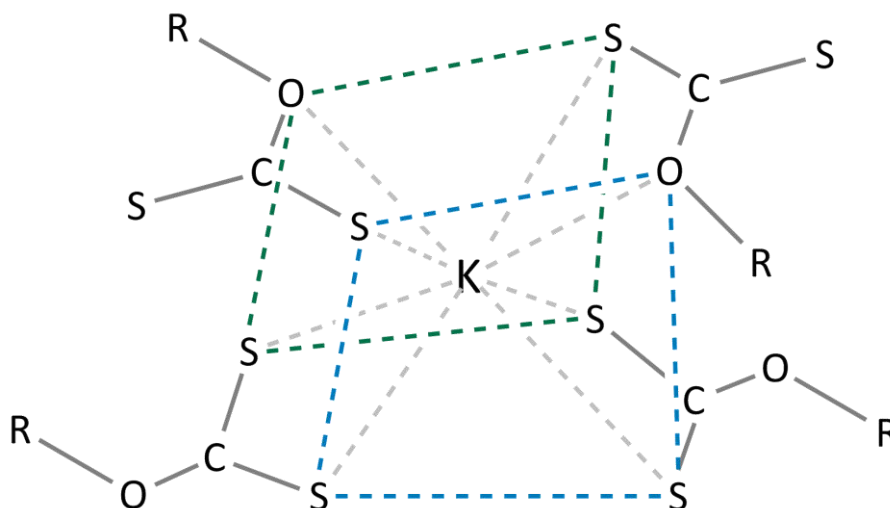
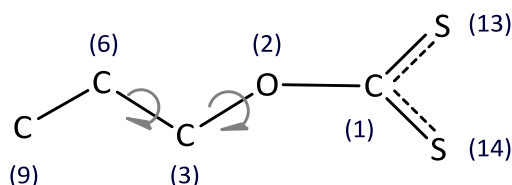


Figura 2.1. Geometría de coordinación alrededor del átomo de potasio en la estructura cristalina de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$.

2.1.2. Análisis conformacional teórico

Al analizar la estructura del anión n-propilxantato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$, ver **Esquema 2.2**) pueden observarse dos ángulos de torsión que determinan la estructura del anión, los ángulos diedros: $\tau_{\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{C}(9)}$ y $\tau_{\text{C}(1)\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)}$. Estos ángulos pueden tomar diferentes valores; valores cercanos a 0° , a 90° y a 180° , a los que llamaremos *syn* (S), *gauche* (G) y *anti* (A), respectivamente.



Esquema 2.2. Esquema del anión n-propilxantato, indicando la nomenclatura utilizada en los cálculos teóricos. Se han omitido los átomos de hidrógeno en la estructura.

Se encontraron 5 conformeros correspondientes a mínimos de energía. Las estructuras optimizadas con el programa Gaussian'03, utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*, se detallan en la **Tabla 2.1**, junto con las diferencias de energía entre los conformeros y el porcentaje de cada uno a temperatura ambiente. El cálculo de estos conformeros se realizó teniendo en cuenta sólo el anión de la sal potásica en el vacío, sin tener en cuenta las interacciones presentes en el cristal con el catión o con otros grupos xantato. En la estructura cristalina sólo está presente uno de los conformeros esperados, debido a las interacciones presentes en el cristal. Por lo tanto, para poder construir de manera teórica los espectros vibracionales, se partió de la estructura de una unidad de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-\text{K}$ presente en el cristal, donde $\tau_{\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{C}(9)}$ y $\tau_{\text{C}(1)\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)}$ son *anti* y *gauche*, respectivamente. En la **Tabla 2.2** se comparan los valores de las distancias, ángulos y ángulos diedros de la estructura utilizada para los cálculos teóricos y la encontrada experimentalmente. Puede observarse que la estructura obtenida con la aproximación B3LYP/6-31+G* se corresponde muy bien con la estructura reportada en bibliografía. En la **Figura 2.2** se muestran las estructuras correspondientes al anión del n-propilxantato y a la sal potásica, obtenidas a partir de los cálculos teóricos.

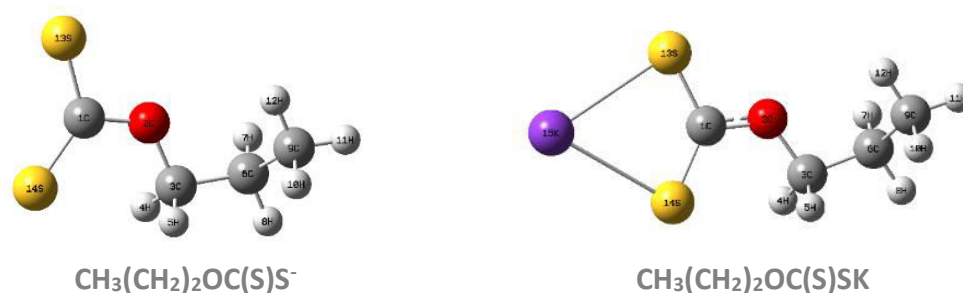
Tabla 2.1. Diferencias de energías (en Kcal/mol) corregidas por la energía de punto cero y porcentajes poblacionales para los conformeros estables del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*

Confórmero $\tau_{\text{C}(1)\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)} - \tau_{\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{C}(9)}$	multiplicidad	ΔE (Kcal/mol)	P% (298 K)
AA	1	0,2347	15,2
AG [±]	2	0,0006	33,1
G [±] A	2	0,7750	9,5
G ⁺ G ⁺ / G ⁻ G ⁻	2	0,8277	9,1
G ⁺ G ⁻ / G ⁻ G ⁺	2	0,0000	33,0

Donde A = *anti*, G = *gauche*, m = multiplicidad/degeneración y P% = porcentaje poblacional a 298 K.

Tabla 2.2. Distancias (d , en angstroms, Å), ángulos (α , en grados, °) y ángulos de torsión (τ , en grados, °) calculados para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, con la aproximación B3LYP/6-31+G*

		B3LYP/6-31+G*	Estructura cristalina
d (Å)	C–O	1,383	1,349(2)
	O–C	1,428	1,459(3)
	C–S	1,706	1,700(2)
	C–S'	1,699	1,670(2)
α (°)	S–C–S	127,88	125,25(12)
	C–O–C	121,08	119,01(19)
	S–O–C	112,63	112,23(15)
	S'–O–C	119,49	122,52(18)
τ (°)	C–C–O–C	-179,36	<i>anti</i>
	C–C–C–O	62,84	<i>gauche</i>


Figura 2.2. Estructuras de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, optimizadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

2.2.3. Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

El primer reporte de un análisis vibracional detallado de compuestos de la familia de los xantatos no incluyó el n-propilxantato de potasio, pero fue de gran ayuda para la correcta asignación de los modos vibracionales de este compuesto.³ A partir de los datos obtenidos de los cálculos teóricos y teniendo en cuenta la estructura cristalina del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ fue posible simular teóricamente los espectros IR y Raman, lo que resultó de gran ayuda para realizar las asignaciones de los espectros vibracionales experimentales. Los números de ondas vibracionales más representativos y las asignaciones correspondientes para el conformero AG del n-propilxantato de potasio calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* se listan en la **Tabla 2.3**, junto con los números de ondas obtenidos experimentalmente a partir de los espectros FT-IR y Raman. Las frecuencias calculadas fueron escaladas por el factor 0,9596,^{4,5} dando una muy buena correlación con los resultados experimentales. En la **Figura 2.3** se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

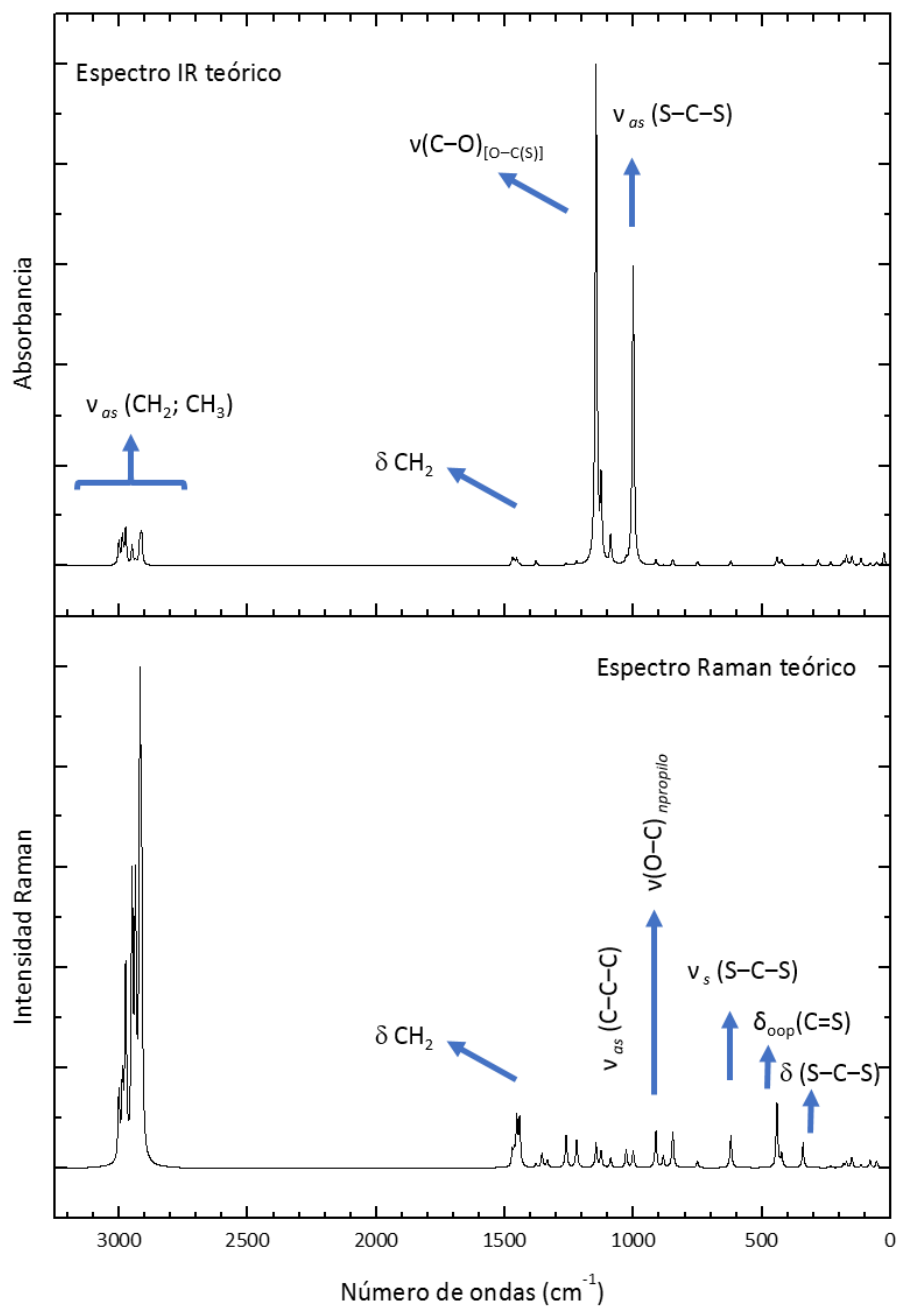


Figura 2.3. Espectros IR (arriba) y Raman (abajo) escalados para el conformero AG del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Espectroscopia FT-IR y Raman

A pesar que los compuestos conteniendo el grupo xantato han sido estudiados desde 1822,⁶ no fue sino hasta mediados del siglo XX que se investigaron sus espectros vibracionales.^{7,8,9} La asignación y la interpretación de las bandas observadas en los espectros vibracionales de compuestos de la familia de los xantatos ha sido el centro de discusión por mucho tiempo,^{10,11} particularmente la asignación de los modos vibracionales que involucran los enlaces S–C–S y C–O–C. En general, las bandas debidas a los modos normales de estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo S–C–S, ν_s (S–C–S) y ν_{as} (S–C–S), pueden observarse en la zonas comprendidas entre 830-890 y 1030-1060 cm^{-1} respectivamente y, para el grupo (S)C–O, el estiramiento ν (C–O) se encuentra entre 1140 y 1200 cm^{-1} , y en la zona comprendida entre 900 y 950 cm^{-1} , para el enlace simple O–R, siendo R el grupo alquílico correspondiente.

El único reporte encontrado sobre el estudio vibracional del n-propilxantato de potasio fue publicado en 1961 por *L. H. Little, G. W. Poling y J. Leja*,¹² quienes han estudiado varios compuestos con el grupo –OC(S)S– en su estructura.^{7,11} Sin embargo en este trabajo sólo se encontró una imagen de un espectro infrarrojo, sin información completa sobre la posición, la intensidad y/o la asignación de las bandas.

Se midieron los espectros infrarrojo y Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ sólido. Estos espectros fueron comparados con los resultados teóricos presentados en la sección anterior y con estudios llevado a cabo sobre compuestos análogos.^{10,11,12,13,14,15,16,17} En la **Tabla 2.3** se listan los números de ondas obtenidos experimentalmente por espectroscopia FT-IR y FTRaman en fase sólida, y las asignaciones correspondientes en comparación con los números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

La absorción más intensa en el espectro IR experimental del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ (**Figuras 2.4 y 2.5**) se observa a 1152 cm^{-1} , y se encuentra rodeado de bandas intensas que no llegan a resolverse de manera completa, en la zona comprendida entre 1170 y 1060 cm^{-1} . La banda a 1152 cm^{-1} se asigna al estiramiento $\nu(\text{C–O})_{[\text{O–C}(\text{S})]}$. La señal intensa que aparece a 1037 cm^{-1} se puede asignar al modo antisimétrico del CS_2 , ν_{as} (S–C–S).

Las bandas más intensas del espectro Raman (**Figura 2.6**) del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ se observan entre 2980 y 2850 cm^{-1} , y se deben a los estiramientos simétricos y antisimétricos de los grupos –CH₂ y –CH₃. Las bandas a 875, 660, 457 y 286 cm^{-1} , en la región de menor energía, corresponden a los modos ν_s (C–C–C), ν_s (S–C–S), δ (S–C–O) y δ (S–C–S), respectivamente. La asignación propuesta es consistente con la asignación reportada por *Koh* en 1995,¹⁸ en el estudio de los espectros Raman convencionales e intensificados por interacción con una superficie (por ejemplo, partículas de plata), SERS (*Surface-enhanced Raman spectra*), de diversos alquixantatos, entre los que se encontraron, el xantato de metilo, etilo y alilo. Además se evidenció la interacción del grupo –OC(S)S– con la superficie metálica, y se propuso que la misma ocurre a través de la densidad electrónica en el átomo de oxígeno. Esto fue reforzado por *Woods y colaboradores* en sus trabajos donde se estudió la interacción de xantatos y coloides de partículas metálicas de oro y plata, entre otros.^{19,20}

Tabla 2.3. Números de ondas experimentales y teóricos calculados para el $CH_3(CH_2)_2OC(S)SK$ con la aproximación B3LYP/6-31+G*

Experimental			B3LYP/6-31+G*			Asignación propuesta
FT-IR	FTRaman	Raman	ν (cm ⁻¹)	I _{IR} %	I _{Raman} %	
2976	2977		3129	4,5	16,1	ν_{as} (CH ₂ ; CH ₃)
2965	2969		3113	5,5	17,9	
2937	2938		3100	7,1	45,4	
2929			3073	3,8	63,8	
2917	2915		3059	<1	60,6	ν_s (CH ₂ ; CH ₃)
2874	2874		3041	4,9	100,0	
2852	2849		3034	5,6	51,8	δ (CH ₂)
1457	1462	1461	1532	1,4	2,4	
	1449	1450	1524	1,1	2,0	
1445	1441	1442	1514	1,4	7,6	
	1424		1503	<1	7,4	
1378		1383	1437	1,1	<1	
1362	1363	1364	1412	<1	2,4	
	1342		1390	<1	1,2	
1272	1272	1274	1315	<1	5,1	
1235	1234	1235	1271	<1	4,3	
1169		1166				
1152	1142	1144	1194	100,0	3,7	
1118	1119	1116				
	1112		1172	15,8	2,5	
1106						
1091	1098		1134	5,8	1,4	
1064	1061	1062	1072	<1	2,7	
1037	1048	1046	1042	60,1	2,5	
1013	1031					
926	926	926	952	1,1	5,2	
902	903	902	920	<1	1,7	
873	874	875	882	1,2	5,1	
765		767	782	<1	<1	
661	661	660	647	<1	4,3	
580			575	<1	<1	
532						
489						
457	456	457	460	1,7	8,3	
436	439	439	441	1,3	1,6	
	409	408				
349	352	353	355	<1	3,1	
286	284	286	293	1,2	<1	
	231	226	243	<1	<1	
	170		179	2,1	<1	

^a 0,9596* ν

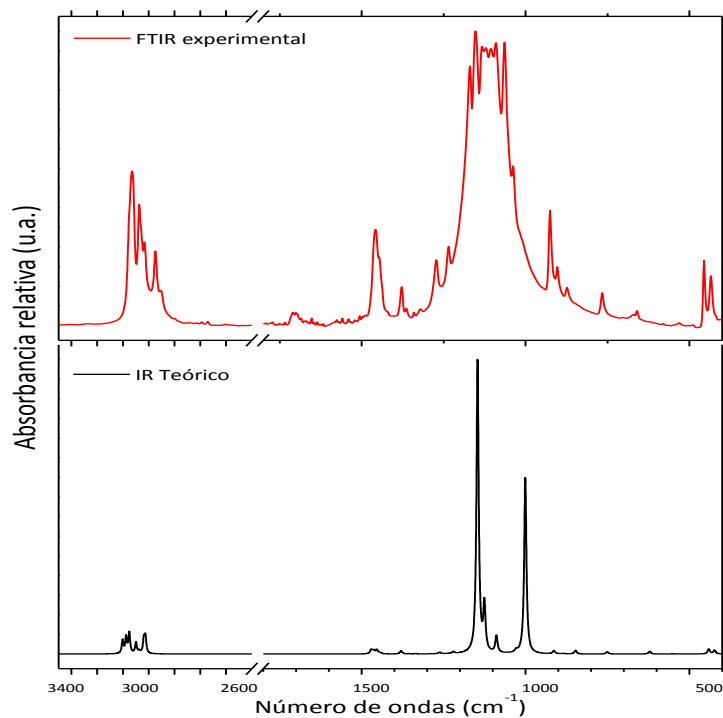


Figura 2.4. Espectros FT-IR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en la región de 3200 a 400 cm^{-1} . Línea roja, experimental en fase sólida. Línea negra, espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable.

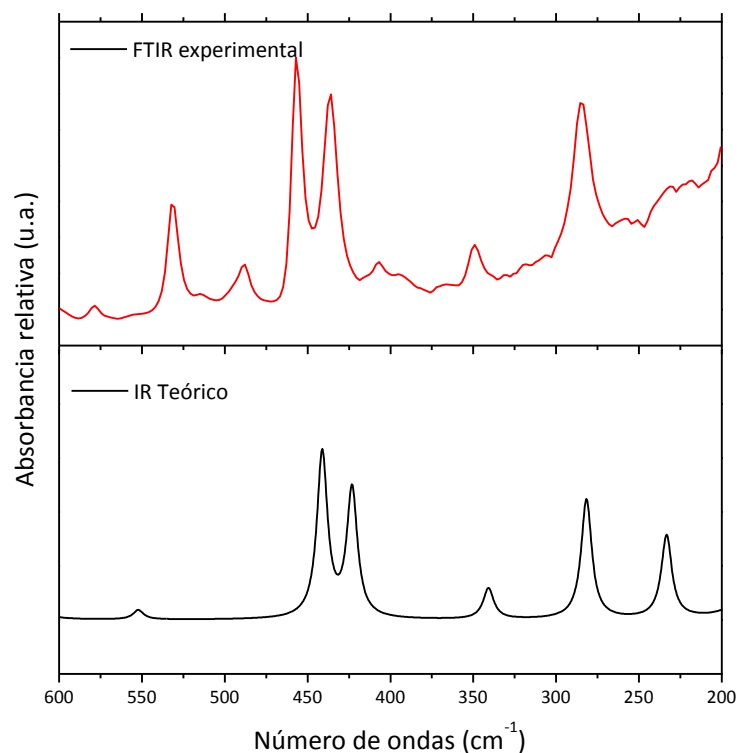


Figura 2.5. Espectros FT-IR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en la región de 600 a 200 cm^{-1} . Línea roja, experimental en fase sólida. Línea negra, espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para el conformero AG.

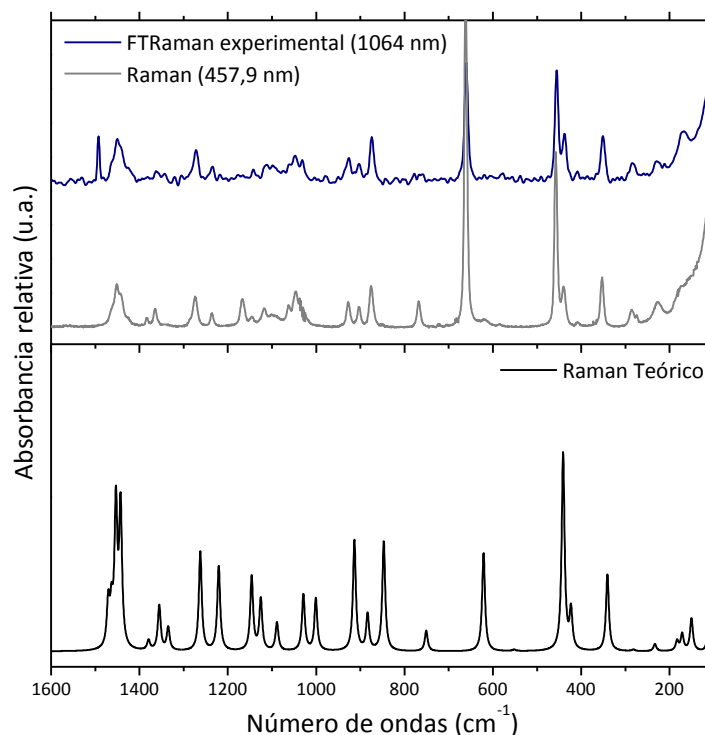


Figura 2.6. Espectros FT Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, en la región de 1600 a 100 cm^{-1} . Línea azul, FT Raman experimental (excitación a 1064 nm) en fase sólida, línea gris Raman experimental (excitación a 457,9 nm). Línea negra, espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable.

Prerresonancia Raman

Los espectros Raman se tomaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, en el rango entre 3500 y 100 cm^{-1} , con un espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000 y 8 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre 528,7 y 457,9 nm. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Se midieron los espectros Raman del compuesto puro y en mezcla sólida en relación 1:1 con K_2SO_4 , que es especialmente adecuado para medidas de espectros Raman ya que su pico Raman a 985 cm^{-1} puede ser usado como estándar interno. Se calcularon las intensidades de las bandas Raman a partir del área integrada de las mismas y los perfiles de excitación Raman fueron construidos a partir de las intensidades relativas con respecto a una banda del estándar interno, $I_x/I_{985 \text{ cm}^{-1}}$.

Se analizaron los cambios de intensidad relativa en los espectros Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ medidos con diferentes longitud de onda del láser incidente, debidos a efectos de prerresonancia Raman. Se observó un moderado aumento de la intensidad de la absorción asignada al modo ν_s (S–C–S) que se observa a 661 cm^{-1} , relativa a la intensidad de la banda a 985 cm^{-1} del sulfato de potasio (K_2SO_4) cuando la excitación pasa de 514,5 a 457,9 nm. Este cambio en la intensidad Raman del modo vibracional ν_s (S–C–S) se relaciona con la absorción UV-visible observada alrededor de 380 nm, asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del cromóforo C=S.

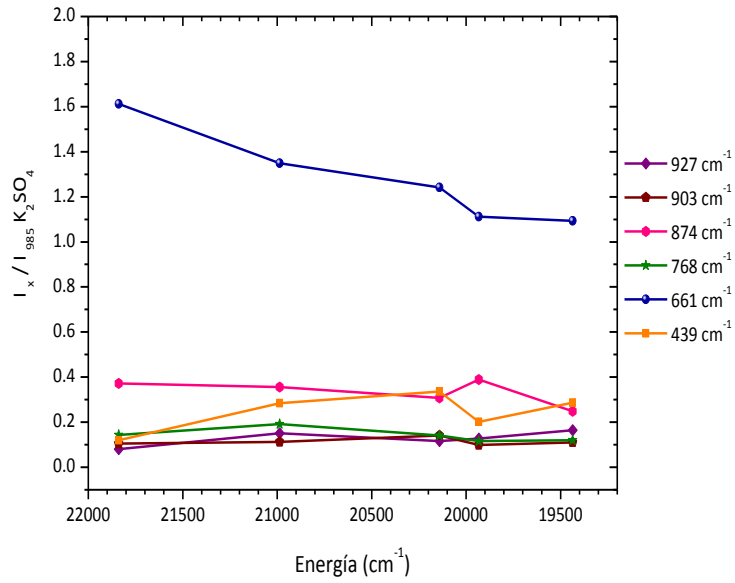


Figura 2.7. Perfiles de excitación Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$.

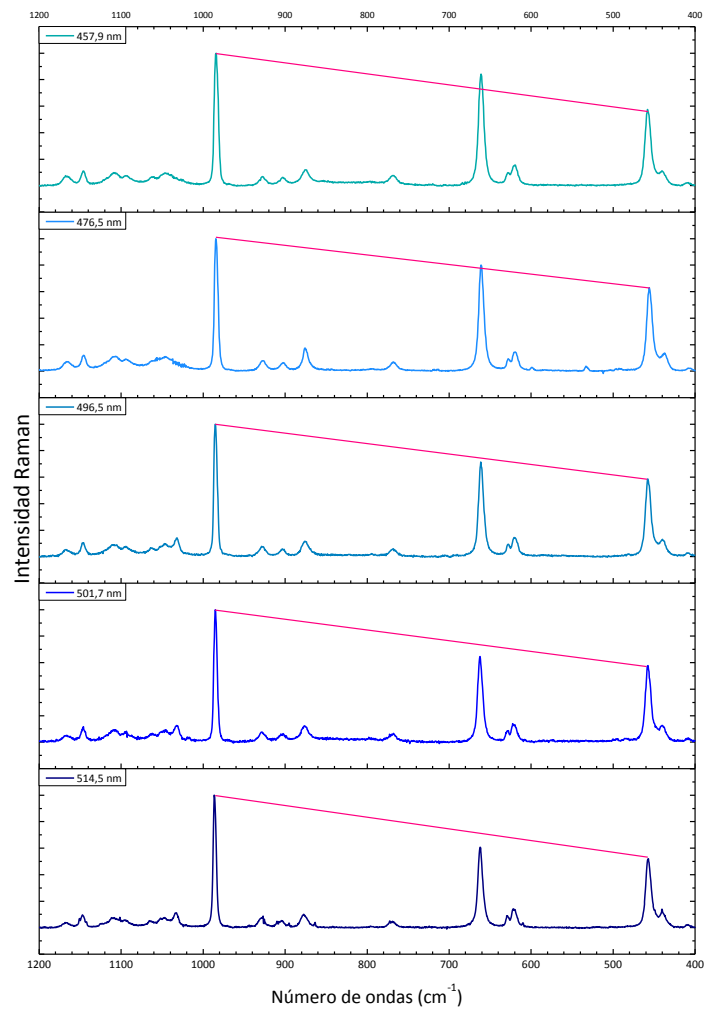


Figura 2.8. Espectros Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ medidos a diferentes energías de excitación.

2.1.4. Espectroscopia UV-visible y comparación con cálculos TD-DFT

Se midieron los espectros UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en solución, utilizando solventes con diferentes polaridades, en la región de 200 a 800 nm. En la **Tabla 2.5** se resumen los máximos de absorción (λ , nm) y la absorptividades molares (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) medidos con cada uno de los solventes. La medida de todas las absorptividades molares (ϵ) se realizó con los espectros del xantato en cada solvente utilizado a diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos, un ejemplo de esto se representa en la **Figura 2.9**. Se asignaron una a una las bandas observadas en los espectros comparando con reportes sobre compuestos similares y la comparación con resultados provenientes de cálculos TD-DFT.^{13,14,15,16,17,21,22,23}

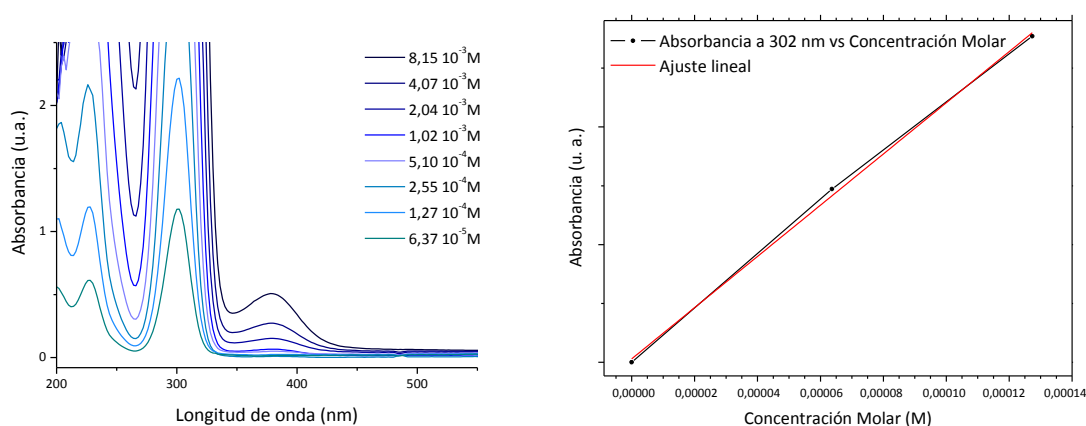


Figura 2.9. Espectro UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en solución acuosa en la región de 200 a 600 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$.

En el espectro electrónico del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ se pueden observar 4 picos de absorción a 378, 302, 228 y 206 nm, **Figura 2.10**. La banda a aproximadamente 380 nm, que sólo se observa en soluciones con concentraciones mayores a 10^{-3} M , es sensible al solvente utilizado. En solventes polares, especialmente en solventes ácidos, se produce un corrimiento hacia el azul (*efecto hipsocrómico*, la energía de la transición aumenta al aumentar la polaridad del solvente) por la solvatación y/o presencia de enlaces por puente de hidrógeno entre electrones no enlazantes del grupo $\text{C}=\text{S}$ y el solvente. Por lo tanto, esta banda puede ser asignada a una transición $n \rightarrow \pi^*$ desde los electrones no enlazantes de los átomos de azufre a un orbital π antienlazante (π^*).

La banda intensa alrededor de 300 nm, con un valor de $\epsilon > 17000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, puede asignarse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ desde el orbital π enlazante de mayor energía al orbital π antienlazante de menor energía. Esta banda muestra un pequeño corrimiento debido al cambio de solvente.

La banda a 220-230 nm puede ser asignada a transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, aunque en la bibliografía también se ha asignado a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta banda también presenta un corrimiento hacia el azul, menos notable que la banda a 380 nm, cuando aumenta la polaridad del solvente utilizado.

La banda a 206 nm no se debe a una transición electrónica correspondiente al xantato, sino que puede atribuirse a uno de los productos de descomposición del soluto en agua (los xantatos se descomponen dando como productos el alcohol correspondiente y CS_2). El sulfuro de carbono absorbe a 206,5 nm con un ϵ de 65000 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),²⁴ que se corresponde con la banda a 206 nm que aparecen en los espectros del xantato de potasio en solución acuosa.

Tabla 2.5. Máximos de Absorción (λ , nm) y coeficientes de extinción (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) del espectro UV-visible de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en diferentes solventes

Solvente	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	CH_3CN	H_2O	Asignación
ϵ_r	21,01	36,64	78,54	
λ_c^{25} [nm]	330	190	190	
λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	396	401	378	$n \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{S}}$
	(52)	(50)	(62)	
		310	302	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{S}}$
		(21150)	(17400)	
		258		
		(2300)		
	227	228		$n \rightarrow \sigma^*$
	(11000)	(8300)		
	212			
	(10340)		206	

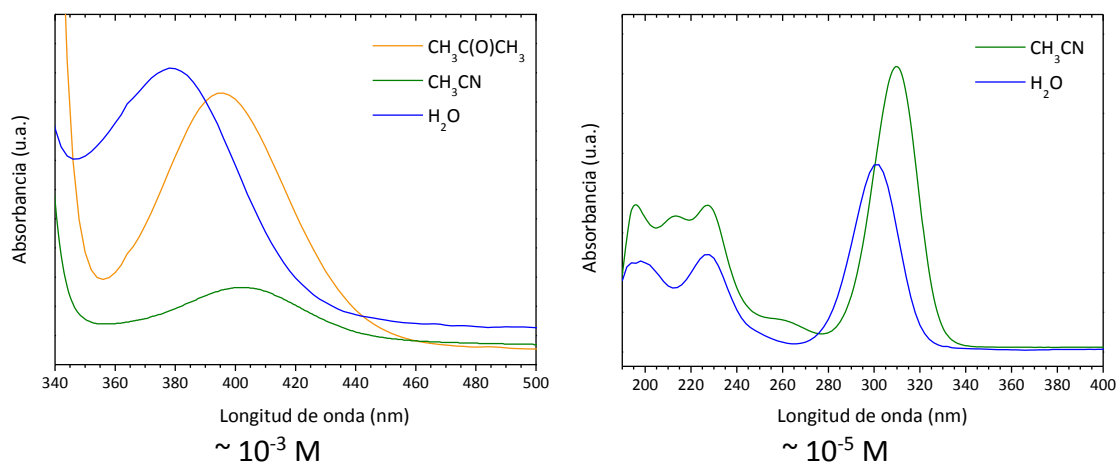


Figura 2.10. Espectros UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M y 10^{-5} M) en la región entre 340 y 500 nm y entre 190 a 400 nm.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, se realizaron cálculos TD-DFT. La **Tabla 2.6** lista la longitud de onda y la fuerza del oscilador de las transiciones monoeléctricas calculadas para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, mientras que la **Figura 2.11** presenta la comparación entre los espectros electrónicos experimental (medidos en solución con acetonitrilo como solvente) y calculado. En el Anexo puede consultarse una tabla completa, **Tabla A.2.1**, con todas las transiciones calculadas.

Por otro lado, la **Figura 2.12** reproduce el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$, mientras que la **Figura 2.13** representa la topología de dichos orbitales.

Tabla 2.6. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador de las transiciones monoeléctricas de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+g(d). Sólo se muestran las transiciones con f mayor o igual a 0,05

N°	TD-B3LYP/6-31+g(d)						Experimental (Sc. CH_3CN)	
	Energía (cm^{-1})	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f	
1	25498,59	392,18	0,0001	HOMO->LUMO (97%)		401	0,0004	
3	34872,43	286,76	0,279	H-1->LUMO (81%)		310	0,2	
4	39821,48	251,12	0,049	HOMO->L+1 (92%)	HOMO->L+3 (4%)	258	0,04	
6	43476,81	230,01	0,052	HOMO->L+2 (66%), HOMO->L+4 (22%)	H-3->LUMO (3%), HOMO->L+5 (2%)			
8	45419,01	220,17	0,105	H-3->LUMO (38%), HOMO->L+3 (39%)	HOMO->L+2 (6%)	227		
9	46127,97	216,79	0,081	HOMO->L+2 (10%), HOMO->L+3 (36%), HOMO->L+4 (15%), HOMO->L+5 (17%)	H-3->LUMO (9%), HOMO->L+1 (3%), HOMO->L+6 (2%), HOMO->L+7 (2%)			
13	48846,08	204,72	0,057	H-2->L+1 (44%), HOMO->L+6 (38%)	H-2->L+3 (3%), HOMO->L+2 (5%), HOMO->L+5 (6%)	212		
14	49026,75	203,97	0,107	H-2->L+1 (42%), HOMO->L+6 (50%)				
16	50218,04	199,13	0,072	HOMO->L+7 (88%)	H-1->L+5 (3%), HOMO->L+3 (3%)			
24	54204,06	184,49	0,059	H-3->L+1 (87%)	H-1->L+7 (5%), HOMO->L+9 (2%)			
36	58975,67	169,56	0,056	H-6->LUMO (17%), H-2->L+7 (45%)	H-5->LUMO (8%), H-1->L+9 (5%), HOMO->L+11 (5%), HOMO->L+12 (6%), HOMO->L+13 (4%)			
57	65588,65	152,47	0,067	H-1->L+15 (15%), H-1->L+16 (68%)	H-3->L+7 (6%), H-2->L+11 (3%),x H-1->L+14 (2%)			

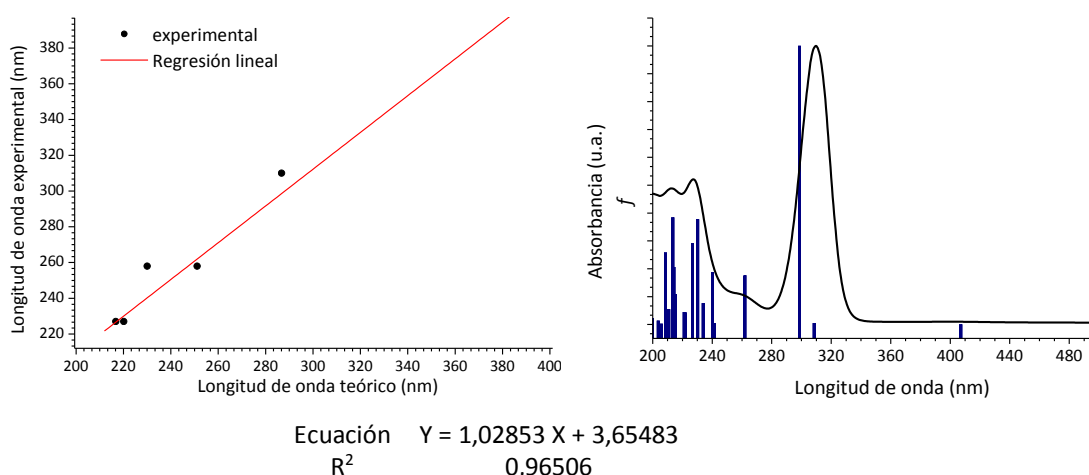


Figura 2.11. Comparación espectro UV-visible experimental ($C = 1,61 \cdot 10^{-4}$ M en acetonitrilo) y teórico del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$.

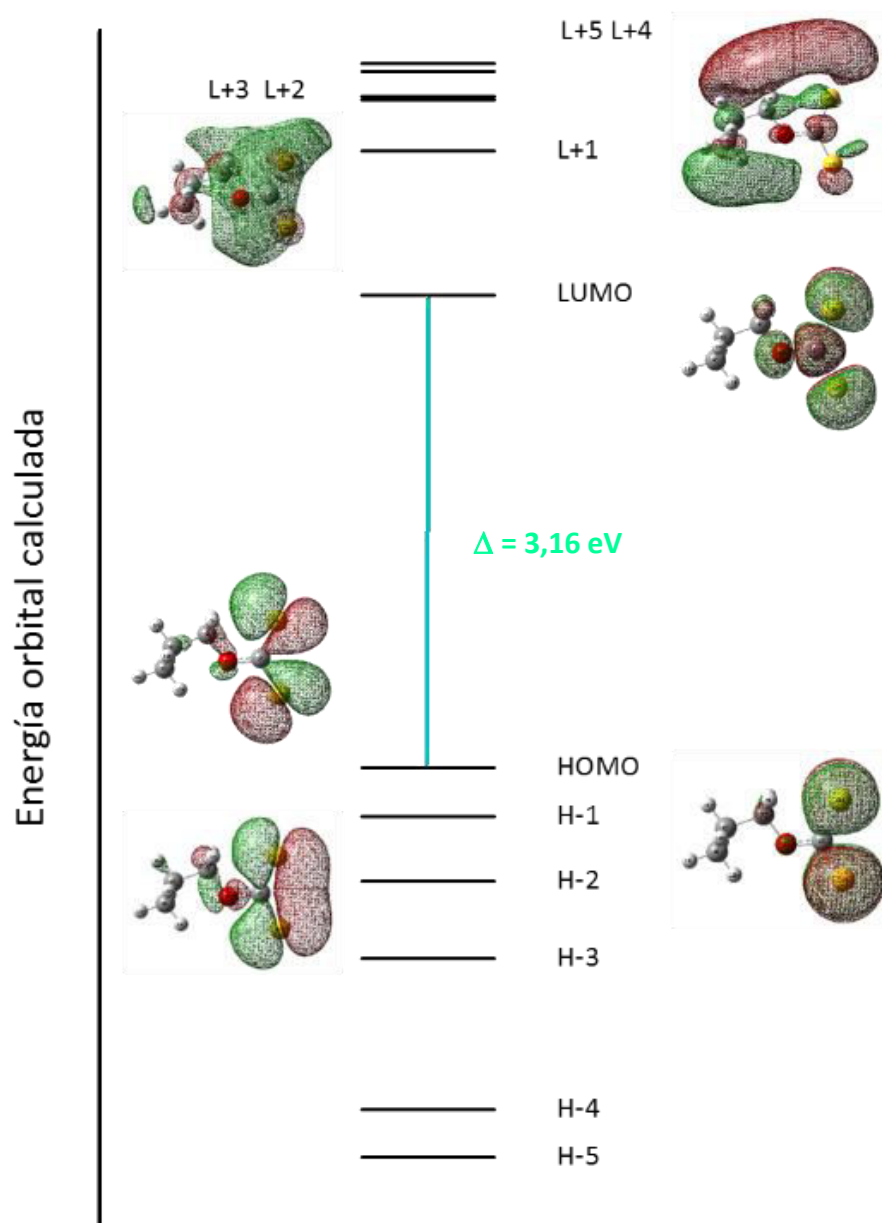


Figura 2.12. Diagrama de orbitales del anión $CH_3(CH_2)_2OC(S)S^-$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* para el conformero AG.

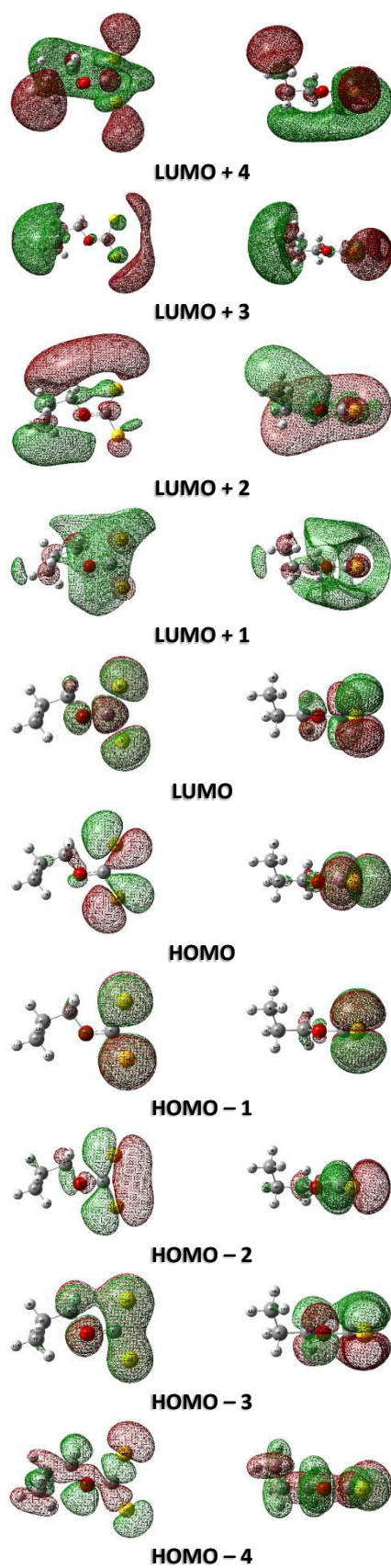
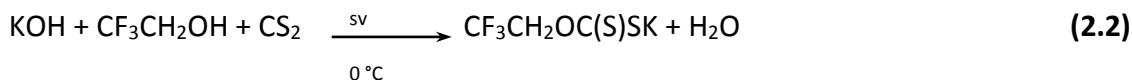


Figura 2.13. Representación esquemática de los orbitales moleculares del anión $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$, asociados con las transiciones electrónicas para las bandas de absorción UV-visible.

2.2. Trifluoroetilxantato de potasio, $CF_3CH_2OC(S)SK$

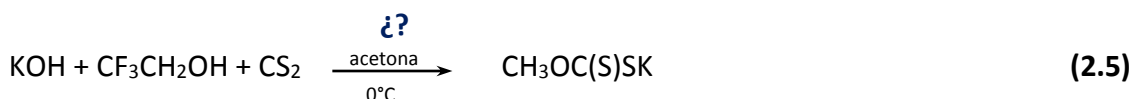
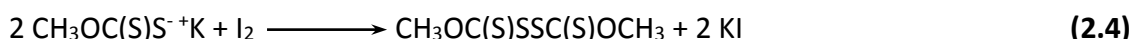
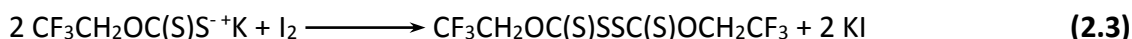
2.2.1. Síntesis

El trifluoroetilxantato de potasio, $CF_3CH_2OC(S)SK$, se sintetizó a partir de trifluoroetanol (CF_3CH_2OH), sulfuro de carbono e hidróxido de potasio. Se obtuvo la sal de potasio por medio de la reacción esquematizada en la **Ecuación 2.2**.



El CF_3CH_2OH comercial, al igual que la acetona, fue utilizado sin llevar a cabo ningún tipo de purificación, debido a que la pureza del mismo fue corroborada por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, antes de proceder a la preparación de la sal de potasio.

Inicialmente para la síntesis del xantato fluorado, y teniendo en cuenta que el trifluoroetanol es un reactivo de elevado costo, se realizó la síntesis del xantato utilizando acetona como solvente de reacción, teniendo en cuenta que los xantatos son muy solubles en acetona. Se agregaron 10 mmol de trifluoroetanol y 10 mmol de KOH en 20 ml de acetona. Se disolvió lentamente bajo agitación constante. Luego se agregó gota a gota sulfuro de carbono (CS_2) hasta visualización de una masa sólida de color amarillo pálido. Este sólido se purificó, de la misma forma que los otros xantatos, precipitándolo desde la solución en acetona, con éter etílico. Al realizar las medidas de espectroscopia FT-IR para comprobar la identidad y pureza del compuesto, se obtuvieron espectros que coincidían con los del derivado de metilo, $CH_3OC(S)SK$, en lugar del trifluoroetilxantato de potasio. Para verificar este resultado, se preparó el metilxantato de potasio y se compararon los espectros infrarrojos de ambos compuestos. Los xantatos de potasio obtenidos se hicieron reaccionar con una cantidad estequiométrica de I_2 para formar los disulfuros correspondientes o dixantógenos, $[CF_3CH_2OC(S)S]_2$ y $[CH_3OC(S)S]_2$, reacción que se detalla en el **Capítulo 4** de este Trabajo de Tesis y se muestra en las **ecuaciones 2.3** y **2.4**. Los compuestos obtenidos se purificaron por extracciones sucesivas con éter etílico y posterior evaporación del solvente. Al analizar la identidad de estos productos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), los dos productos correspondían al mismo dixantógeno, el $[CH_3OC(S)S]_2$. De esta manera se comprobó la conversión del xantato fluorado al metilxantato, quizás por ataque del solvente, en este caso, acetona. La **ecuación 2.5** representa este resultado.



Por lo tanto, para poder llevar a cabo la síntesis del xantato fluorado ($CF_3CH_2OC(S)SK$) se planteó otro protocolo de síntesis, disminuyendo variables, en este caso, la variable más importante fue el solvente de reacción. Para esto, se disolvió lentamente y bajo agitación constante 10 mmol de KOH en 50 mmol de trifluoroetanol (que cumple la doble función de reactivo y solvente). A diferencia de la síntesis de otros xantatos, en esta preparación no se agregó agua destilada, ya que el $CF_3CH_2OC(S)SK$ es muy sensible a la hidrólisis. La mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo en equilibrio con agua líquida para lograr una temperatura cercana a 0 °C. Una vez que la solución alcanzó la temperatura del baño, se adicionaron muy lentamente y con agitación constante 10 mmol de sulfuro de carbono (CS_2). El agregado de CS_2 se realiza a baja temperatura porque la reacción es altamente exotérmica y los xantatos son sensibles a la descomposición térmica. Luego de un tiempo de reacción mayor que para xantatos cuyo grupo alquílico no contiene flúor (alrededor de 2 horas) se observa la aparición de una coloración amarilla pálida, que se va intensificando, llegando al punto de saturación de la sal, a partir del cual se forma una masa densa de color amarillo pálido.

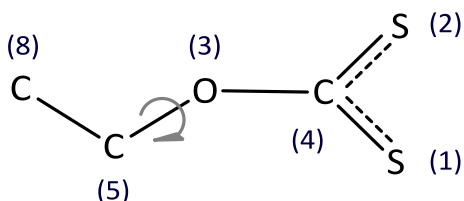
En presencia de agua o algunos otros solventes el $CF_3CH_2OC(S)SK$ se descompone rápidamente en sus compuestos de partida, CF_3CH_2OH y CS_2 , por lo que una vez que el solvente se extrajo en vacío, con la ayuda de un rotavapor, el sólido no pudo purificarse disolviéndolo en acetona y luego provocando su precipitación por la adición de éter etílico, como se realizó en el caso anterior. Como alternativa, se purificó secándolo en una línea de vacío. De esta forma pudieron separarse los restos de CF_3CH_2OH y CS_2 que habían quedado en la mezcla de reacción, obteniendo un polvo fino amarillo claro.

El $CF_3CH_2OC(S)SK$ es un polvo de textura fina ($T_f = 193$ °C),²⁶ color amarillo claro, que descompone con la temperatura, la humedad y la presencia de otros solventes, dando como productos principales el alcohol de partida, CS_2 , OCS y H_2S , como ocurre con otros xantatos. Es por ese motivo que debe conservarse a baja temperatura y a resguardo de la humedad.

El primer reporte sobre el trifluoroetilxantato de potasio data del año 1976,²⁷ donde se detalla la preparación de complejos de níquel y paladio utilizando este xantato como ligando. Desde entonces se ha estudiado su uso y selectividad como colector de metales, entre los que se encuentran el zinc, antimonio y plomo.^{28,29,30} Son pocos los estudios dedicados a la química de coordinación de este tipo de compuestos, entre los que se destaca el trabajo publicado por *J. Fawcett y colaboradores* en 2005 donde sintetizan varios ligandos xantatos con átomos de flúor en la cadena alquílica, y sus complejos de níquel y cobre.³¹

2.2.2. Análisis conformacional teórico

Del análisis de la estructura del anión trifluoroetilxantato ($CF_3CH_2OC(S)S^-$, ver **Esquema 2.3**) surge que sólo es necesario especificar el valor de un ángulo de torsión, el ángulo diedro $\tau_{C(4)O(3)C(5)C(8)}$ para determinar la estructura del anión. Este ángulo puede tomar diferentes valores, excepto valores cercanos a 0° , debido a un impedimento estérico.



Esquema 2.3. Esquema del anión trifluoroetilxantato, indicando la nomenclatura utilizada en los cálculos teóricos. Se han omitido los átomos de hidrógeno y flúor en la estructura.

Se realizó un barrido de energía (**Figura 2.14**) para distintos valores del ángulo diedro $\tau_{C(4)O(3)C(5)C(8)}$, entre 30° y 330° , con pasos de 10° . Se encontró un sólo conformero correspondiente a un mínimo de energía, cuya estructura optimizada con el programa Gaussian'03, utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*, se detalla en la **Tabla 2.7**.

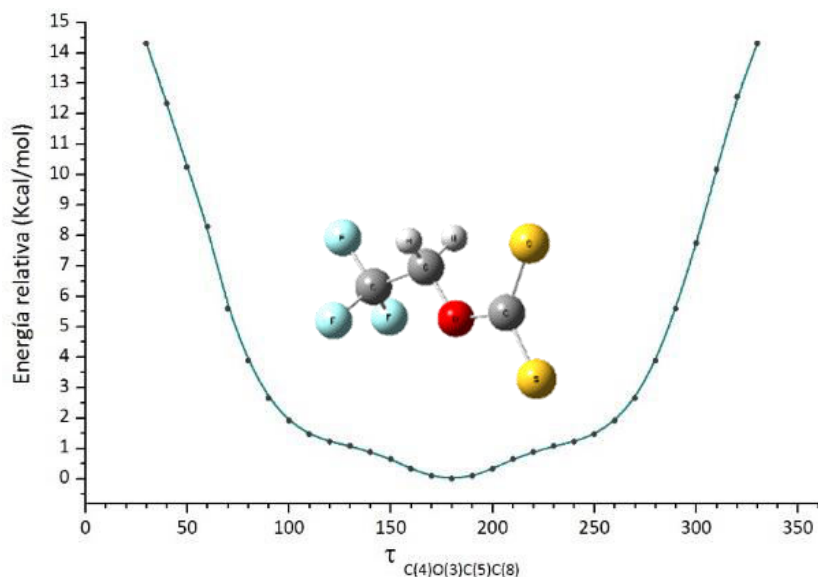


Figura 2.14. Variación de la energía potencial del anión $CF_3CH_2OC(S)S^-$ en función del ángulo diedro $\tau_{C(4)O(3)C(5)C(8)}$ calculado con el modelo B3LYP/6-31+G*.

Teniendo en cuenta este resultado, se optimizó la estructura del $CF_3CH_2OC(S)SK$ con una estequiometría 1:1, y se comparó con los parámetros geométricos del grupo trifluoroetilxantato presentes en la estructura cristalina del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]^{32}$ y $[Pd(CF_3CH_2OC(S)S)_2]^{33}$. La **Tabla 2.7** muestra los resultados obtenidos en la optimización de la estructura con el método B3LYP/6-31+G* y su comparación con los parámetros obtenidos a partir de las estructuras cristalinas de los complejos reportados anteriormente.

Tabla 2.7. Parámetros geométricos, distancias (d , en angstroms, Å), ángulos (α , en grados, °) y ángulos de torsión (τ , en grados, °), calculados para de la estructura del $CF_3CH_2OC(S)SK$ con la aproximación B3LYP/6-31+G*

		B3LYP/6-31+G*	$[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ <i>Estructura cristalina</i>	$[Pd(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ <i>Estructura cristalina</i>
d (Å)	C-O	1,360	1,29(2)	1,32(3)
	O-C	1,421	1,41(2)	1,45(3)
	C-S	1,716	1,71(2)	1,69(2)
	C-S'	1,703	1,68(2)	1,68(2)
α (°)	S-C-S	128,34	114	114,67(15)
	C-O-C	120,26	121(1)	161,3
	S-O-C	112,61	122(1)	118,31(15)
	S'-O-C	119,04	124(1)	118,55(15)
τ (°)	C-C-O-C	180,0 <i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>anti</i>

2.2.3. Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

A partir de los datos obtenidos de los cálculos teóricos fue posible simular teóricamente los espectros IR y Raman, lo que resultó de gran ayuda para realizar las asignaciones de los espectros vibracionales experimentales. Los números de ondas vibracionales más representativos y las asignaciones correspondientes para el $CF_3CH_2OC(S)SK$ calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*, se listan junto con los números de ondas obtenidos experimentalmente para FT-IR en la **Tabla 2.9**. En la **Figura 2.15** se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

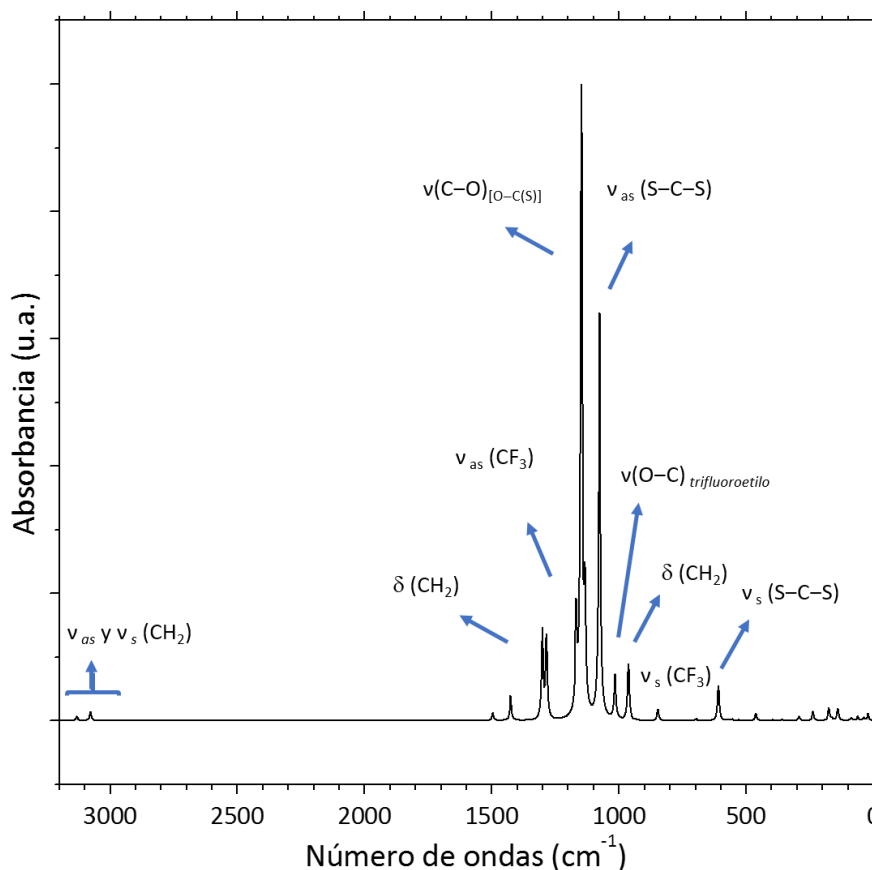


Figura 2.15. Espectro IR del $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Espectroscopia FT-IR

La rápida descomposición de este xantato impidió obtener un buen espectro FT-IR del compuesto. El espectro infrarrojo que se muestra en esta sección corresponde al $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ solvatado por $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Para confirmar la formación del xantato a partir de trifluoroetanol se compararon los espectros obtenidos con los resultados teóricos presentados en la sección anterior y con los espectros reportados anteriormente para el $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ ²⁷ y el $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.^{34,35} Además, se confirmó la obtención de este xantato fluorado al preparar exitosamente complejos de níquel (II), como podrá verse en los **Capítulos 5 y 6**. Debido a la inestabilidad de este xantato en diferentes solventes, no se realizaron otros estudios.

En la **Tabla 2.9** se listan los números de ondas de las bandas más intensas obtenidos experimentalmente por espectroscopia FT-IR, y las asignaciones correspondientes en comparación con los números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*, y reportes anteriores. Además, en las **Figuras 2.16 y 2.17**, se muestra el espectro FT-IR del trifluoroetilxantato de potasio medido experimentalmente y el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*, en la región entre 1600 y 900 cm^{-1} y entre 900 y 400 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla 2.9. Números de ondas experimentales obtenidos del espectro FT-IR del $CF_3CH_2OC(S)SK$ y teóricos calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*

Experimental ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1}) ^a	B3LYP/6-311+G* ν (cm^{-1})	IR act %	Asignación propuesta
2985		3131	1	ν_{as} (CH_2)
2947		3077	1	ν_s (CH_2)
2853				2 δ (CH_2) scissoring
1432	1440	1496	1	δ (CH_2) scissoring
1395	1400	1426	4	δ (CH_2) wagging
1269	1270	1301	14	ν_{as} (CF_3)
1258				
1202	1210	1285	13	ν_{as} (CF_3)
1186				δ (CH_2) twisting
1177				
1148		1168	15	ν_{as} (CF_3) δ (CH_2) twisting
1125	1115	1148	100	ν ($C-O$) _[O-C(S)]
1112				
1080		1076	65	ν_{as} ($S-C-S$)
1070				
1008		1016	7	ν ($O-C$) <i>trifluoroetilo</i>
998				
971	960	963	9	δ (CH_2)
953				
883				
848	850	846	2	ν_s (CF_3)
824				
713	715	698	0	ν_s ($S-C-S$)
672				δ (CF_3), δ ($C-C-O$)
666				
615	610	609	6	δ (CF_3)
560		567	0	δ_{oop} ($C=S$)
548		555	0	δ (CF_3)
538		530	0	δ (CF_3)
464	465	462	1	δ ($O-C=S$)

^a Ref. 20

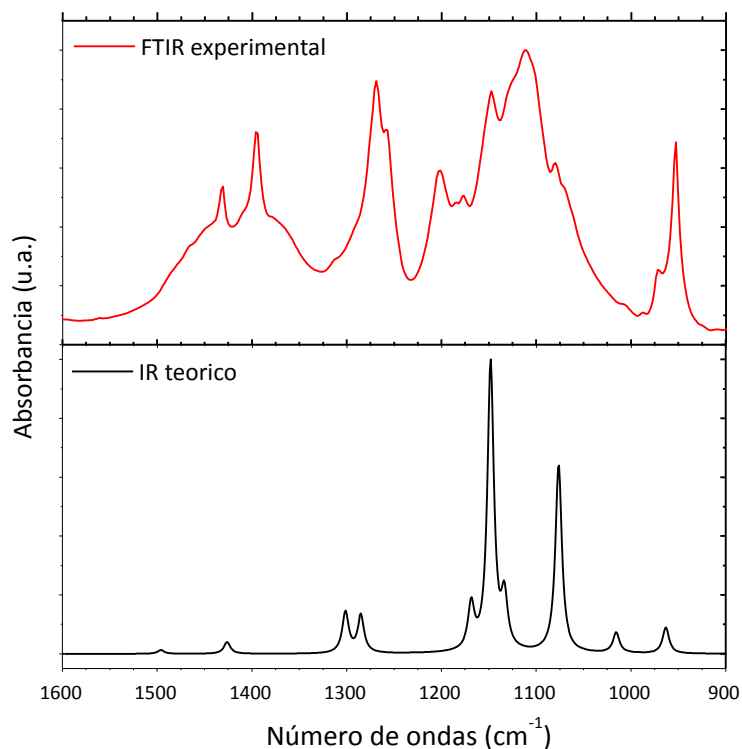


Figura 2.16. Espectros FT-IR del $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en la región de 1600 a 900 cm^{-1} . Línea roja, experimental en fase sólida. Línea negra, espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

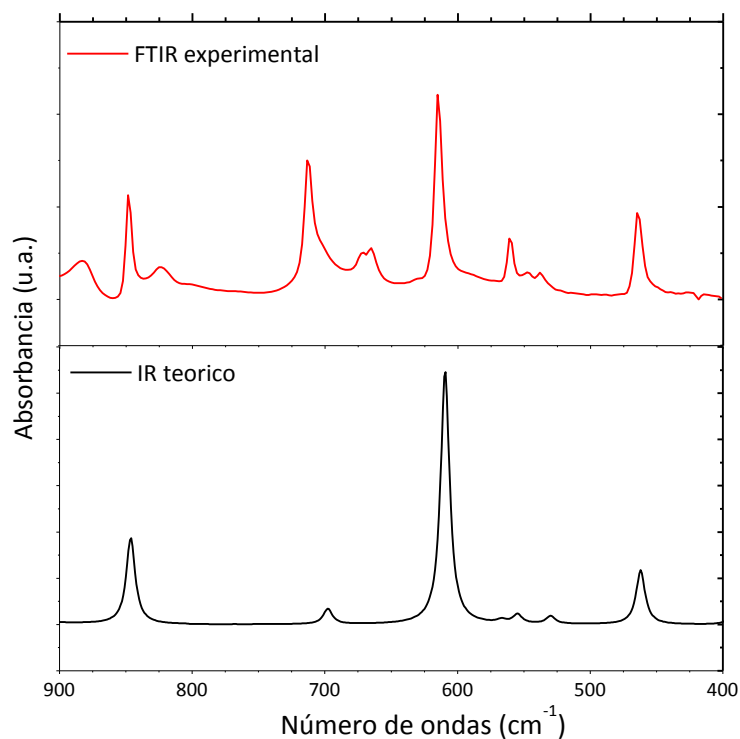


Figura 2.17. Espectros FT-IR del $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en la región de 900 a 400 cm^{-1} . Línea roja, experimental en fase sólida. Línea negra, espectro calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

2.3. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$

Además de los xantatos estudiados a lo largo de este capítulo, se llevó a cabo la síntesis de otros alquixantatos de potasio, $\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$, donde el sustituyente alquílico fue metilo, etilo o isopropilo ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), siguiendo el procedimiento descrito en la literatura y de forma similar a la preparación del derivado de n-propilo.¹ Se partió en todos los casos del alcohol correspondiente y sulfuro de carbono en medio alcalino. El xantato precipitó como una masa densa amarilla clara, se extrajo el solvente en vacío y el sólido se purificó disolviendo el producto en acetona y luego provocando su precipitación por la adición de éter etílico. Se lavó con éter etílico y se secó en condiciones de vacío, obteniendo un polvo fino amarillo claro. La identificación y el control de la pureza de estos compuestos se llevaron a cabo mediante espectroscopia FT-IR y FT-Raman. En la **Tabla 2.10** se presentan los números de ondas experimentales de los modos vibracionales más importantes para compuestos de la familia de los xantatos. En las **Figuras 2.18 y 2.19** se muestran los espectros FT-IR experimentales para cada xantato, en las zonas de 1600 a 400 cm^{-1} y de 600 a 100 cm^{-1} . En dichas figuras se marcan con diferentes colores los modos $\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}$, $\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{C}-\text{S})$, $\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{R}}$, $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{S})$, $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})$ y $\delta(\text{S}-\text{C}-\text{S})$. En la **Figura 2.20** se muestran los espectros FT Raman para cada uno de los xantatos de potasio estudiados en este capítulo, en esta figura también se marcan con color las bandas debidas a los modos vibracionales $\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{S})$, entre otros.

Los xantatos preparados aquí han sido ampliamente estudiados en la literatura,⁷⁻¹⁷ incluyendo sus espectros vibracionales y electrónicos, por lo que se incluyeron en este capítulo a modo comparativo. Además, como se verá en el **Capítulo 7**, en este trabajo de Tesis Doctoral se han estudiado las propiedades electrónicas de las sales potásicas y sus complejos con níquel haciendo uso de luz sincrotrón.

Si tenemos en cuenta el efecto inductivo del sustituyente alquílico (R) de los xantatos estudiados, esperaríamos que los modos de estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}$ se vean más afectados. Si tenemos en cuenta la forma canónica (**C**) del **Esquema 2.1**, que contribuye de manera importante a la estructura de los xantatos y donde el enlace $(\text{S})\text{C}-\text{O}$ tiene un cierto carácter de doble enlace, podemos esperar que el modo de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}$ aumente en energía ya que el carácter de doble enlace del mismo aumenta con el aumento del efecto inductivo del resto alquílico. Por lo tanto y sabiendo que el orden creciente de efecto inductivo es: CH_3- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, la posición de la banda debida a $\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}$, debería presentar corrimientos hacia mayores números de ondas, es decir hacia mayores energías. Este corrimiento es evidente al analizar los números de ondas de las bandas presentadas en la **Tabla 2.10**. Además, si comparamos el sustituyente CH_3CH_2- y su análogo fluorado (CF_3CH_2-) podemos ver un corrimiento hacia menores números de onda de este modo vibracional, por la presencia de átomos de flúor en el grupo CF_3CH_2- . Debido a la electronegatividad de los átomos de flúor, el efecto inductivo donador de electrones que estabiliza la forma canónica donde el enlace $(\text{S})\text{C}-\text{O}$ tiene cierto carácter de doble enlace y existe sobre el átomo de oxígeno una densidad de carga positiva, es menor. Este tipo de corrimientos debidos al efecto inductivo y/o electronegatividad de los diferentes sustituyentes unidos a un grupo carbonílico ha sido reportado para compuestos con fórmula general $\text{XYC}(\text{O})$, donde X e Y pueden ser sustituyentes halógenos o alquílicos

con diferentes electronegatividades y por ende, diferente carácter donador o atractor de electrones.³⁶

Tabla 2.10. Números de ondas experimentales para $\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$, con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$

FT-IR					
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	Asignación propuesta
1107	1141	1112	1147	1152	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C}(\text{S})]}$
1049	1051	1080	1054	1037	$\nu_{as}(\text{S-C-S})$
944	1008	1008		926	$\nu(\text{O-C})_R$
618	667	713	668	661	$\nu_s(\text{S-C-S})$
580	582	560	583	580	$\delta_{oop}(\text{C=S})$
473	447	464	462	457	$\delta(\text{S-C-O})$
			394	436	$\delta(\text{O-C-C})$
			365	349	$\delta(\text{C-C-C})$
333	307		285	285	$\delta(\text{S-C-S})$
287					$\delta(\text{C-O-C})$

FTRaman				
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SK}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	Asignación propuesta
1111	1142	1145	1142	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C}(\text{S})]}$
1053	1049	1058	1048	$\nu_{as}(\text{S-C-S})$
942	1007	1015	926	$\nu(\text{O-C})_R$
618	667	660	661	$\nu_s(\text{S-C-S})$
580	582	580		$\delta_{oop}(\text{C=S})$
475	448	463	456	$\delta(\text{S-C-O})$
	401	393	439	$\delta(\text{O-C-C})$
		352	352	$\delta(\text{C-C-C})$
333	308	283	284	$\delta(\text{S-C-S})$
289				$\delta(\text{C-O-C})$

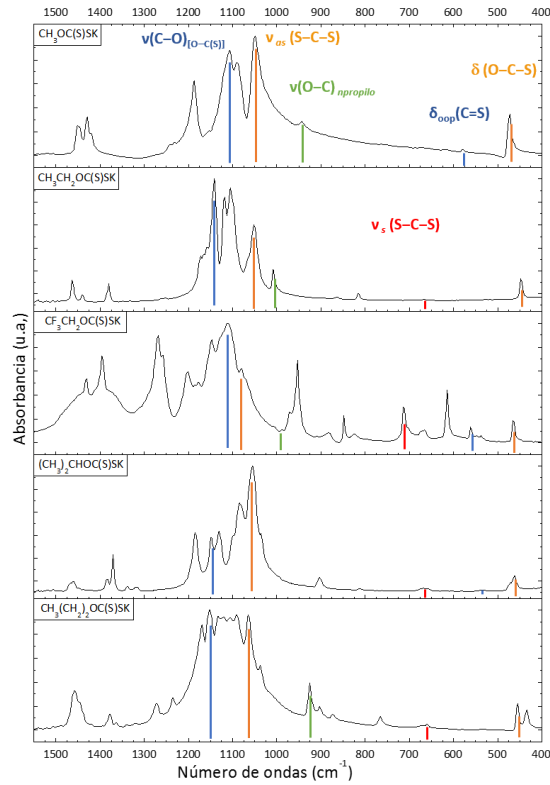


Figura 2.18. Espectros FT-IR de ROC(S)SK ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$) en la región de 1600 a 400 cm^{-1} .

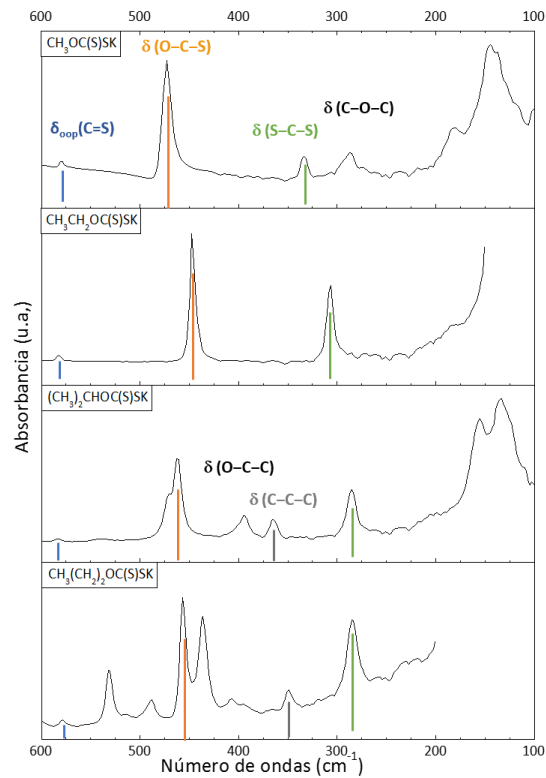


Figura 2.19. Espectros FT-IR de ROC(S)SK ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$) en la región de 600 a 100 cm^{-1} .

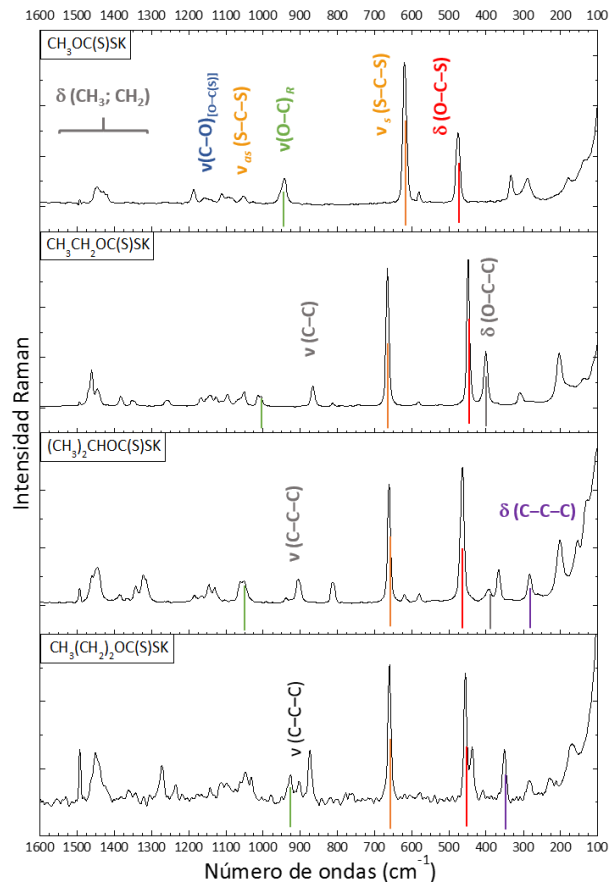


Figura 2.20. Espectros Raman de $\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$ ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$) en la región de 1600 a 100 cm^{-1} .

2.4. Conclusiones

Se ha realizado la síntesis y posterior estudio de dos compuestos de la familia de los xantatos, derivados del n-propanol y del trifluoroetanol. Estos, a diferencia de otros exponentes de la familia de los xantatos, no han sido prácticamente estudiados, sobretodo en cuanto a sus espectros vibracionales. Además, se llevó a cabo la síntesis de diferentes alquixantato de potasio, $\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$, donde el sustituyente alquílico fue metilo, etilo o isopropilo ($\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$).

Mediante cálculos computacionales realizados con el programa Gaussian'03W, empleando el funcional B3LYP y las funciones bases 6-31+G* y 6-311+G*, se optimizaron las estructuras para ambos xantatos, a partir de las cuales se calcularon los espectros vibracionales, se determinó la energía de cada isómero y la diferencia de energía entre ellos. Mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) se calcularon las energías de transición a estados electrónicamente excitados, lo cual ayuda en la interpretación de la naturaleza de las bandas de absorción de los espectros UV-visible experimentales.

Para el n-propilxantato de potasio se encontraron 5 conformeros correspondientes a los mínimos de energía, teniendo en cuenta los ángulos diedros $\tau_{\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{C}(9)}$ y $\tau_{\text{C}(1)\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)}$ con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Sin embargo en el sólido sólo es distinguible una estructura, coincidente con la estructura más estable, en la que los ángulos de torsión $\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{C}(9)$ y $\text{C}(1)\text{O}(2)\text{C}(3)\text{C}(6)$ toman los valores *gauche* y *anti*, respectivamente. Esto se debe a las interacciones con el catión o con otros grupos xantato presentes en el cristal. Teniendo en cuenta la estructura predominante en el estado sólido de la sal potásico fue posible simular y asignar correctamente los espectros vibracionales del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$.

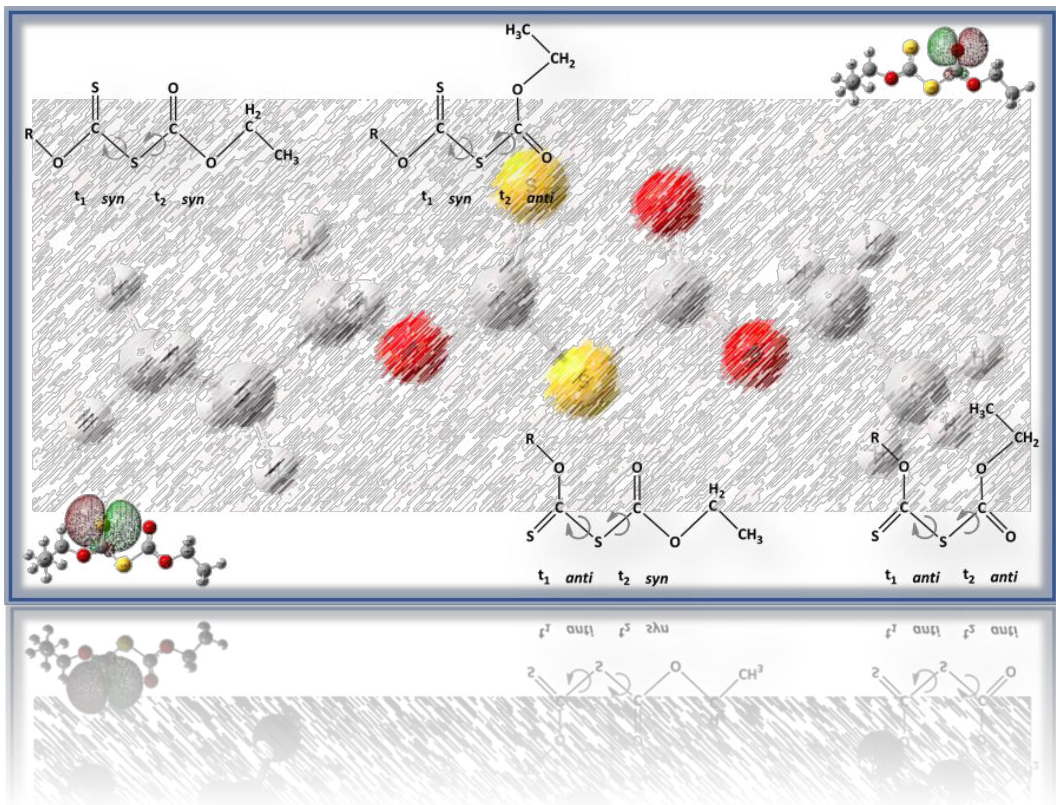
Para el xantato fluorado, sólo pudo obtenerse un espectro infrarrojo del trifluoroetilxantato de potasio, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, debido a la rápida descomposición de este compuesto. Aun así, y como se verá en los **capítulos 5 y 6**, se confirmó la obtención de este xantato al preparar exitosamente diferentes complejos de níquel (II).

2.5. Bibliografía

- 1 C. C. Dewitt, E. E. Rope, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2, 444.
- 2 M. A. Buntine, M. J. Cox, Y. X. Lim, T. C. Yap, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, 2003, 218, 1, 56.
- 3 N. B. Colthup, L. P. Powell, *Spectrochim. Acta*, 1987, 43A, 3, 317.
- 4 A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 41, 16502.
- 5 <http://cccbdb.nist.gov/vsf.asp>
- 6 W.C. Zeise, Schweiggers, *J. Chem. Phys.*, 1822, 35, 173.
- 7 R. Felumb, *B SOC CHIM FR*, 1957, 890.
- 8 G. W. Poling, J. Leja, *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 10, 2121.
- 9 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 95.
- 10 C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, T. R. Kasturi, *Can. J. Chem.*, 1964, 42, 36.
- 11 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1633.
- 12 L. H. Little, G. W. Poling, J. Leja, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 745.
- 13 M. L. Larsson, A. Holmgren, W. Forsling, *Langmuir*, 2000, 16, 8129.
- 14 F. Ping Hao, E. Silvester, G. D. Senior, *Anal. Chem.*, 2000, 72, 4836.
- 15 I. V. Chernyshova, *Langmuir*, 2002, 18, 6962.
- 16 P. Hellström, S. Öberg, A. Fredriksson, A. Holmgren, *Spectrochim. Acta Part A*, 2006, 65, 887.
- 17 G. N. Andreev, A. Barzev, *J. Mol. Struct.*, 2003, 661-662, 325.
- 18 T. Y. Koh, *Spectrochim. Acta A*, 1995, 51, 2177.
- 19 R. Woods, G. A. Hope, *Colloids Surf., A*, 1998, 137, 319.
- 20 G. A. Hope, K. Watling, R. Woods, *Colloids Surf., A*, 2001, 178, 157.
- 21 A. Pomianowski, J. Leja, *Can. J. Chem.*, 1963, 41, 2219.
- 22 K. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 24, 7488.
- 23 M. L. Shankaranarayana, *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, 1113.
- 24 Z. Sun, W. Forsling, *Miner. Eng.*, 1997, 10, 4, 389.
- 25 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. (2004).
- 26 S. Millikan, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 10, 1664.
- 27 S. V. Larionov, L. A. Kosareva, *B. Acad. Sci. USSR Ch.*, 1976, 7, 1451. Traducido al inglés en *Russ. Chem. B*, 1976, 25, 7, 1388.
- 28 M. F. Hussain, R. Kumar Bansal, B. K. Puri, *Analyst*, 1985, 110, 779.
- 29 M. F. Hussain, M. Katyal, B. K. Puri, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1989, 38, 525.
- 30 B. K. Puri, Atajmtyot, K. Lal, H. Bansal, *Anal. Sci.*, 2002, 18, 427.
- 31 J. Fawcett, E. G. Hope, A. M. Stuart, D. R. W. Wood, *J. Fluorine Chem.*, 2005, 126, 7, 1117.
- 32 G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, *Zh. Strukt. Khim.*, 1987, 28, 1, 98.
- 33 G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, I. A. Baidina, V. V. Bakakin, S. V. Borison, *Zh. Strukt. Khim.*, 1979, 20, 3, 520.
- 34 V. F. Kalasinsky, H. V. Anjarla, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1940.
- 35 M. L. Senent, A. Niño, C. Muñoz-Caro, Y. G. Smeyers, R. Domínguez-Gómez, J. M. Orza, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 10673.
- 36 R. E. Kagarise, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5, 1377.

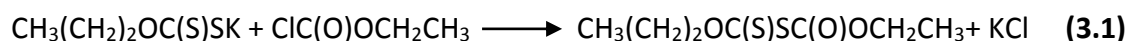
Capítulo 3:

Etanoato de n-propilxantógeno



3.1. Síntesis

La síntesis del etanoato de n-propilxantógeno, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, se llevó a cabo en dos etapas, a partir de reactivos simples y de bajo costo. Primero se obtuvo el n-propilxantato de potasio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, como se detalló en la **Ecuación 2.1 (Capítulo 2)**. En una segunda etapa de reacción, se obtuvo el etanoato de n-propilxantógeno, tratando el n-propilxantato de potasio con cloroformiato de etilo, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, como se describe en la **Ecuación 3.1**. Para ello se preparó una suspensión con 46,3 mmol de n-propilxantato de potasio en 27,8 ml de éter etílico. La mezcla se enfrió a aproximadamente 0°C (baño de agua-hielo) y con agitación constante se adicionaron lentamente 46,3 mmol (5,02 g.) de cloroformiato de etilo (relación 1:1, para no tener exceso de xantato e impedir así las reacciones secundarias). La mezcla se mantuvo en agitación por 5 h, permitiendo que alcanzara lentamente la temperatura ambiente, hasta visualizar un sobrenadante amarillo y un precipitado blanco. Se filtró la mezcla y se recogió la fase orgánica, la que se lavó con agua destilada, para eliminar todo rastro de KCl y luego se evaporó el solvente.



El $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ es un aceite traslúcido color amarillo intenso y de olor desagradable que se purificó por destilación fraccionada a presión reducida. Se verificó la pureza del compuesto mediante FTIR, RMN (^1H y ^{13}C) y GC-MS.

3.2. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas fue la técnica utilizada para seguir los procesos de purificación de la muestra. También permitió identificar fehacientemente el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. El cromatograma mostró un pico con un tiempo de retención de 9,6 min cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M^+ (ión molecular) igual a 208 u.m.a, el cual se relacionó con el compuesto $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Además, los fragmentos que componen el espectro de masas dan cuenta de la estructura de la molécula. De este modo, el ión más abundante, con m/z 43, corresponde al fragmento $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$, el ión con m/z 92, corresponde al fragmento $[\text{OC}(\text{S})\text{S}]^+$ y el ión con m/z 59 corresponde a $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]^+$. Los parámetros de medida, tanto para el cromatograma como para el espectro de masas obtenido, se listan en la **Tabla 3.1**. La **Figura 3.1** muestra el cromatograma y el espectro de masas y la **Tabla 3.2** lista los iones y sus abundancias relativas (a partir de 0,50 % de Intensidad relativa).

Tabla 3.1. Parámetros usados en las medidas de GC-MS

Fase móvil: He
 Columna: 19091J-433 HP-5 (30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de relleno)
 Volumen de inyección: 1 μl
 Temperatura del horno: 100 $^{\circ}\text{C}$
 Temperatura de inyección: 200 $^{\circ}\text{C}$
 Modo de Inyección: Split
 Modo de control de flujo: Presión
 Presión: 100 kPa
 Flujo total: 71,0 ml/min
 Flujo de la Columna: 1,33 ml/min
 Velocidad lineal: 43,0 cm/s
 Flujo de la purga: 3,0 ml/min
 Relación de Split: 50,0
 Programa de temperatura del horno:
 Tiempo total del programa: 13,50 min
 Temperatura de la fuente de iones: 200 $^{\circ}\text{C}$
 Temperatura de la interfase: 250 $^{\circ}\text{C}$
 Tiempo de corte del solvente: 2 min
 Potencial de ionización: 70 eV
 Modo de adquisición: scan

Velocidad ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo sostenido (min)
-	100	2
8	150	1
30	300	2

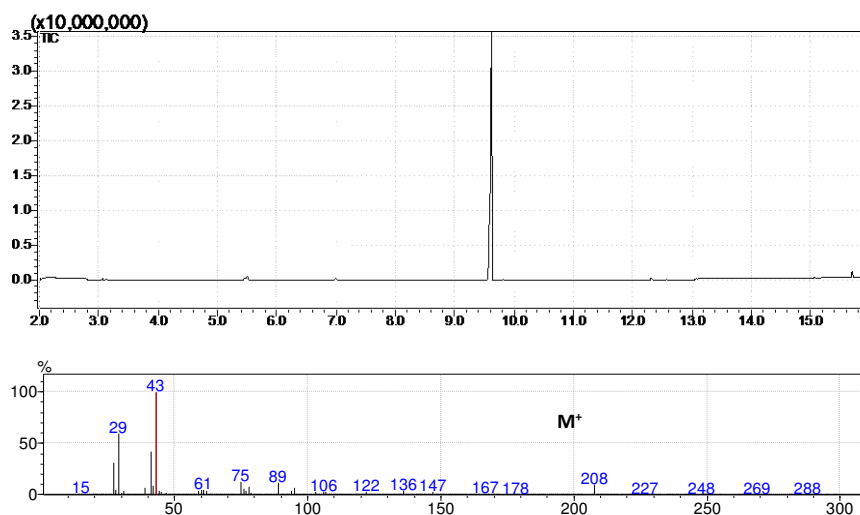


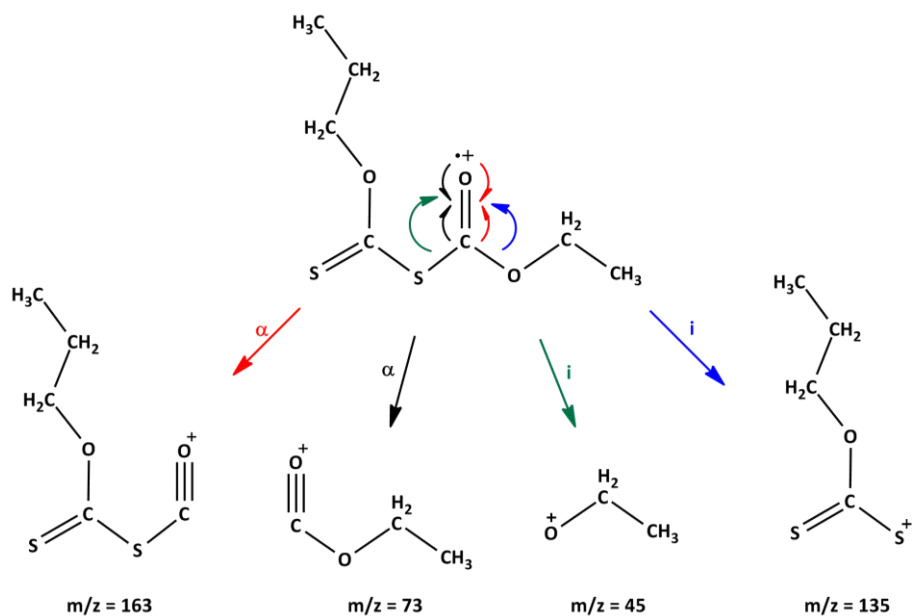
Figura 3.1. Cromatograma y espectro de masas del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

En este tipo de moléculas existen 5 sitios de ionización más probables, la ionización de los pares libres del átomo de azufre tiocarbonílico, la ionización de los electrones de los pares libres del átomo de oxígeno carbonílico, la ionización del átomo de azufre del enlace C–S–C y la ionización de los electrones de los átomos de oxígeno en los enlaces C–O–C. En este trabajo se estudiaron las ionizaciones y reordenamientos producidos en los dos sitios de ionización más probables, C=O y C=S, para poder realizar una correcta y completa asignación del espectro de masas. Los esquemas de las fragmentaciones y los reordenamientos más importantes se encuentran en las **Figuras 3.2 a 3.4**.

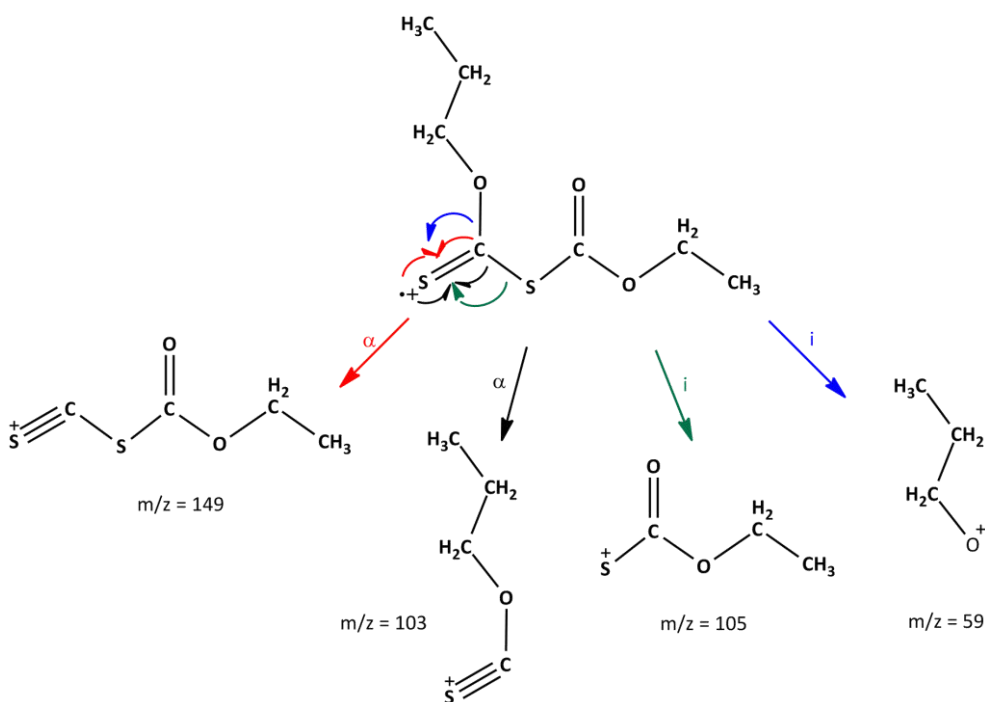
Tabla 3.2. Fragmentos observados en el espectro de masas del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, intensidad relativa y asignaciones propuestas (a partir de 0,50 % de Intensidad relativa)

m/z	Int Rel	Asignación tentativa
15	1,83	CH_3^+
26	1,62	C_2H_2^+
27	32,04	C_2H_3^+
28	5,21	$\text{CH}_2\text{CH}_2^+ / \text{CO}^+$
29	59,95	CH_3CH_2^+
30	2,29	CH_2O^+
32	1,74	S^+
34	1,16	H_2S^+
39	7,06	$[\text{C}_3\text{H}_3]^+$
40	1,18	$[\text{C}_3\text{H}_4]^+$
41	42,22	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+ / \text{CHCO}^+$
42	9,35	$[\text{C}_3\text{H}_6]^+ / \text{CH}_2\text{CO}^+$
43	100,00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+ / \text{CH}_2\text{CO}^+$
44	4,81	$\text{CO}_2^+ / \text{CS}^+$
45	3,82	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+ / \text{C}(\text{O})\text{OH}^+ / \text{CSH}^+$
46	1,45	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$
57	0,75	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}^+$
59	4,21	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$
60	4,99	OCS^+
61	5,71	OCSH^+
62	4,60	HOCSH^+
73	0,61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})^+$
76	5,86	$\text{CS}_2^+ / \text{SCO}_2^+$
77	4,59	$\text{CS}_2\text{H}^+ / \text{SCO}_2\text{H}^+$
78	7,84	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSH}^+ / \text{HOC}(\text{O})\text{SH}^+ *$
79	2,34	$^{34}\text{SCSH}^+ / \text{SC}^{34}\text{SH}^+ / ^{34}\text{SCO}_2\text{H}^+$
89	12,32	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}^+$
93	1,15	$\text{OC}(\text{S})\text{SH}^+$
94	4,55	$\text{HOC}(\text{S})\text{SH}^{+*}$
103	3,57	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})^+$
104	0,54	$\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{O})$
105	0,46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{S}^+$
106	3,85	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SH}^+$
135	0,38	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^+$
136	4,69	$\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}^+$
138	0,46	$\text{OC}(\text{S})^{34}\text{SC}(\text{O})\text{O}^+ / \text{OC}(^{34}\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}^+$
147	3,80	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}^+$
149	0,28	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SC}(\text{S})^+$
167	1,83	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SC}(\text{SH})\text{OH}^+$
208	10,34	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^+ (\text{M}^+)$

Los asteriscos (*) indican iones producidos por reordenamientos de la molécula



Ionización en el grupo C=O



Ionización en el grupo C=S

Figura 3.2. Esquema de ionización y rupturas más importantes para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

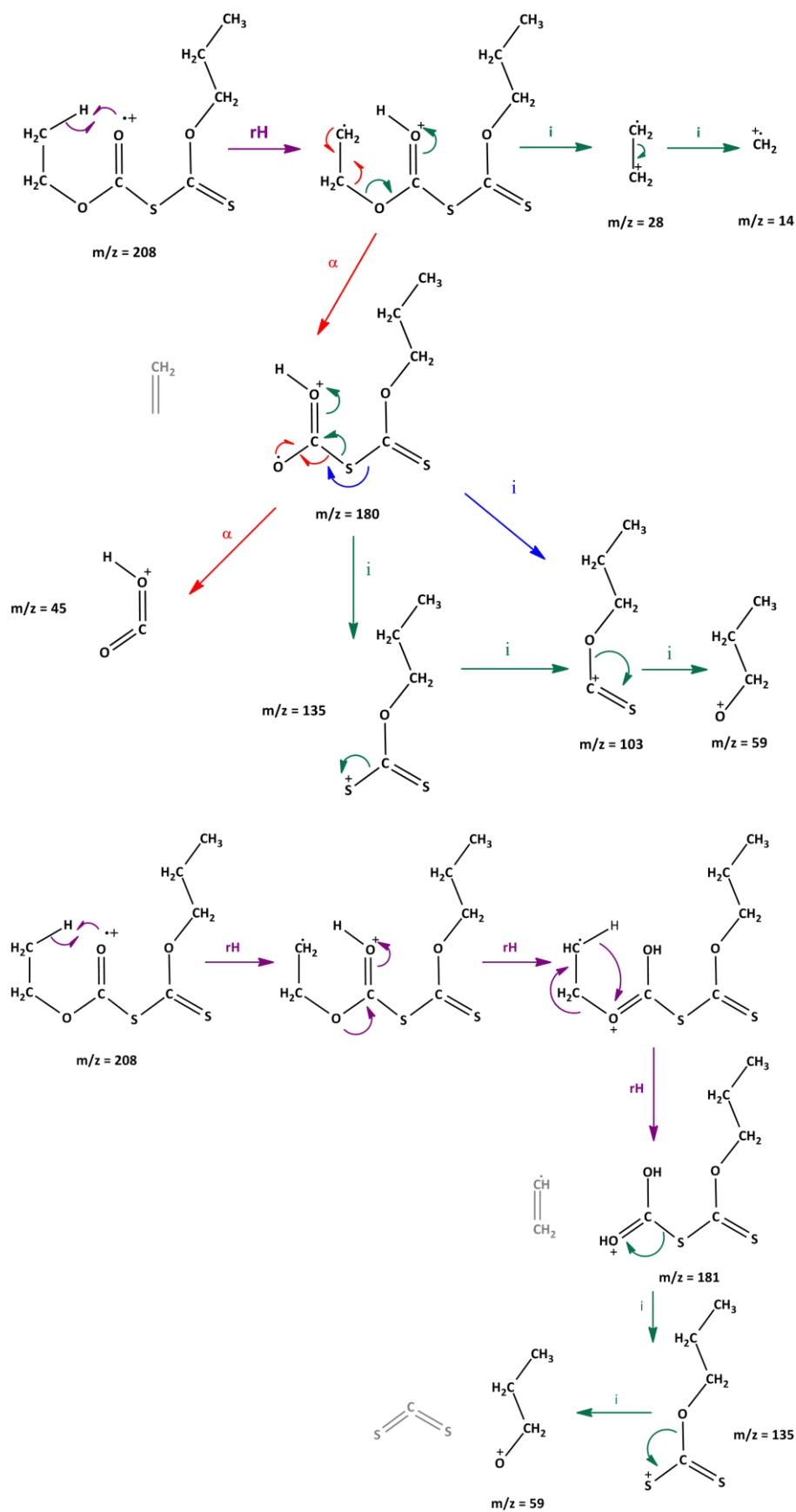


Figura 3.3. Formación de fragmentos por reordenamiento de Mc Lafferty a partir de la Ionización en el grupo carbonilo para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

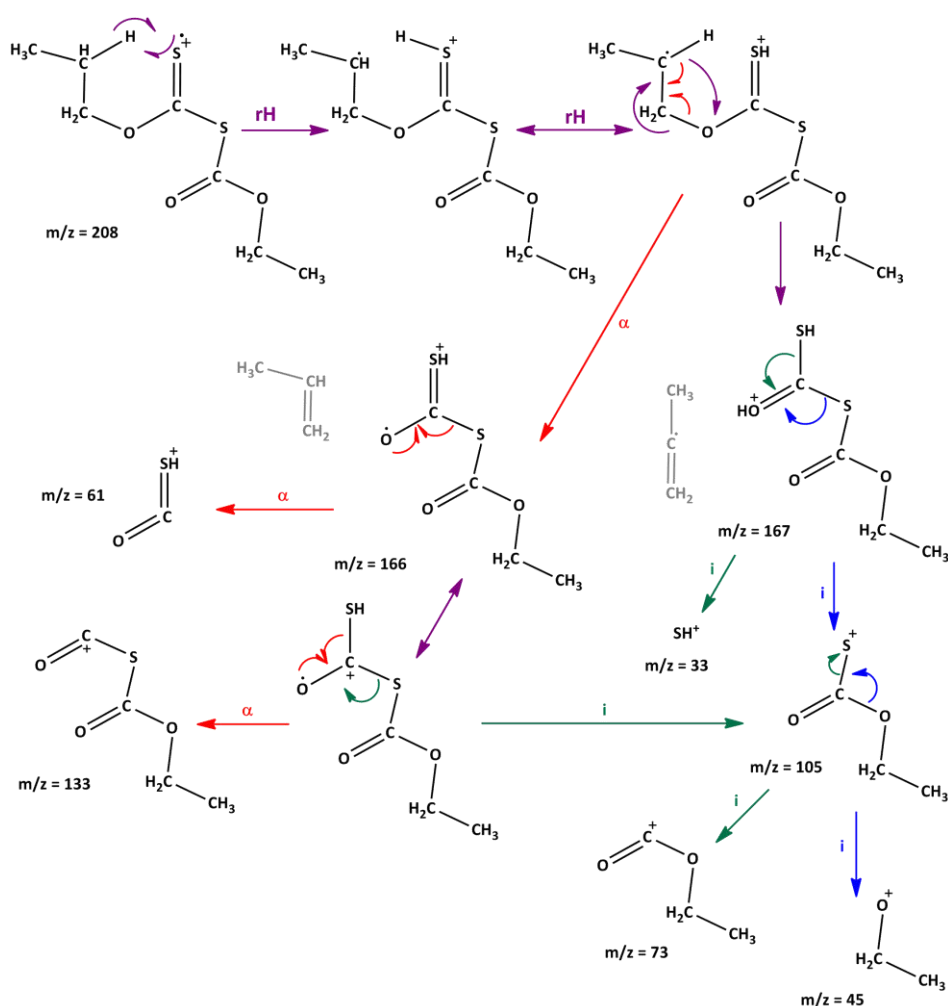


Figura 3.4. Formación de fragmentos por reordenamiento de Mc Lafferty a partir de la Ionización en el grupo tiocarbonilo para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

3.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C

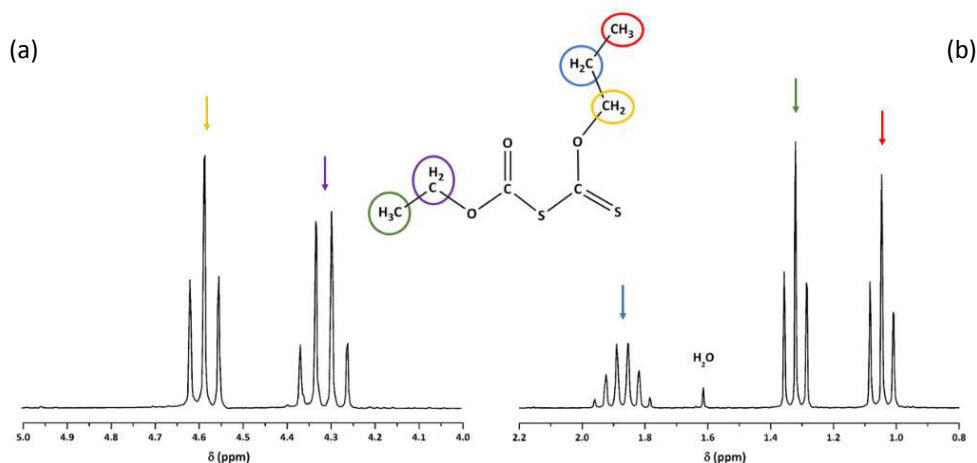
Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H RMN y ^{13}C RMN del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, fueron medidos utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente, en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Los desplazamientos químicos, δ , se presentan en ppm relativos a TMS ($\delta = 0$ ppm).

El espectro RMN de protones (^1H) que se muestra en la **Figura 3.5** presenta cinco grupos de señales. Estas señales se dividieron en dos grupos para un mejor análisis de las mismas. A campos más altos, se observa un triplete con un desplazamiento de 1,05 ppm, que integra para 3 hidrógenos, el que se asignó a los hidrógenos del grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}-$, con una constante de acoplamiento $J=7,3$ Hz. Cercana a esta señal, a 1,32 ppm, se observa un triplete que integra para tres hidrógenos y corresponde al grupo CH_3 del etoxi ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), con una constante de acoplamiento $J=7,3$ Hz. A 1,87 ppm se puede ver un sextuplete asignado al grupo metileno del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}-$. Finalmente, en la zona de mayor desprotección, se encuentran las otras dos señales, correspondientes al metileno del grupo etoxi ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) y al $\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})-$, a 4,30 (q, $J=7,3$ Hz) y 4,58 (t, $J=6,6$ Hz) ppm respectivamente.^{1,2}

Tabla 3.3. Comparación de los desplazamientos de RMN ^1H (δ , ppm) de diferentes xantógenos

	ROC(S)S-					-C(O)OEt	
	CH ₃	CH ₂	CH ₃ OC(S)	CH ₂ OC(S)	CHOC(S)	CH ₂	CH ₃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{a}}$	1,05 (t, J=7,3)	1,87 (sex)	-	4,58 (t, J=6,6)	-	4,30 (q, J=7,3)	1,32 (t, J=7,3)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{b}}$	1,46 (d, J=6,1)	-	-	-	5,76 (m, J=6,1)	4,34 (q, J=7,3)	1,34 (t, J=7,3)
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{b}}$	-	-	4,26	-	-	4,33 (q, J=7,3)	1,34 (t, J=7,0)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{c}}$	1,48 (t)	-	-	4,72 (q)	-	4,33 (q)	1,33 (t)

a: Este trabajo, b: Ref. 1, c: Ref. 2


Figura 3.5. Espectro ^1H RMN de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en CDCl_3 (a) Campos bajos (4.0 a 5.0 ppm); (b) Campos altos (0.8 a 2.2 ppm).

El espectro RMN de carbono (^{13}C) que se muestra en la **Figura 3.6** presenta siete señales, debidas a cada uno de los átomos de carbono presentes en el compuesto. En el espectro se observan, a campos altos, las señales esperadas para los metilo de los grupos propoxi y etoxi ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}-$ y $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), a 10 y 14 ppm, respectivamente. A 21 ppm se encuentra el pico debido al carbono $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$. A 64 ppm se encuentra la señal del carbono CH_2 del grupo etoxi, y la señal del metileno $\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})-$ está solapada por el triplete a 77 ppm correspondiente al solvente (CDCl_3). A campos bajos, a 163 y 204 ppm, se pueden observar las señales de los carbonos más desprotegidos, carbonílico ($\text{C}=\text{O}$) y tiocarbonílico ($\text{C}=\text{S}$), respectivamente.

Tabla 3.4. Comparación de los desplazamientos de RMN de ^{13}C (δ , ppm) de diferentes xantógenos

	ROC(S)S-					-C(O)OEt			
	CH ₃	CH ₂	CH ₃ OC(S)	CH ₂ OC(S)	CHOC(S)	C(S)	C(O)	CH ₂ OC(O)	CH ₃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{a}}$	10	21	-	77	-	204	163	64	14
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{b}}$	21	-	-	-	80	203	163	65	15
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{b}}$	-	-	60	-	-	204	163	64	14

a : Este trabajo, b : Ref. 1

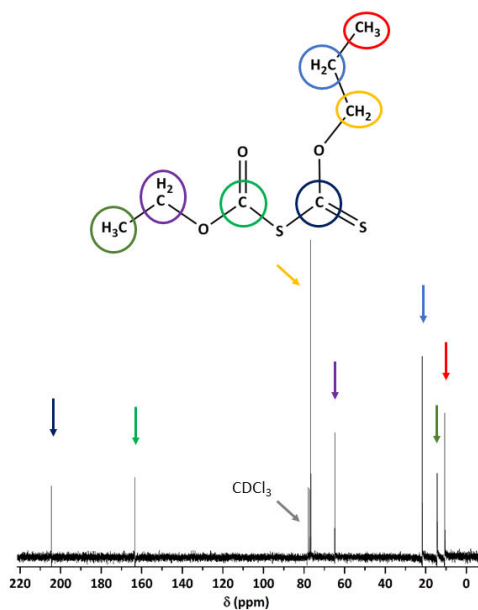


Figura 3.6. Espectro RMN de ^{13}C del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (solvente CDCl_3).

3.4. Análisis conformacional teórico

Se utilizó el programa Gaussian'03 para encontrar las conformaciones más estables, usando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Se determinaron los mínimos de energía potencial y se identificó el mínimo global, los mínimos locales y la diferencia de energía entre cada uno de ellos. Se calculó el espectro vibracional para las conformaciones encontradas con el fin de verificar que las estructuras halladas corresponden a mínimos de energía. El cálculo de frecuencias confirmó que todas las estructuras optimizadas corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie ya que no se obtuvieron frecuencias imaginarias. Se calcularon las poblaciones relativas para cada conformero a temperatura ambiente ($T=25^\circ\text{C}$) con los valores de la energía libre de Gibbs obtenidos para cada conformero.

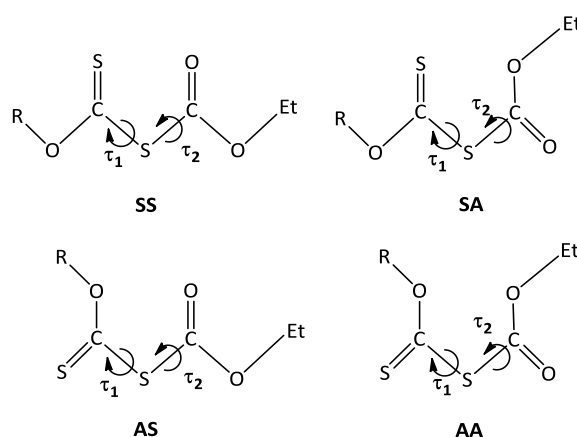
Para encontrar las conformaciones más estables se tuvieron en cuenta estudios previos, entre los que se encuentran dos tesis doctorales desarrolladas en este grupo de trabajo y diferentes trabajos relacionados con esta familia de compuestos.^{3,4} Sólo los conformeros con diferencias de energía iguales o menores a 3 kcal/mol por encima de la estructura más estable fueron tomados en cuenta, asumiendo que las formas de mayor energía no contribuirán de forma apreciable a la población.

La terminología utilizada para nombrar a dichos conformeros, se basa en los valores de los ángulos de torsión más relevantes para la estructura, siendo: *syn* (S) para los ángulos de torsión cercanos a 0° , *anti* (A) para los cercanos a 180° y *gauche* (G) para valores de ángulos de torsión cercanos a 90° .

Al enfocarnos en el grupo central, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$, se pueden predecir dos orientaciones diferentes en torno a cada uno de los enlaces simples C–S, ángulos diedros τ_1 y τ_2 , como se muestra en el **Esquema 3.1**. De acuerdo con los cálculos, la estructura preferida es aquella llamada como **AS** en el **Esquema 3.1**, donde el doble enlace C=S de encuentra en posición *anti* (**A**) con respecto al enlace simple C–S y el enlace simple C–S se encuentra en posición *syn* (**S**) con respecto al doble enlace C=O. Este resultado está

de acuerdo con la estructura cristalina del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ previamente reportada.³ Los conforméros con los ángulos diedros en posición **AA** y **SS** siguen en energía. El conforméromo **SA**, con los ángulos diedros τ_1 y τ_2 en posición *syn* y *anti*, respectivamente, presenta una diferencia de energía con respecto al conforméromo más estable mayor a 3 kcal/mol, y no será por tanto considerado como parte apreciable de la población.

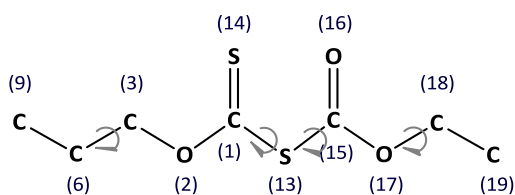
Los ángulos diedros alrededor de cada enlace C–O, τ_3 y τ_4 en el **Esquema 3.1**, prefieren en todos los casos la conformación *syn*. Estos enlaces tienen cierto carácter de doble enlace, debido a una deslocalización electrónica, que explica la planaridad del grupo R–O–C(S)–S–C(O)–O–Et.



Esquema 3.1. Representación esquemática de la orientación *syn* (**S**) y *anti* (**A**) en función de los ángulos diedros τ_1 (S–C–S–C) y τ_2 (C–S–C=O) de moléculas conteniendo el grupo ROC(S)SC(O)OEt.

En el caso del etanoato de n-propilxantógeno, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, y adicionalmente a los tres conforméromos descritos anteriormente, debemos tener en cuenta que el grupo etilo terminal puede adoptar una conformación *anti* o *gauche*, elevando el número total de estructuras diferentes. Asimismo, la flexibilidad del grupo n-propilo añade más posibilidades conformacionales a la molécula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ con respecto a las descritas anteriormente, pudiendo adoptar también una posición *anti* o *gauche*.

Para cada uno de los tres grupos de conforméromos principales, donde los ángulos diedros τ_1 y τ_2 se encuentran en posición **SA**, **AA** y **SS**, se esperan siete formas diferentes, de acuerdo con la orientación de los restos etilo y n-propilo: A-A, A-G, G-A, $\text{G}^+\text{-G}^+$, $\text{G}^+\text{-G}^-$, G^-G^+ , and G^-G^- . Las estructuras de los 21 conforméromos posibles, optimizadas con el programa Gaussian'03, utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Las energías relativas y el porcentaje de cada conforméromo calculados a temperatura ambiente se presentan en la **Tabla 3.5**, y los modelos moleculares se representan en la **Figura 3.7**. Todas las estructuras corresponden a mínimos verdaderos, sin frecuencias imaginarias en los espectros vibracionales calculados. En el **Esquema 3.2** se representa la nomenclatura de la molécula del etanoato de n-propilxantógeno, sin los átomos de hidrogeno, que se utilizó para los cálculos conformacionales.



Esquema 3.2. Los números representan la nomenclatura utilizada en los cálculos teóricos.

De acuerdo a los cálculos teóricos, que corresponden a la molécula aislada, las estructuras AASA, G^+ASA y AASG^\pm son las más estables y se predice una diferencia poblacional importante respecto de las demás estructuras propuestas (más del 70 %).

Tabla 3.5. Diferencias de energías (en Kcal/mol) corregidas por la energía de punto cero, y ángulos de torsión (en grados) y porcentajes poblacionales calculados para los conformeros estables del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, estudiado con la aproximación B3LYP/6-31+ G^*

Ángulo diedro (τ)	AASA	G^+ASA	AASG^\pm	G^+ASG^+	G^+ASG^-	G^-ASG^-	G^-ASG^+
C(9)C(6)C(3)O(2)	-179,5	$\pm 65,6$	-179,9	65,6	65,6	-65,6	-65,6
S(14)C(1)S(13)C(15)	-158,8	161,2	-158,9	163,2	161,5	-163,2	-161,5
C(1)S(13)C(15)O(16)	16,3	-16,1	15,7	-15,1	-15,1	15,2	15,1
C(15)O(17)C(18)C(21)	178,6	-179,0	$\pm 85,3$	-87,9	-85,4	-87,9	85,4
ΔE (Kcal/mol)	0,19	0,00	0,72	0,54	0,55	0,54	0,55
ΔG (Kcal/mol)	0,00	0,47	0,88	1,14	1,09	1,14	1,08
% (298 K)	29,9	27,2	13,6	4,4	4,8	4,4	4,8

Ángulo diedro (τ)	AAAA	G^+AAA	AAAG^\pm	G^+AAG^+	G^+AAG^-	G^-AAG^+	G^-AAG^-
C(9)C(6)C(3)O(2)	179,3	$\pm 64,9$	179,5	67,5	67,1	-67,1	-67,5
S(14)C(1)S(13)C(15)	-158,5	-158,0	-160,7	165,2	166,4	-166,4	-165,3
C(1)S(13)C(15)O(16)	-160,5	-162,1	164,8	163,8	167,7	-167,7	-163,8
C(15)O(17)C(18)C(21)	-178,0	-179,2	$\pm 84,1$	86,3	-84,2	84,2	-86,3
ΔE (Kcal/mol)	1,81	1,89	2,31	2,39	2,59	2,59	2,39
ΔG (Kcal/mol)	1,74	2,31	2,44	2,62	3,0	3,0	2,62
% (298 K)	1,6	1,2	1,0	0,4	0,2	0,2	0,4

Ángulo diedro (τ)	ASSA	G^+SSA	ASSG^\pm	G^+SSG^+	G^+SSG^-	G^-SSG^+	G^-SSG^-
C(9)C(6)C(3)O(2)	179,7	$\pm 64,6$	179,9	64,9	64,5	-64,7	-64,9
S(14)C(1)S(13)C(15)	29,6	28,6	29,9	-28,1	28,8	28,8	28,2
C(1)S(13)C(15)O(16)	19,2	19,0	18,2	18,8	19,3	17,6	18,8
C(15)O(17)C(18)C(21)	179,1	178,8	$\pm 85,2$	86,8	-86,6	84,8	-86,8
ΔE (Kcal/mol)	1,72	1,73	2,24	2,18	2,15	2,26	2,18
ΔG (Kcal/mol)	2,00	1,87	2,59	2,50	2,60	2,50	2,60
% (298 K)	1,0	2,5	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4

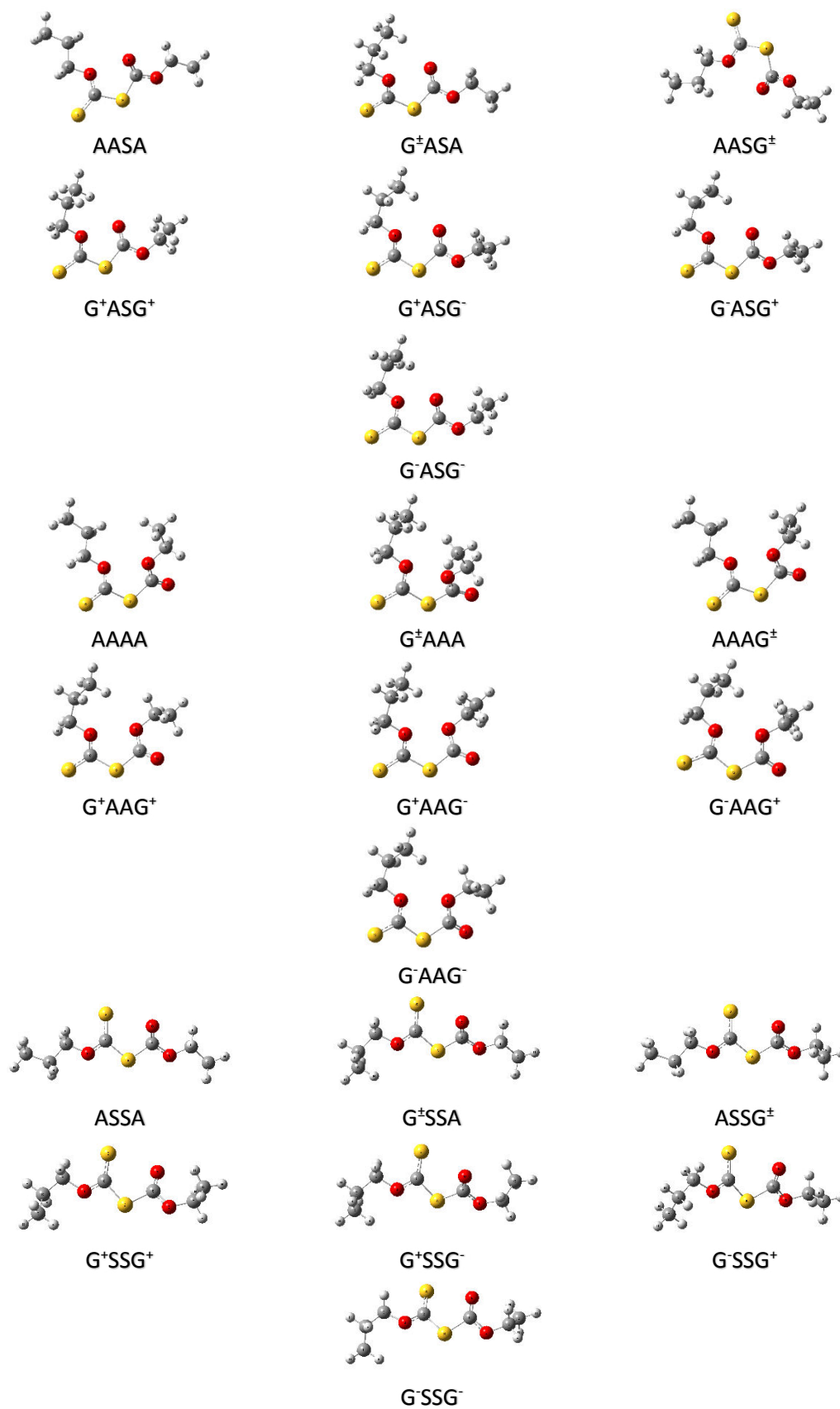


Figura 3.7. Modelos moleculares de los conformeros más estables del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

3.5. Análisis teórico para flotación y recuperación de metales

Como se explicó en la introducción de esta parte de la Tesis, los xantógenos, son efectivos como colectores de sulfuros de cobre en un amplio rango de pH (5,0-10,5).⁵⁶⁷ Es más, se ha demostrado la flotación selectiva de cobre utilizando xantógenos frente a la pirita (FeS_2), haciendo posible, de esta manera la discriminación entre sulfuro de cobre o de hierro. Un xantógeno se une principalmente a una superficie de sulfuro metálico por interacción a través de los grupos C=O y C=S, por lo tanto el efecto más importante de los sustituyentes alquílicos debería ser la alteración de la densidad electrónica del S y el O.

Los autores *H. Yekeler* y *M. Yekeler*, en 2004,⁸ reportaron el estudio de las reactividades y las propiedades estructurales de colectores conteniendo el grupo tiol, entre los que se encontraban algunos exponentes de las familias de los xantatos ($ROC(S)S^-$) y los ditiocarbamatos ($RNHC(S)S^-$), utilizando cálculos DFT. Encontraron que la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) de estos colectores proporciona una caracterización satisfactoria de la reactividad de las dichas moléculas. A mayor valor de energía del HOMO, mayor facilidad de donar su electrón al catión metálico presente en las superficies minerales para formar un enlace covalente normal. Además, los valores de energía y la composición de los orbitales desocupados de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*, LUMO) de estos colectores indican que estos pueden superponerse a orbitales d del catión metálico a recuperar, formando enlaces dativos. Por lo tanto el estudio de la densidad electrónica y de los orbitales de frontera puede ser usado para evaluar la selectividad de los colectores.⁹

En 2012, *Fan Wang* y colaboradores¹⁰ publicaron un trabajo teórico sobre la utilización de los estudios QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*) para analizar la selectividad en la flotación de calcopirita ($CuFeS_2$) de colectores como xantatos y diferentes xantógenos, entre los que se encuentran $CH_3CH_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$, $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ y $CH_3(CH_2)_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$, entre otros. El último de estos compuestos es el etanoato de n-propilxantógeno, ampliamente estudiado en este capítulo. En este reporte se estudiaron teóricamente estos compuestos teniendo en cuenta sólo 3 conformeros posibles (basándose en el trabajo de la Dra. Yeny Tobón-Correa³) y utilizaron 6 descriptores teóricos, de los cuales la densidad electrónica del orbital LUMO del átomo de oxígeno del carbonilo es uno de los descriptores que influyen más en la selectividad. Esto implica que la selectividad de xantatos y derivados de xantato se determina por la fuerza del enlace dativo entre los átomos de metal (Cu, para el caso de la calcopirita) y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de estos colectores en la superficie del mineral, y por la estabilidad del anillo de seis miembros formado como resultado de la interacción (ver **Figura 2** Introducción de la Parte 1). Esto explicaría la mayor selectividad de los xantógenos en comparación a los xantatos frente a calcopirita.

El problema de estos trabajos es que no se estudió completamente las estructuras de los xantógenos analizados, perdiéndose de esta forma muchos de los conformeros de menor energía, y por lo tanto, llegando a resultados erróneos. En este trabajo de Tesis se estudiaron los orbitales involucrados en las interacciones que dan lugar a la formación del anillo de 6 miembros, cuya estabilidad da idea de la capacidad colectora del compuesto estudiado. El estudio de los orbitales naturales de enlace (NBO) se llevó a

cabo con el programa NBO 5.0 incluido en el paquete de Gaussian'03 utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Para los xantógenos, sólo se evaluaron los confórmeros cuyos ángulos diedros $\tau_{\text{S}(14)\text{C}(1)\text{S}(13)\text{C}(15)}$ y $\tau_{\text{C}(1)\text{S}(13)\text{C}(15)\text{O}(16)}$ adoptan la forma *syn*, confórmeros con estructura central –SS–, ya que el proceso de flotación se produce probablemente a través de estas formas, que son las únicas que presentan la posibilidad de formar un anillo de seis miembros estable. Estos confórmeros poseen la estructura más favorable para la formación de complejos y, por ende, serían los más relevantes en el proceso de flotación, al tener los grupos C=S y C=O con orientación similar, permitiendo una interacción mayor con la superficie del mineral. Para el etanoato de n-propilxantógeno ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), de los 7 confórmeros estables encontrados con estructura central –SS–, el G^{\pm}SSA es el que se encuentra en mayor proporción, por lo que se estudiaron las propiedades de los orbitales de frontera de dicho confórmero.

Se realizó el mismo estudio para otros xantógenos, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, siempre partiendo de confórmeros con estructura central –SS–, con el objetivo de comparar los resultados del análisis de los orbitales de frontera de varios exponentes de la familia de los formiatos de xantógeno, con resultados experimentales ya reportados sobre las propiedades como colectores de estos compuestos, así como la selectividad de los mismos.^{11,12,13}

Se tuvieron en cuenta 4 orbitales, ya que son los que estarían involucrados en la interacción con la superficie del mineral. Los pares libres de los átomos de azufre (HOMO) y oxígeno (HOMO-2) de los grupos tiocarbonilo y carbonilo, asignados como $n_p\text{S}$ y $n_p\text{O}$, respectivamente, son los más relevantes para evaluar la reactividad de estos colectores. Cuanto mayor es la energía de los orbitales HOMO y/o HOMO-2, mayor será la capacidad y selectividad del xantógeno para formar un enlace covalente. Por otro lado, los orbitales LUMO y LUMO+1, con carácter $\pi^*(\text{C}=\text{S})$ y $\pi^*(\text{C}=\text{O})$, también son importantes para la interacción con los orbitales d del metal. En la **Tabla 3.6** se presenta la energía de los cuatro orbitales de frontera calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*, seleccionados como los más importantes para evaluar la interacción de las moléculas con la superficie del mineral, para cada uno de los xantógenos estudiados, mientras que la **Figura 3.8** muestra dos vistas diferentes de la topología de estos orbitales para el confórmero G^{\pm}SSA del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Cabe aclarar que los orbitales de frontera de los otros dos xantógenos poseen la misma topología.

Tabla 3.6. Energía (eV) y carácter de los orbitales de frontera para distintos xantógenos, obtenidos por cálculos NBO con la aproximación B3LYP/6-31+G*

Orbital	Carácter	ROC(S)SC(O)OCH ₂ CH ₃			
		CH ₃ –	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	CH ₃ CH ₂ –	(CH ₃) ₂ CH–
LUMO+1	$\pi^* \text{C}=\text{O}$	-0,58639	-0,61414	-0,62149	-0,65197
LUMO	$\pi^* \text{C}=\text{S}$	-2,30992	-2,31917	-2,33580	-2,38828
HOMO	$n_p \text{S}$	-5,85738	-5,90527	-5,91806	-5,96703
HOMO-2	$n_p \text{O}$	-7,68267	-7,69981	-7,71695	-7,75641

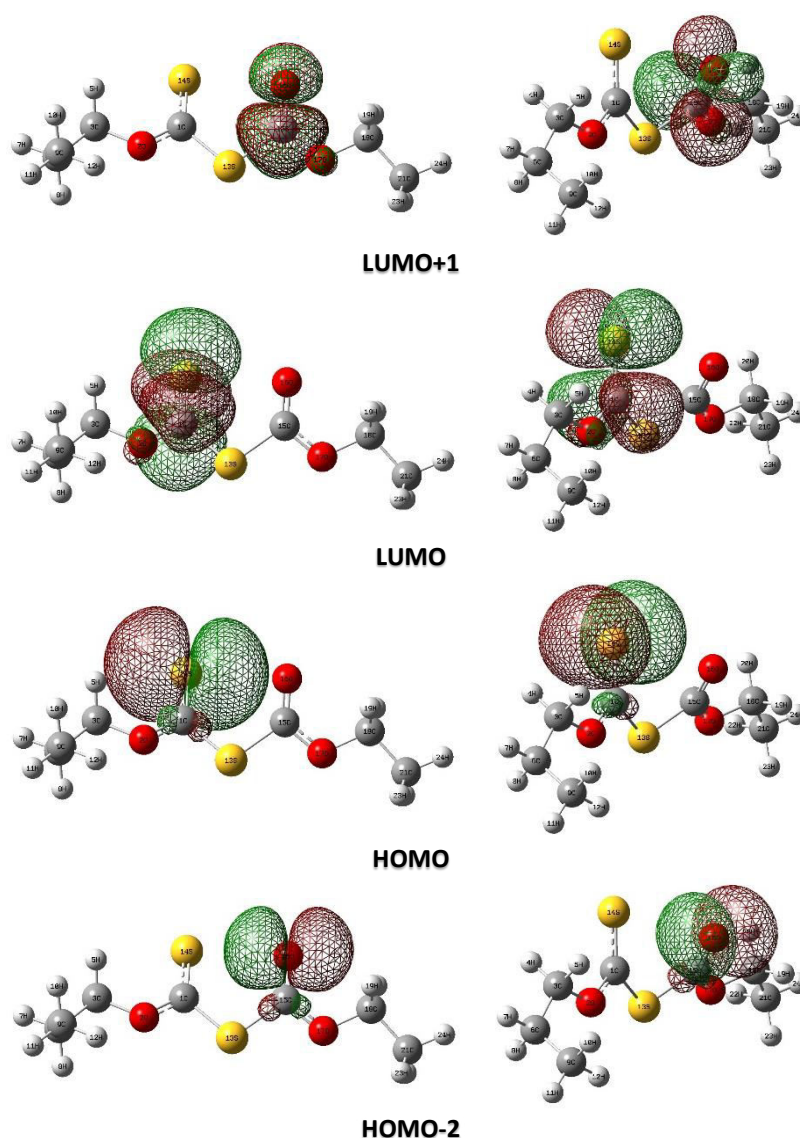


Figura 3.8. Topología de los orbitales moleculares de frontera del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Aunque los xantatos ($\text{ROC}(\text{S})\text{S}^-$) son fuertes colectores por poseer una alta reactividad ya que tienen los 2 átomos azufre disponibles para interactuar con el metal y así, actuar como ligando bidentado,¹⁴ su selectividad es baja, dando menores porcentajes de recuperación de cobre desde pirita, por ejemplo. En el caso de los etanoatos de alquixantógenos, la presencia de un grupo etoxicarbonilo cambia el grupo funcional de $-\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$ a $-\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}^-$, disminuyendo así la densidad electrónica en el átomo de azufre del $\text{C}=\text{S}$, lo que mejora la selectividad de estos compuestos.

De acuerdo con los datos presentados en la **Tabla 3.6**, y al comparar las energías de los orbitales obtenidas a partir de cálculos teóricos, el orden de reactividad de los colectores, se encuentra como $\text{CH}_3^- > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2^- > \text{CH}_3\text{CH}_2^- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$. La selectividad de algunos de estos compuestos se determinó experimentalmente para la recuperación

de cobre a partir de pirita utilizando diferentes xantógenos con la fórmula $\text{ROC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Se encontró que la selectividad sigue el orden: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ > CH_3CH_2- > $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, lo que está de acuerdo con nuestras predicciones. Un cambio en el largo de la cadena alquílica no cambia de forma significativa la recuperación de los sulfuros de cobre, pero un xantógeno con cadena lineal parece tener una selectividad por cobre frente a pirita mucho mayor que sus análogos ramificados. Por ejemplo el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ es mucho más selectivo que $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.⁹

3.6. Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

Se simularon los espectros vibracionales (IR y Raman) para cada uno de los conformeros, para ayudar en la interpretación de los espectros experimentales. Con estos datos fue posible construir de manera teórica los espectros IR y Raman, teniendo en cuenta las contribuciones de cada conformero, lo que resultó de gran ayuda a realizar las asignaciones de los respectivos espectros experimentales.

A partir del análisis comparativo de los números de onda teóricos y las intensidades relativas, tanto para IR como para Raman, de los diferentes conformeros podemos concluir que algunos de los modos vibracionales son sensibles a la conformación adoptada por las moléculas, mientras que otras vibraciones presentan diferentes valores dependiendo de la orientación del grupo n-propilo. Además, se puede estimar que las absorciones correspondientes a los conformeros no se podrán resolver por completo en los espectros experimentales, como puede verse en la **Tabla 3.7**, donde se listan las absorciones teóricas más intensas para los espectros IR de los conformeros evaluados. En el Anexo, en la **Tabla A.3.1**, se listan los números de onda (cm^{-1}) de todos los modos vibracionales de los conformeros de menor energía para el xantógeno de n-propilo. Teniendo en cuenta todo esto, se podría esperar que en los espectros experimentales se observaran bandas correspondientes a los tres grupos de conformeros descritos, y además bandas debidas a conformeros con el grupo n-propilo en posición *anti* o *gauche*. En la **Figura 3.7** se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados considerando las contribuciones relativas de los distintos conformeros (B3LYP/6-31+G*).

Tabla 3.7. Números de ondas (en cm^{-1}) de las bandas asignadas a los modos normales vibracionales del grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}-$, calculados para el conformero más importante de cada grupo, con la aproximación B3LYP/6-31+G*

B3LYP/6-31+G*	Intensidad Relativa IR	Asignación
1816	30	$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{SS})}$
1804	3	$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{AS})}$
1777	3	$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{AA})}$
1300	50	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}_{(\text{AS})}$
1296	5	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}_{(\text{AA})}$
1265	5	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}_{(\text{SS})}$
1200	2	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}_{(\text{AA})}$
1178	5	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}_{(\text{SS})}$
1174	52	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}_{(\text{AS})}$
1150	6	$\nu_s(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{(\text{A-AS})}$
1068	3	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{(\text{G-AS})}$
1052	15	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{(\text{A-AS})}$
1047	8	$\nu(\text{C}=\text{S})_{(\text{SS} + \text{AA})}$
1039	42	$\nu(\text{C}=\text{S})_{(\text{AS})}$
1036	7	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{etilo}}_{(\text{AS})}$
956	<1	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{npropilo}}_{(\text{AA})}$
955	3	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{npropilo}}_{(\text{A-AS})}$
940	1	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{npropilo}}_{(\text{G-AS})}$
937	<1	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{npropilo}}_{(\text{SS})}$
876	<1	$\nu_s(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{(\text{G-AS})}$
873	7	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{etilo}}_{(\text{AS})}$
851	<1	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{O})-\text{S}]_{(\text{AA})}}$
845	<1	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{O})-\text{S}]_{(\text{SS})}}$
843	7	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{O})-\text{S}]_{(\text{AS})}}$
706	<1	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{S})-\text{S}]_{(\text{A-AS})}}$
701	<1	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{S})-\text{S}]_{(\text{G-AS})}}$
682	<1	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{S})-\text{S}]_{(\text{SS})}}$
672	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})_{(\text{AA} + \text{SS})}$
666	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})_{(\text{AS})}$
571	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})_{(\text{SS})}$
567	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})_{(\text{AS})}$
562	<1	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})_{(\text{AA})}$

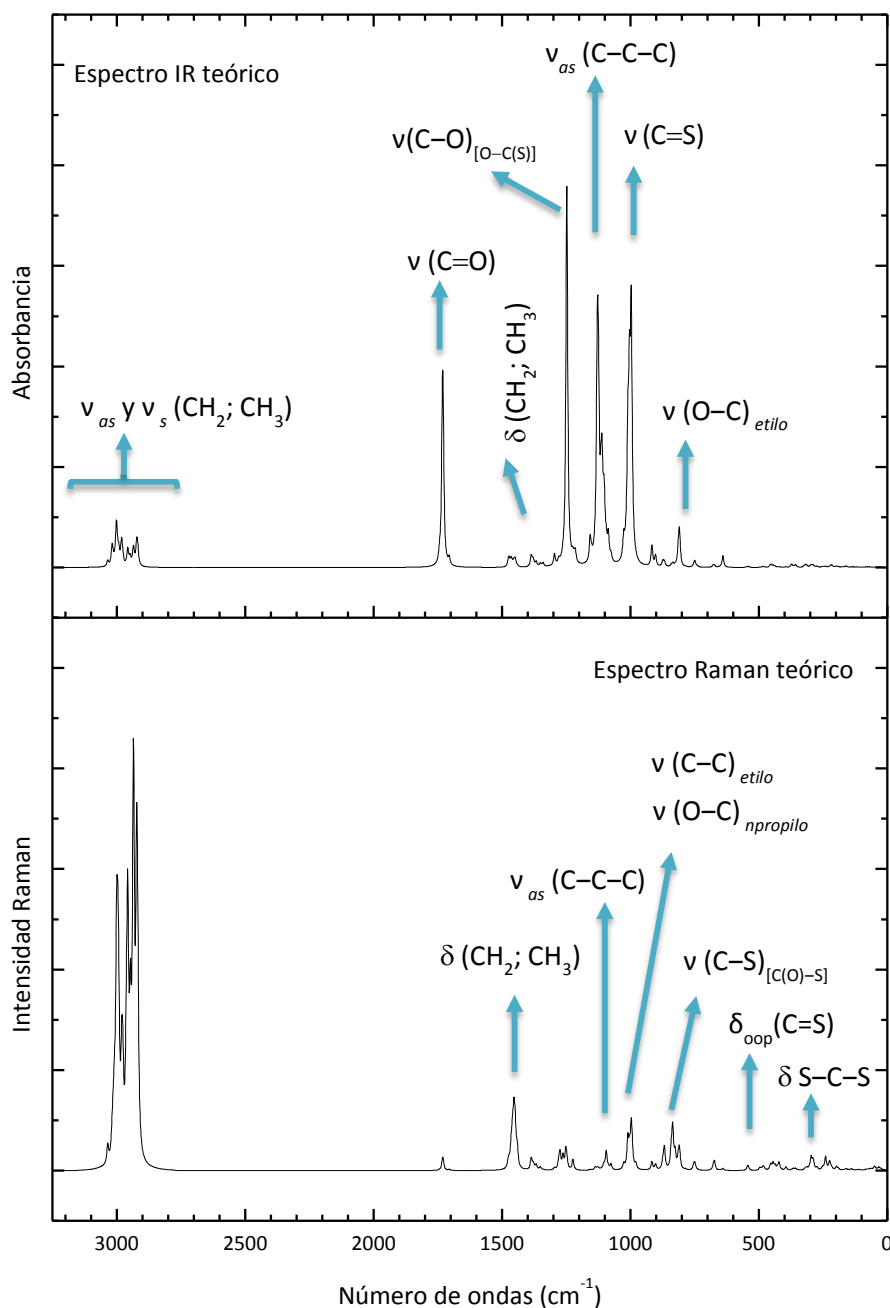


Figura 3.9. Espectros IR (arriba) y Raman (abajo) teóricos pesados del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Espectroscopia FT-IR y Raman

Se midió el espectro FT-IR en fase líquida del etanoato de n-propilxantógeno, con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos, como se explicó en el **Capítulo 1**. Para medir el espectro IR en la zona entre 600 y 100 cm^{-1} , se utilizó el detector DTGS y ventanas de polietileno, también con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans. Los espectros FT-Raman fueron medidos en fase líquida, con una resolución de 4 cm^{-1} y 1000 barridos, en un tubo capilar sellado al vacío. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG del 1064 nm con una potencia de 15 mW .

La asignación de las bandas se ha realizado con la ayuda de las predicciones de los cálculos teóricos y también por la comparación con moléculas relacionadas.^{15,16,17,18,19,20} Aunque los cálculos se realizaron para la molécula aislada, y por lo tanto, sin tener en cuenta las interacciones intermoleculares presentes en la fase líquida, el acuerdo entre los espectros experimentales y teóricos es muy bueno. Las **Figuras 3.10 a 3.15** presentan la comparación entre los espectros IR y Raman experimental con los espectros teóricos de una mezcla ponderada de los diferentes conformeros.

Los espectros vibracionales (IR y Raman) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ están compuestos principalmente por señales derivadas del conformero **AS**, con algunas bandas, como por ejemplo la banda debida al estiramiento carbonílico, $\nu(\text{C}=\text{O})$, originadas por los conformeros **AA** y **SS**. En algunos casos pueden distinguirse bandas correspondientes a los conformeros **A-AS**, **G-AS**, **AS-A** y **AS-G**. En la **Tabla 3.7** se presentan los números de onda observados para los picos experimentales, los valores calculados teóricamente y las correspondientes asignaciones propuestas, para los modos normales vibracionales del grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}-$. Dichas asignaciones se realizaron de acuerdo con los corrimientos teóricos y las abundancias relativas predichas para los diferentes conformeros, **SS**, **SA**, y **AA**.

Como se reportó anteriormente para moléculas similares,^{11,12,15} el estiramiento carbonílico, $\nu(\text{C}=\text{O})$, puede ser considerado como un sensor conformacional. Se evidencia en esta región la presencia de los tres grupos de conformeros en fase líquida: **AS**, **AA** y **SS**. En este caso, se observan claramente tres bandas en el espectro IR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (véase la **Figura 3.11**), en 1782; 1750 y 1717 cm^{-1} . Se predice una diferencia de $\Delta\nu = +12 \text{ cm}^{-1}$, entre los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los conformeros **SS** con respecto a las formas más estables **AS**, y una diferencia de $\Delta\nu = -27 \text{ cm}^{-1}$ para los conformeros **AA**. Las diferencias para las tres bandas observadas en el espectro experimental son de $\Delta\nu = +32 \text{ cm}^{-1}$ en el primer caso y $\Delta\nu = -33 \text{ cm}^{-1}$ para la banda observada a menor energía. En cuanto al espectro Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ que se muestra en las **Figuras 3.13 a 3.15**. Se puede observar que, si bien las intensidades predichas teóricamente difieren de las experimentales, el espectro concuerda con lo esperado. La señal debida al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$ se encuentra a 1030 cm^{-1} y las bandas asignadas al estiramiento carbonílico de los diferentes grupos de conformeros se encuentran a 1749 y 1719 cm^{-1} , respectivamente. La banda carbonílica a mayores números de onda, no se llega a resolver en este espectro debido a la baja intensidad de este modo y el ruido en la medida. En cambio en los espectros Raman medidos en el espectrofotómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000, sí pueden verse las tres bandas carbonílicas debido a los tres grupos de conformeros. En dicho espectro las bandas correspondientes al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los 3 grupos de conformeros caen en 1785; 1749 y 1719 cm^{-1} . Por otro lado, las conformaciones adoptadas por el grupo etilo y el grupo n-propilo terminales no influyen en el número de onda del estiramiento carbonílico.

En la zona comprendida entre 1500 y 900 cm^{-1} se encuentran los picos de mayor intensidad en el espectro infrarrojo, los cuales se deben a las vibraciones de los enlaces simples C-O (1279, 1267, 1233, 1171 y 1133 cm^{-1}) y del enlace C=S (1029 cm^{-1}). En este punto vale la pena prestar especial atención a la banda debida a los modos $\nu(\text{C}-\text{O})$, asociado a los grupos $[\text{S}=\text{C}-\text{O}]$ o $[\text{O}=\text{C}-\text{O}]$, que, al igual que el modo $\nu(\text{C}=\text{O})$, permiten diferenciar las bandas debidas a los distintos grupos de conformeros. Entonces, para el

modo $\nu(\text{C-O})_{[\text{S}=\text{C}-\text{O}]}$ pueden discriminarse las bandas de sólo tres grupos a 1279, 1267 y 1233 cm^{-1} , para los conformeros **AS**, **AA** y **SS** respectivamente. La separación entre las bandas es de -12 y -34 cm^{-1} (siempre comparando con el conformero más estable) mientras que el cálculo teórico predice una separación de -4 y -31 cm^{-1} para este modo fundamental.

Tabla 3.8. Números de ondas observados experimentalmente, valores calculados teóricamente con la aproximación B3LYP/6-31+G* y asignaciones propuestas para los modos normales vibracionales del grupo -OC(S)SC(O)- del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)SC(O)OCH}_2\text{CH}_3$

Experimental		B3LYP/6-31+G*	Asignación ^a
FTIR	FTIRaman		
2979	2982	3144	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
2971		3127	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
	2969	3125	$\nu_{as}(\text{CH}_3)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
2939	2937	3120	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
2926		3106	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
2906		3081	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
2881	2880	3058	$\nu_s(\text{CH}_3)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
2854	2855	3043	$\nu_s(\text{CH}_3)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
1782		1816	$\nu(\text{C=O})_{(\text{SS})}$
{ 1755	1749	1804	$\nu(\text{C=O})_{(\text{AS})}$
{ 1745			
{ 1723	{ 1719	1777	$\nu(\text{C=O})_{(\text{AA})}$
{ 1711			
1473	1470	1535	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1464		1524	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{G-AS})$
1456	1451	1520	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{A-AS})$
1444		1514	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1437	1436	1508	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{npropilo}}(\text{A-AS})$
1419		1500	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{npropilo}}(\text{G-AS})$
1389	1389	1444	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1377	1379	1438	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
1364	1365	1407	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1350	1352	1395	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
1309	1308	1327	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
	1294	1304	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1279	1273	1300	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}(\text{AS})$
1267	1268	1296	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}(\text{AA})$
	1234	1276	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{npropilo}}(\text{AS})$
1233	1224	1265	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}(\text{SS})$
1171		1200	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}(\text{AA})$
1133	1132	1174	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}(\text{AS})$
1105	1110	1150	$\nu_s(\text{C-C-C})_{(\text{AS})}$
	1094	1140	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{etilo}}(\text{AS})$
1048		1052	$\nu_{as}(\text{C-C-C})_{(\text{AS})}$
1029	1030	1039	$\nu(\text{C=S})_{(\text{AS})}$
1011	1010	1036	$\nu(\text{C-C})_{\text{etilo}}(\text{AS})$
937	935	955	$\nu(\text{O-C})_{\text{npropilo}}(\text{A-AS})$

Experimental		B3LYP/6-31+G*	Asignación ^a
FTIR	FTRaman		
923	922	940	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{npropilo (G-AS)}}$
896	892	909	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{npropilo (AS)}}$
867	868	873	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{etilo (AS)}}$
841	849	843	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{O})-\text{S}] (\text{AS})}$
	793	818	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{etilo (AS)}}$
776	777	781	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{npropilo (G-AS)}}$
	761	769	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{npropilo (A-AS)}}$
694	694	706	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{S})-\text{S}] (\text{A-AS})}$
	672	682	$\nu(\text{C}-\text{S})_{[\text{C}(\text{S})-\text{S}] (\text{G-AS})}$
669	662	666	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})_{(\text{AS})}$
558		567	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{S})_{(\text{AS})}$
507	521	504	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{S})_{(\text{AS})}$
471	469	463	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{S})_{(\text{AS})}$
458		455	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{(\text{AS})}$
419	415	411	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})_{\text{etilo (AS-A)}}$
396		386	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})_{\text{etilo (AS-G)}}$
379		372	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{C})_{\text{npropilo (AS)}}$
331.5		325	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{S})_{(\text{AS})}$
307	308.7	309	$\delta(\text{S}-\text{C}-\text{O})_{(\text{AS})}$
	249	250	$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C})_{(\text{AS})}$

La posición de los modos de vibracionales asignados al estiramiento de los cuatro enlaces simples C–O de la molécula sigue la siguiente tendencia: $\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{S}-\text{C}-\text{O}]} > \nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}-\text{O}]} > \nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{nPr}]} > \nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{Et}]}$. Esta tendencia denota el carácter de doble enlace de los enlaces C–O unidos al grupo tiocarbonílico, en gran medida, y también al grupo carbonílico, debido a la deslocalización electrónica. La **Tabla 3.9** muestra una comparación de las bandas IR asignadas a los modos vibracionales debidos a los estiramientos C=O, C=S, O–C(S), y O–C(O) en los espectros de IR de líquido para el conformero más estable de tres compuestos de la familia de los xantógenos, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.²¹ Como se puede observar en la tabla, las posiciones de las bandas son muy similares. La principal diferencia se encontró para el estiramiento C=S, $\nu(\text{C}=\text{S})$, del derivado de metilo, que fue observado a un número de ondas más alto, denotando un enlace más fuerte que en los otros dos compuestos. El $\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}=\text{S}]}$ sigue la tendencia opuesta.

Tabla 3.9. Comparación de los números de ondas (cm^{-1}) de las bandas IR de los conformeros más estables de $\text{ROC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, con R = CH_3- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$

R	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{S})]}$	$\nu(\text{C}-\text{O})_{[\text{O}-\text{C}(\text{O})]}$
CH_3-	1751	1044	1258	1138
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	1748	1018	1273	1134
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	1750	1029	1279	1133

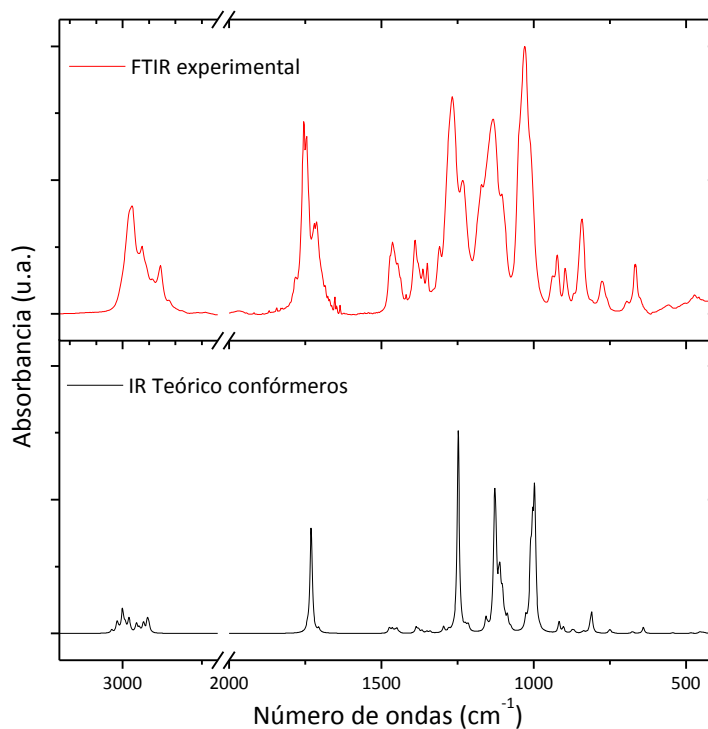


Figura 3.10. Espectro FTIR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona de 3200 a 400 cm^{-1} .

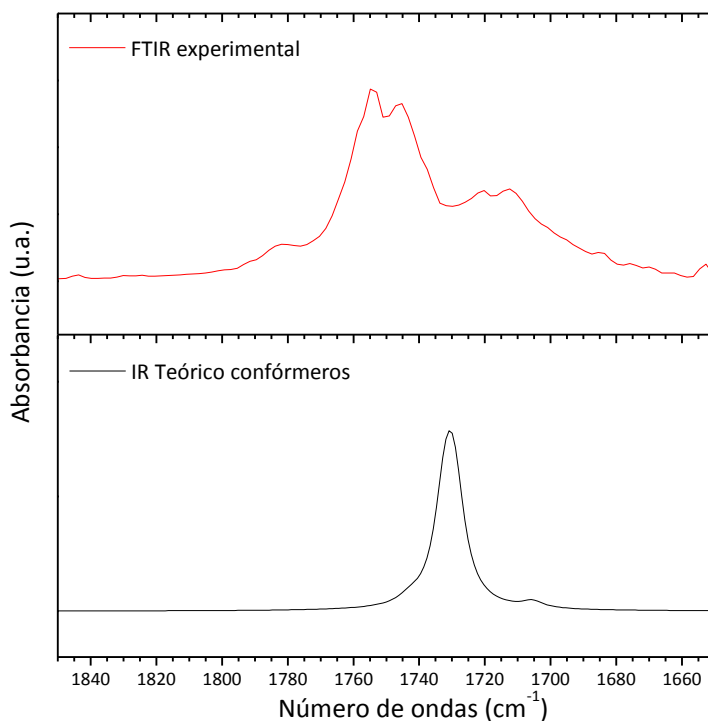


Figura 3.11. Espectro FTIR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona correspondiente al estiramiento C=O.

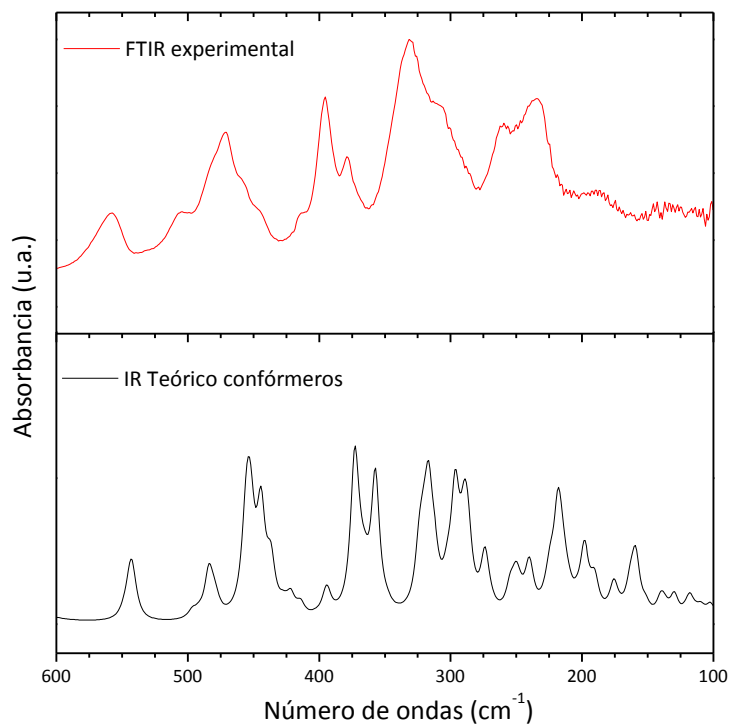


Figura 3.12. Espectro FTIR del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona de 600 a 100 cm^{-1} .

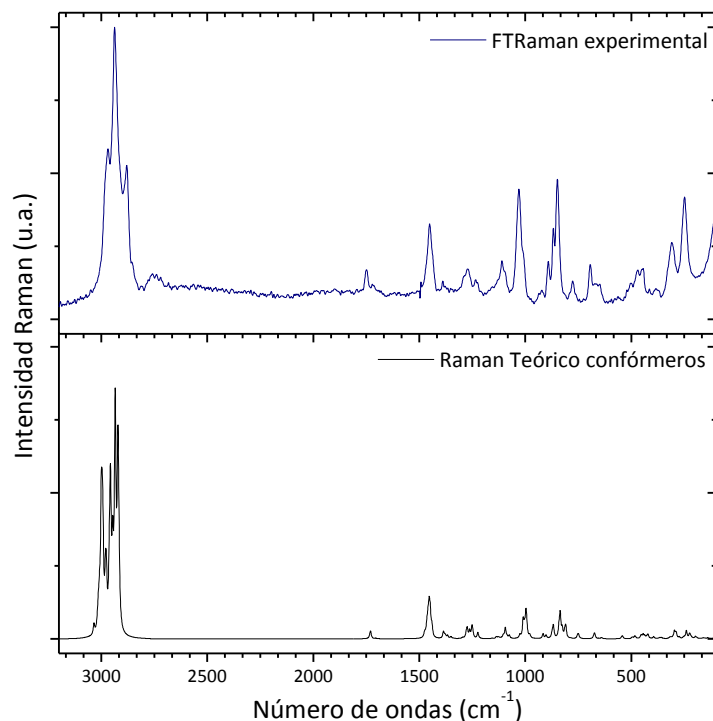


Figura 3.13. Espectro Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona de 3200 a 100 cm^{-1} .

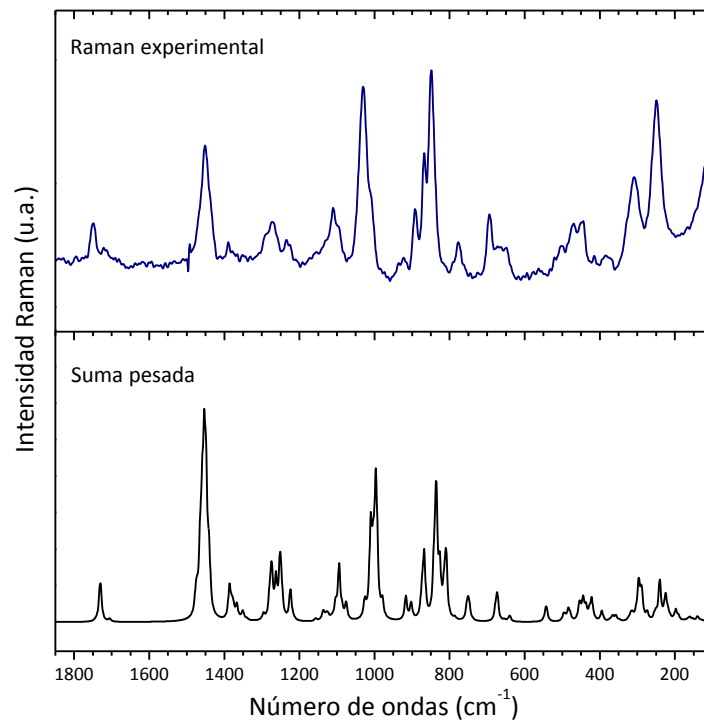


Figura 3.14. Espectro Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona de 1800 a 100 cm^{-1} .

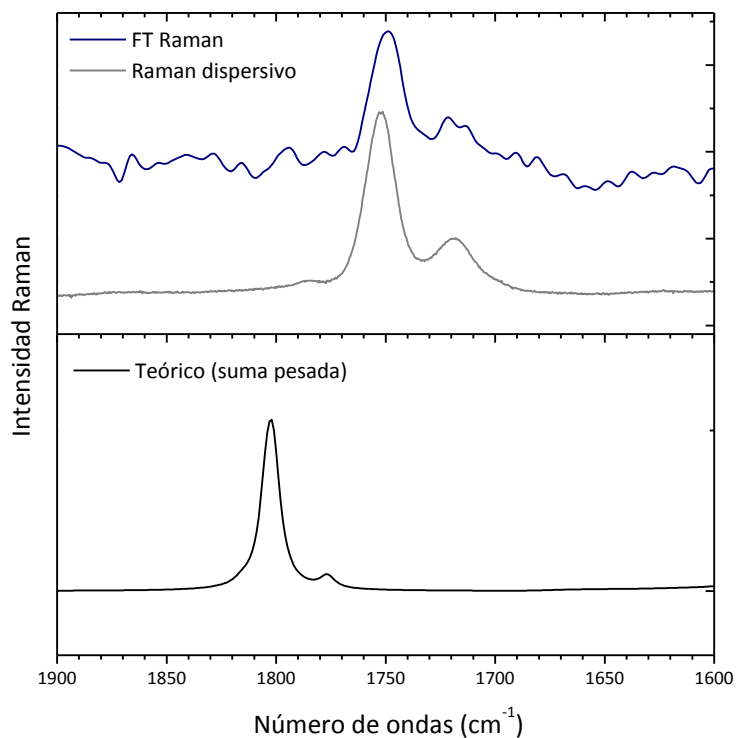


Figura 3.15. Espectro Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en comparación con el espectro teórico calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* (suma pesada de los conformeros más estables) en la zona correspondiente al estiramiento C=O.

Prerresonancia Raman.

Se investigó el efecto Raman resonante o prerresonante para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Los espectros Raman se tomaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} , con un espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000 y 8 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre $528,7$ y $457,9\text{ nm}$. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Se midieron los espectros Raman de los compuestos puros y en mezclas 1:1 en acetonitrilo, que es especialmente adecuado para medidas de espectros Raman ya que es muy estable ante una exposición prolongada al láser, y su pico Raman a 380 cm^{-1} puede ser usado como estándar interno. Se calcularon las intensidades de las bandas Raman a partir del área integrada de las mismas y los perfiles de excitación Raman fueron construidos a partir de las intensidades relativas con respecto a una banda del estándar interno.

Se observó un aumento moderado de la intensidad de la absorción asignada al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$, a 1030 cm^{-1} , cuando la excitación pasa de $514,5$ a $457,9\text{ nm}$. La **Figura 3.16** representa el perfil de excitación de prerresonancia Raman de la banda a 1030 cm^{-1} con respecto a la banda de 380 cm^{-1} del CH_3CN . Este comportamiento prerresonante se asocia con una absorción electrónica observada a 376 nm , asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del cromóforo $\text{C}=\text{S}$. Dicha absorción UV es muy poco intensa y por ello es entendible que los cambios en las intensidades de las bandas Raman no sean tan drásticos como se esperan al acercarse al punto de resonancia y por ello se hace más evidente en la absorción que involucra al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$.

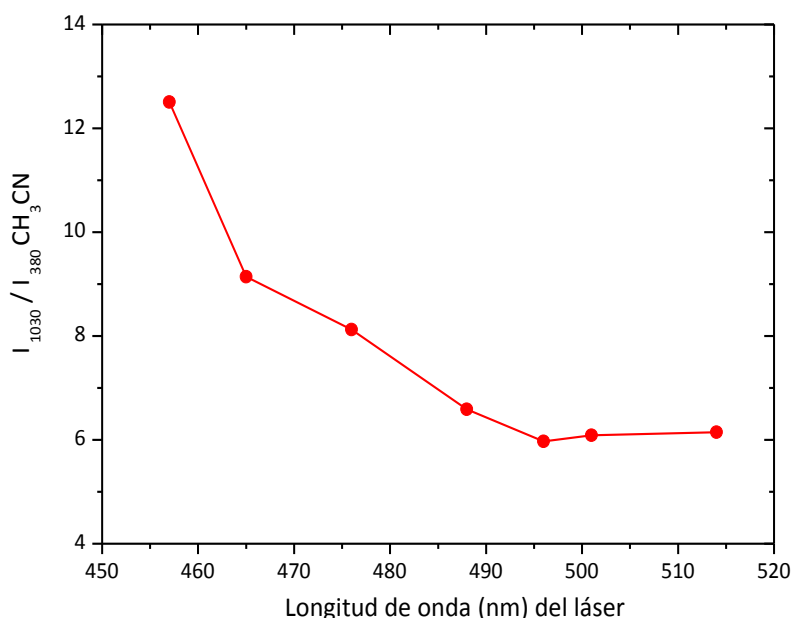


Figura 3.16. Perfil de Excitación Raman de la banda a 1030 cm^{-1} en relación con la banda a 380 cm^{-1} del CH_3CN .

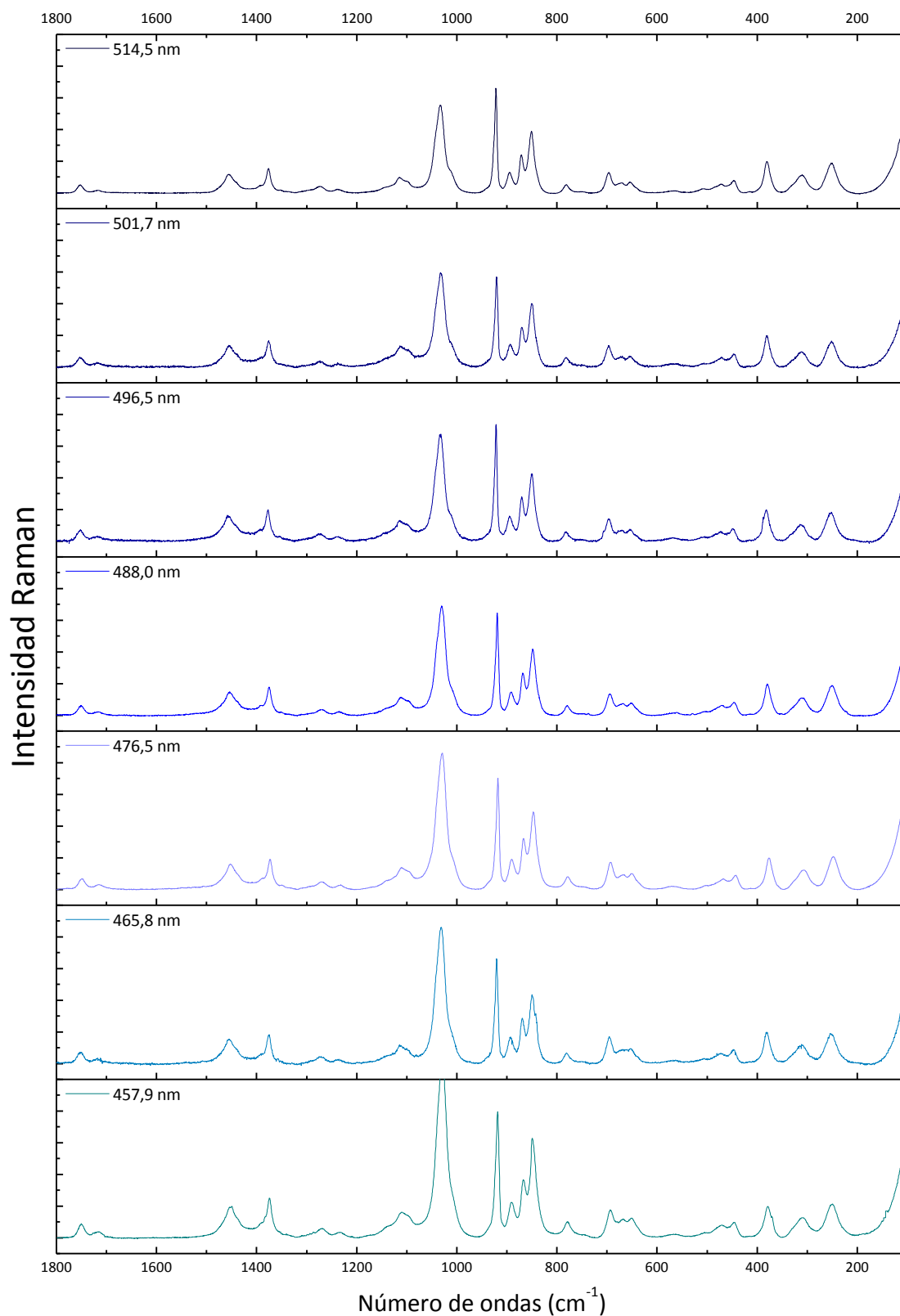


Figura 3.17. Espectros Raman del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ entre 1800 y 100 cm^{-1} , medidos a diferente longitud de onda del láser de excitación, normalizados en función de la banda a 380 cm^{-1} del CH_3CN utilizado como estándar.

3.7. UV-visible

Se midieron los espectros UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en solución, utilizando solventes con diferentes polaridades, en la región de 200 a 800 nm. En la **Tabla 3.10** se resumen los máximos de absorción (λ , nm) y las absorptividades molares (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) medidos con cada uno de los solventes. La medida de todas las absorptividades molares (ϵ) se realizó con los espectros del xantógeno en cada solvente utilizado a diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos, un ejemplo de esto se representa en la **Figura 3.18**. Mientras que en la **Figura 3.19** se presentan 2 zonas de los espectros UV-visibles para los distintos solventes utilizados donde se comparan los corrimientos que se producen en los máximos de absorción al cambiar el solvente.

Tabla 3.10. Máximos de Absorción (λ , nm) y coeficientes de extinción (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) del espectro UV-visible de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, en diferentes solventes

Solvente	CCl_4	CHCl_3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	CH_3CN	Asignación
ϵ_r	2,24	4,34	21,01	36,64	
λ_c^{22} [nm]	265	245	330	190	
λ [nm]	380 (69)	378 (64)	377 (56)	376 (43)	$n \rightarrow \pi^*_{\text{C=S}}$
$(\epsilon [\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}])$	274 (12316)	274 (11200)		272 (8800)	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C=S}}$
				220 (5300)	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$

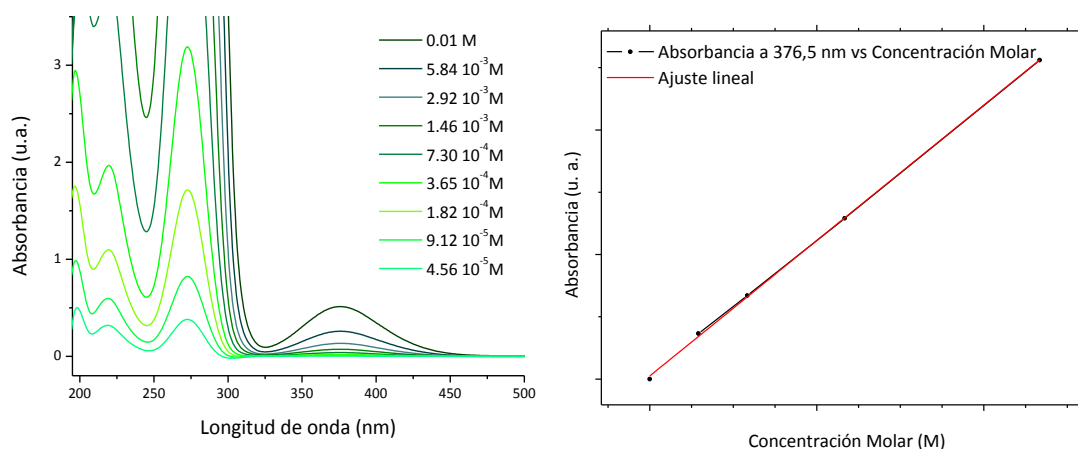


Figura 3.18. Espectro UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en solución acuosa en la región de 200 a 500 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar.

La banda de menor intensidad, alrededor de 380 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($\sim 10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo tiocarbonilo, $\text{C}=\text{S}$, desde un par libre de electrones del átomo de azufre (HOMO) al orbital π antienlazante (π^*) del doble enlace (LUMO). Se verifica un corrimiento hacia menores longitudes de onda a medida que aumenta la polaridad del solvente (efecto hipsocrómico).

En la región de mayor energía se observan bandas originadas por las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S y C=O. En los casos en los que la longitud de onda de corte del solvente lo permite, se observan dos absorciones importantes, la primera cercana a 270 nm y la segunda a 220 nm. Para la banda a 270 nm, se observa nuevamente un desplazamiento del máximo hacia el azul al aumentar la polaridad del solvente.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, se calculó el espectro UV-Visible del etanoato de n-propilxantógeno, utilizando la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*. Los espectros electrónicos calculados son casi invariables para los diferentes conformeros. Por esta razón, sólo se presentan los datos correspondientes a la forma más estable de la molécula. La interpretación del espectro se realizó teniendo en cuenta el conformero más estable (A-AS-A), y la comparación con el espectro experimental en una solución en CH_3CN . La **Tabla 3.11** lista la longitud de onda y la fuerza de oscilador de las transiciones monoeléctricas calculadas para el conformero de menor energía (A-AS-A) del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y las compara con los máximos experimentales. Se listan las transiciones con f mayor o igual a 0,05.

Los cálculos TD-DFT, en algunos casos, pueden sobreestimar la energía de las transiciones electrónicas en valores que varían de 16 hasta 50 nm, dependiendo de los parámetros utilizados para realizar el cálculo así como de la molécula en estudio. Por lo tanto, se calculó el factor de escalado necesario para comparar de forma correcta los espectros teóricos con los experimentales y así poder asignar correctamente el espectro electrónico. Las **Figuras 3.19** y **3.20** presenta los espectros electrónicos calculados, su comparación con el espectro experimental y la regresión lineal con la que se calculó el factor de escalado utilizado.

Las absorciones más intensas corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=O y C=S. La absorción débil que aparece cerca de 380 nm, se asigna a una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ del grupo S=C, de acuerdo con los cálculos TD-DFT, y también de acuerdo con la asignación para moléculas relacionadas.¹² La intensificación Raman prerresonante de la banda asignada al estiramiento C=S relacionada con esta transición electrónica refuerza la asignación.

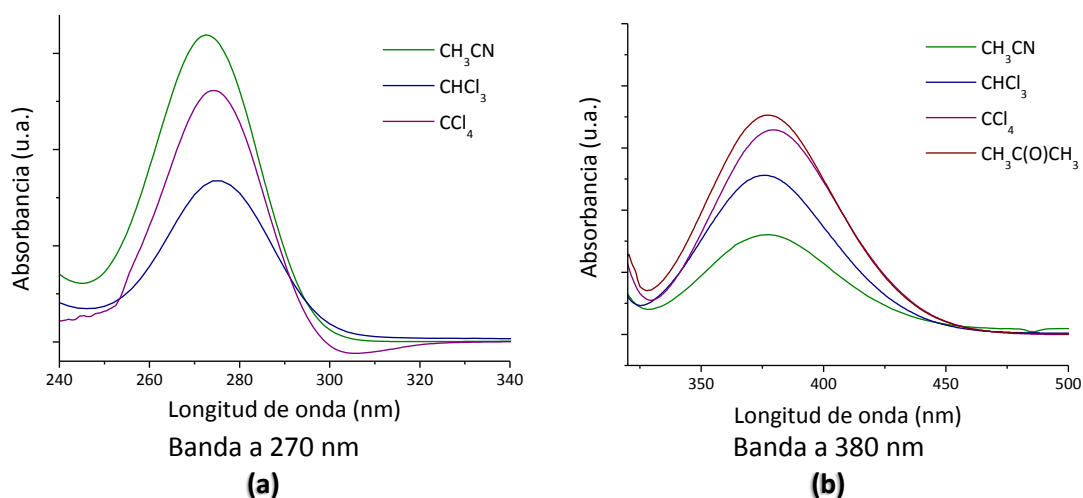
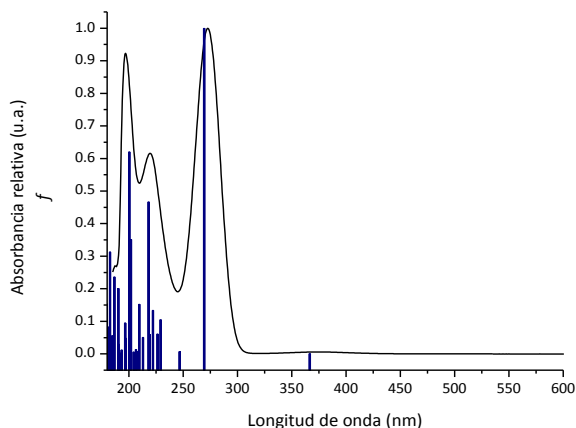
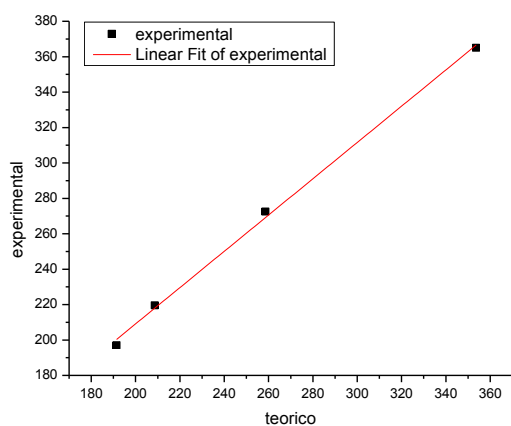


Figura 3.19. Espectros UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Comparación del máximo de absorción de 2 bandas, en soluciones con diferentes solventes. (a) $\text{C} \sim 10^{-5}$ M en la región 240 a 340 nm, (b) $\text{C} \sim 10^{-3}$ M en la región 320 a 500.

Tabla 3.11. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas del conformero A-AS-A del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ calculadas con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*

N°	TD-B3LYP/6-31+G*				Experimental (sc. CH_3CN)		
	Energía (cm^{-1})	λ (nm)	f_{nm}	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f_{nm}
1	28269,93	353,73	0,0001	HOMO->LUMO (95%)		376,5	0,001
2	38660,84	258,66	0,19	H-1->LUMO (74%)	H-3->LUMO (5%), HOMO->L+6 (4%)	272,5	0,15
8	47909,66	208,73	0,09	H-3->LUMO (14%), HOMO->L+2 (29%), HOMO->L+3 (12%), HOMO->L+4 (26%)	H-1->L+2 (2%), H-1->L+3 (3%), HOMO->L+5 (3%), HOMO->L+6 (3%)	219,5	0,12
14	51823,09	192,96	0,07	HOMO->L+2 (11%), HOMO->L+5 (70%), HOMO->L+6 (10%)	HOMO->L+7 (2%)	197,0	0,13
15	52254,60	191,37	0,12	HOMO->L+6 (61%)	HOMO->L+3 (4%), HOMO->L+4 (9%), HOMO->L+5 (5%), HOMO->L+7 (5%)		
25	57444,82	174,08	0,06	H-3->L+2 (10%), H-3->L+3 (21%), HOMO->L+12 (29%)	H-3->L+4 (8%), H-2->L+2 (4%), H-1->L+6 (5%), H-1->L+7 (3%)		
31	58542,54	170,82	0,06	H-2->L+2 (53%), H-2->L+3 (17%)	H-3->L+1 (6%), H-2->L+1 (5%), H-2->L+6 (2%)		
34	59655,60	167,63	0,06	H-3->L+1 (11%), H-2->L+3 (35%), H-2->L+4 (16%)	H-4->L+1 (4%), H-3->L+3 (4%), H-2->L+6 (8%), H-2->L+7 (3%)		
45	62670,52	159,56	0,09	H-3->L+4 (14%), H-2->L+6 (35%)	H-4->L+1 (3%), H-3->L+3 (8%), H-2->L+4 (8%), H-2->L+5 (9%), H-2->L+7 (4%), H-1->L+13 (4%)		
48	63598,06	157,24	0,09	H-3->L+6 (24%), H-2->L+5 (23%)	H-4->L+1 (7%), H-3->L+3 (6%), H-3->L+4 (8%), H-3->L+7 (3%), H-2->L+6 (5%), H-1->L+13 (3%)		
84	70024,73	142,81	0,08	H-5->L+3 (36%), H-3->L+10 (20%)	H-5->L+2 (7%), H-5->L+4 (7%), H-5->L+5 (6%), HOMO->L+24 (3%)		



$$\text{Ecuación } Y = 1,024 * X + 4,232$$

$$R^2 \quad 0,9976$$

Figura 3.20. Comparación de los espectros UV-visible experimental (línea) y teórico (AASA, barras azules) del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

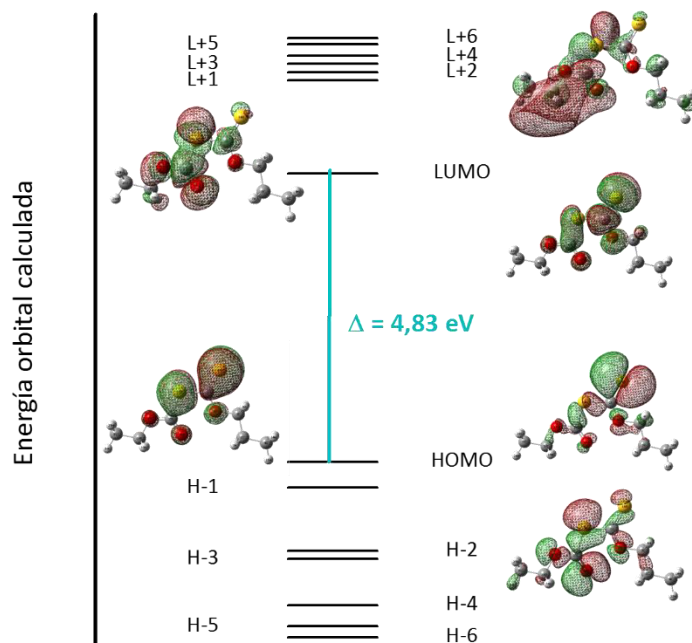


Figura 3.21. Representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más importantes de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

3.8. Ensayos Biológicos

Como se ha comentado en la Introducción, son pocos los estudios sobre la potencial actividad biológica de este tipo de compuestos, siendo el más importante el reporte publicado en 1984, donde *Sauer y colaboradores* estudiaron las propiedades antivirales de una serie de xantatos de alquilo ($\text{R}_1\text{OC}(\text{S})\text{SR}_2$), donde R_1 y R_2 son restos alquílicos, iguales o diferentes.²³ Los autores encontraron que los xantógenos estudiados eran potentes inhibidores virales cuando se aplicaban *in vitro* a determinados virus, como por ejemplo el virus del herpes simple causante del herpes labial, HSV-1. Sin embargo no se encontraron estudios sobre posible actividad biológica de compuestos de la familia de los xantógenos con fórmula general $\text{R}_1\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OR}_2$, también con R_1 y R_2 = restos alquílicos, iguales o diferentes, a la cual pertenecen los compuestos estudiados en este Capítulo. Por lo expuesto anteriormente, decidimos iniciar el estudio de las propiedades biológicas del etanoato de n-propilxantato, usando como modelo la línea celular derivada de ovario de hámster chino (CHO-K1). Los estudios fueron realizados en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Analía Seoane en el *Instituto de Genética Veterinaria Ingeniero Fernando Noel Dulout* (IGEVET, CONICET-UNLP).

Se estudió el efecto de soluciones del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en dimetilsulfóxido (DMSO) 5 % v/v en 3 concentraciones diferentes cuyas valores fueron 2,70, 0,27 y 0,03 $\mu\text{g}/\text{ml}$, denominadas aquí como D_1 , D_2 y D_3 , respectivamente. Se utilizaron dos controles negativos, agua y DMSO al 5 % v/v en agua, nombrados como

C₁ y C₂. Los estudios morfológicos, de viabilidad y del índice mitótico (IM) fueron realizados por duplicado.

Morfología celular

La evaluación de la morfología celular se realizó por medio de la observación microscópica de los cultivos celulares control comparados con cultivos sometidos a los diferentes tratamientos. Las células fueron fijadas con una mezcla metanol:ácido acético glacial (3:1) y teñidas durante 10 min con Giemsa. En la **Figura 3.22** se muestran, a modo de ejemplo, algunas imágenes registradas con el microscopio Olympus BX40 utilizando el objetivo 100X, que cuenta con una cámara de alta resolución CCD-IRIS (SONY).

No se observaron diferencias significativas en la morfología de las células, en ninguno de los tratamientos ensayados. Igualmente, el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ no indujo daños estructurales en los cromosomas, a las diversas concentraciones, aunque se deberían realizar más estudios como el ensayo de aberraciones cromosómicas para confirmarlo.

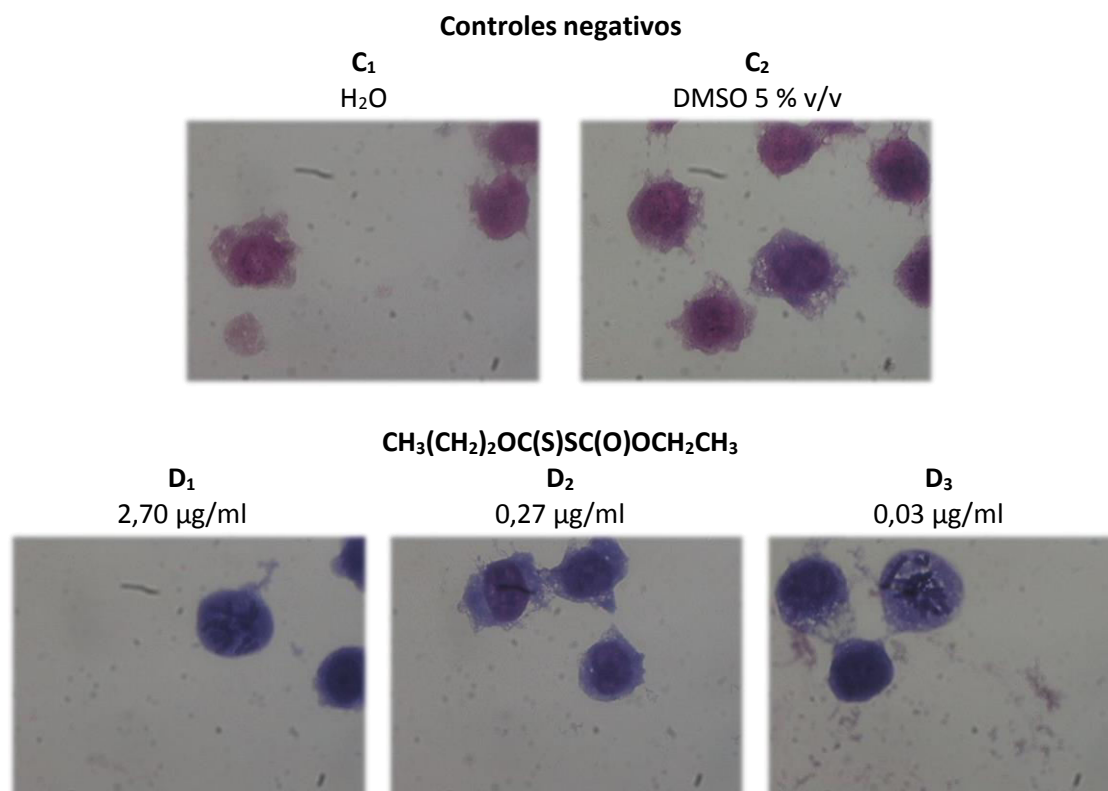


Figura 3.22. Fotos de células en diferentes fases de la división celular, registradas después de cada uno de los tratamientos con soluciones de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ensayados.

Ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán

Durante este trabajo de doctorado se llevó a cabo el ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán. Este colorante permite distinguir las células viables de las que

no lo son, ya que estas últimas perdieron su permeabilidad selectiva y se tiñen de azul, mientras que las células viables permanecen incoloras. Los detalles sobre el protocolo utilizado se encuentran en la **Sección 1.10.3**, del **Capítulo 1**.

Se midió el porcentaje de viabilidad como:

$$\% \text{ viabilidad celular} = \frac{\text{células vivas}}{\text{células totales}} \times 100$$

Al analizar los resultados obtenidos para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, que se muestran en la **Tabla 3.12**, a las diferentes concentraciones utilizadas, no se encontraron diferencias significativas en cuanto a la viabilidad celular, por lo que podemos afirmar que la presencia de este compuesto no afecta de forma apreciable a la viabilidad de las células CHO-K1, utilizadas en este trabajo.

Tabla 3.12. Porcentajes de viabilidad celular obtenidos para cada uno de los tratamientos con soluciones de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ensayados

Controles negativos		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$		
C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂ O	DMSO 5 % v/v	2,70 µg/ml	0,27 µg/ml	0,03 µg/ml
67	62	71	67	64

Índice Mitótico

El *índice mitótico* (IM) da una idea de la velocidad de división de un tejido y puede ser usado para evaluar la toxicidad inducida por químicos.

Posterior a la incubación de las células con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ por 24 horas para permitir la ocurrencia de más de un ciclo de división celular y determinar el IM, las células de cada tratamiento fueron sometidas al protocolo descrito en el **Capítulo 1**, para la determinación del IM. Los detalles sobre el protocolo utilizado se encuentran en la **Sección 1.10.3**. El IM fue evaluado mediante el análisis de un total de 1000 células por punto experimental y expresado como la frecuencia de mitosis observadas por cada 100 células analizadas. Se realizaron tres repeticiones de cada punto experimental. Se emplearon objetivos de 40X y 100X de un microscopio Olympus BX40 para analizar los diferentes preparados. La fórmula utilizada para el cálculo fue:

$$\text{IM}(\%) = \frac{\text{Número total de células en mitosis} * 100}{\text{Número total de células}}$$

Los cambios en el IM fueron expresados como una relación (*r*) del promedio del IM obtenido para cada tratamiento (IMt) sobre la media del IM para los controles (IMc), $r =$

IMt/IMc. Los resultados obtenidos (IM y r) se listan en la **Tabla 3.13**, para cada tratamiento en los 3 ensayos realizados.

Tabla 3.13. Valores obtenidos de índice mitótico (IM) y $r = IMt/IMc$ para cada uno de los tratamientos con soluciones de $CH_3(CH_2)_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$ empleados

Tratamiento		Índice Mitótico (IM)			$r = IMt/IMc$
		I	II	media $\pm s$	
C ₁	H ₂ O	5,9	5,9	5,9 \pm 0,1	
C ₂	DMSO 0,5%	6,1	6,0	6,1 \pm 0,1	
D ₃	2,70 μ gr/ml	6,1	5,8	5,9 \pm 0,2	1,0
D ₂	0,27 μ gr/ml	7,0	5,2	6,1 \pm 0,6	1,0
D ₁	0,03 μ gr/ml	6,1	5,4	6,5 \pm 0,5	1,1

s = desviación estándar

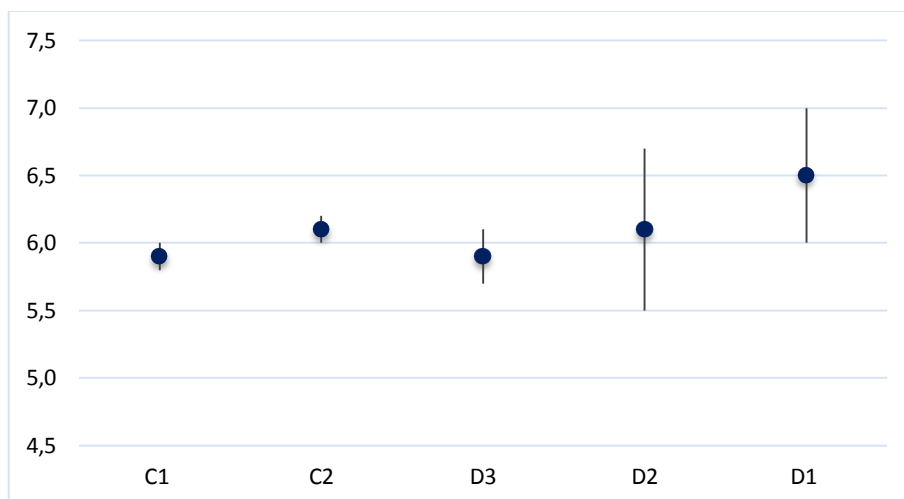


Figura 3.23. Comparación de los valores de IM (y su desviación estándar) obtenidos para cada tratamiento (controles negativos y diferentes concentraciones de $CH_3(CH_2)_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$, D1, D2 y D3).

En la **Figura 3.23** se presenta los datos de IM obtenidos para las tres soluciones del etanoato de n-propilxantógeno (D₁, D₂ y D₃). Cuando las células CHO-K1 fueron expuestas durante 24 h a $CH_3(CH_2)_2OC(S)SC(O)OCH_2CH_3$, no se observaron diferencias significativas en comparación con los respectivos valores de los controles (**Tabla 3.13** y **Figura 3.23**). Estos resultados sobre el IM indican que el producto no afecta la proliferación celular, por lo menos sobre la línea celular utilizada (CHO-K1) y en las condiciones ensayadas. Por lo tanto, este xantógeno no presentaría citotoxicidad (ante células tumorales) en estas condiciones. Para poder asegurarlo, se debería realizar un número mayor de medidas con el ensayo del índice mitótico sobre las células CHO-K1, otras líneas celulares y células normales. Además se podría llevar a cabo otro tipo de ensayos para evaluar la citotoxicidad de este compuesto.

3.9. Conclusiones

Se preparó y purificó exitosamente el etanoato de n-propilxantógeno, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, comprobándose la pureza del mismo mediante técnicas como cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas, y espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Además se estudiaron los mecanismos de fragmentación, lo que posibilitó la asignación de los iones más abundantes presentes el espectro de masas.

Se estudiaron las propiedades conformacionales de este compuesto, usando métodos teóricos y técnicas espectroscópicas. Para compuestos conteniendo este grupo central $-\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}-$, la conformación preferida es aquella donde el doble enlace $\text{C}=\text{S}$ se encuentra en *anti* con respecto al enlace simple $\text{C}-\text{S}$ y el enlace simple $\text{S}-\text{C}$ en *syn* con respecto al grupo carbonílico, $\text{C}=\text{O}$, (conformación **AS**) seguida de los conformeros **AA** y **SS**. Por otra parte, las dos posibilidades conformacionales de los sustituyentes etilo y n-propilo añaden más estructuras al espacio conformacional, dando un total de 21 conformeros para el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Se estudió teóricamente la capacidad quelante y la selectividad de estas moléculas, importante en los procesos de flotación de minerales, y ampliamente estudiado para la discriminación de calcopirita y pirita. Debido principalmente a la geometría de la molécula, la formación de un complejo estable como para poder recuperar diferentes minerales es mayor en el conformero **SS**, ya que los dos centros que participan de la interacción, los átomos de S y O , de los grupos $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}=\text{O}$, pueden coordinar simultáneamente al metal, formando probablemente un anillo de seis miembros. Los resultados obtenidos concuerdan muy bien con datos experimentales sobre la reactividad y selectividad de exponentes de esta familia de compuestos.⁹

Los espectros vibracionales (IR y Raman) obtenidos para el compuesto en estudio son consistentes con la presencia de los tres grupos de conformeros, **AS**, **AA** y **SS**, y se puede considerar como una prueba experimental del equilibrio conformacional. Sólo algunos modos vibracionales están suficientemente separados como para diferenciar la contribución de los grupos de conformeros en los espectros experimentales, siendo el $\nu(\text{C}=\text{O})$ uno de los modos vibracionales más dependientes de la conformación. Algunos modos también se ven afectados por los distintos rotámeros adoptados por los grupos terminales etilo o n-propilo.¹⁷ El espectro IR de moléculas relacionadas aisladas en matriz de argón sólido, que se congela a aproximadamente 15 K, muestra una composición conformacional diferente a la encontrada para los compuestos en fase líquida y a temperatura ambiente, se pueden ver sólo dos absorciones, que fueron asignados a las conformaciones **AS** y **AA**, mientras que no se observa la tercer forma (**SS**). La alta intensidad relativa del modo asociado al estiramiento carbonílico del conformero **SS** en los espectros de líquido en comparación con su abundancia relativa predicha, junto con su ausencia en los espectros de matrices de gases inertes, sugiere la estabilización de esta forma en la fase líquida por, presumiblemente, las interacciones intermoleculares.¹⁸ Además, se midió el espectro electrónico de este compuesto y se asignó el mismo teniendo en cuenta datos de bibliografía y cálculos teóricos. Todo esto junto con el aumento de la intensidad de la banda Raman debida al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{S}$ al aumentar la energía de excitación (efecto de pre-resonancia Raman), refuerzan la asignación de las bandas observadas en el espectro UV-vis.

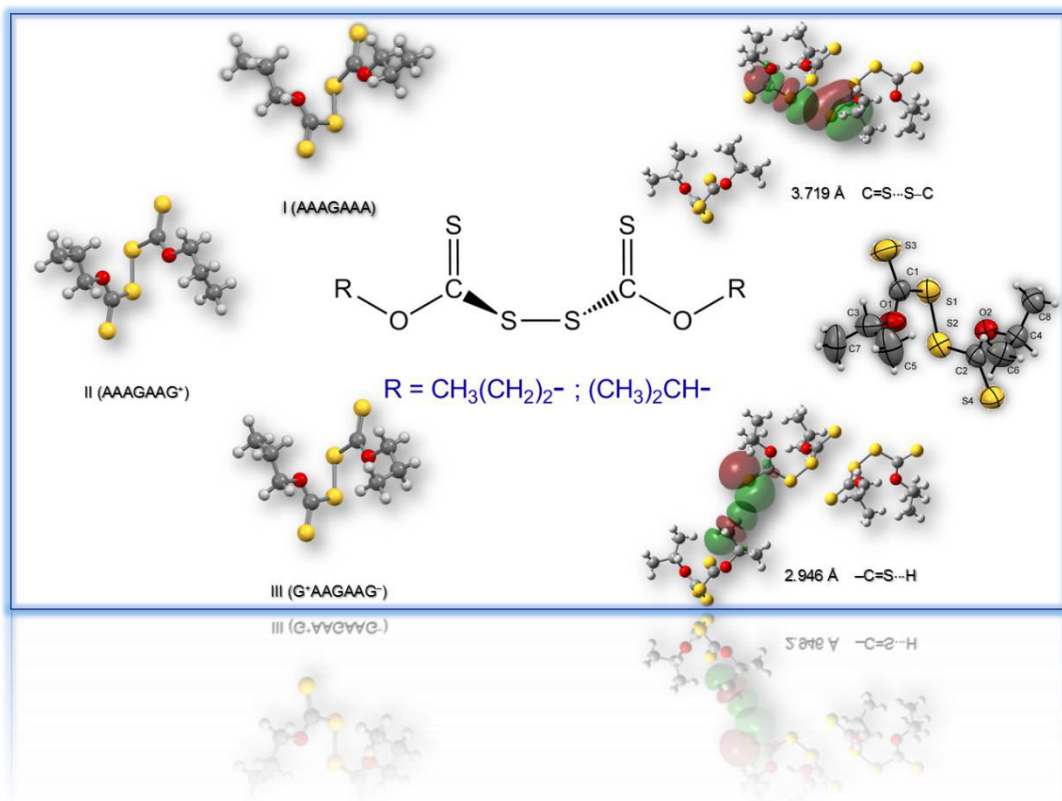
Finalmente, se inició el estudio sobre las posibles propiedades biológicas del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ensayando la citotoxicidad frente a la línea celular CHO-K1. Los resultados obtenidos demuestran que este xantógeno no disminuye la viabilidad y no muestra un efecto citotóxico en células CHO-K1, utilizadas durante este trabajo de Tesis. Se requieren más estudios para analizar y asegurar estos resultados, y para poder comprobar si los mismos resultados pueden ser observados también en otros tipos celulares.

3.10. Bibliografía

- 1 M. V. Cozzarin, *Obtención, propiedades y estudios fotoquímicos en matrices a temperaturas criogénicas de nuevos compuestos calcogenilcarbonílicos*. Tesis Doctoral, Universidad de La Plata, Bs. As., Argentina, 2014.
- 2 M. A. Palominos, J. G. Santos, J. C. Vega, M. A. Martinez, *Phosphorus Sulfur*, 1985, 25, 1, 91.
- 3 Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas*. Tesis Doctoral, Universidad de La Plata, Bs. As., Argentina, 2008.
- 4 Y. A. Tobón, R. M. Romano, E. Hey-Hawkins, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, 22, 815.
- 5 Douglas, US Patent, 1927, 1, 652, 099.
- 6 Crozier, US Patent, 1984, US4454051
- 7 Crozier, US Patent, 1982, US4354980.
- 8 H. Yekeler, M. Yekeler, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 236, 435.
- 9 S. Wei, Y. Fan, H. Yue-hua, H. Guo-yong, L. Wen-li, *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2009, 19, 8.
- 10 Fan Yang, Wei Sun, Yuehua Hu, *Miner. Eng.*, 2012, 39, 140.
- 11 Y. L. Fu, US Patent, 1987, 4, 657, 688.
- 12 P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 1987, 21, 105.
- 13 P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, 58, 1.
- 14 L. Guang-yi, Z. Hong, D. Tai-Gen, *Miner. Eng.*, 2006, 19, 1380.
- 15 R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, 454.
- 16 Y. A. Tobón, H. E. Di Loreto, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *J. Mol. Struct.*, 2008, 881, 139.
- 17 L. C. Juncal, Y. A. Tobón, O. E. Piro, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *New J. Chem.*, 2014, 38, 3708.
- 18 R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, H. Oberhammer, S. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12623.
- 19 R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 7235.
- 20 Y. A. Tobón, E. E. Castellano, O. E. Piro, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *J. Mol. Struct.*, 2009, 930, 43.
- 21 L. C. Juncal, M. V. Cozzarín, R. M. Romano, *manuscrito enviado, Spectrochim. Acta A*.
- 22 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. (2004).
- 23 G. Sauer, E. Amtmann, K. Melber, A. Knapp, K. Muller, K. Hummel, A. Scherm, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1984, 81, 11, 3263.

Capítulo 4

Dixantógenos

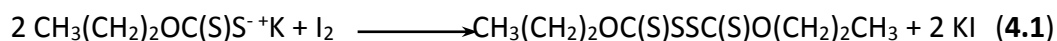


4.1. $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$

4.1.1 Síntesis y purificación

El $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ fue sintetizado por primera vez por *Whitby y Greenberg* mediante la oxidación del xantato de potasio correspondiente con iodo.¹ Este derivado fue caracterizado sólo por su punto de ebullición y algunas bandas características en el espectro infrarrojo.²

La síntesis del dixantógeno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.^{3,4,5,6,7,8,9,10} La sal de xantato fue preparada por reacción del alcohol correspondiente ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) y CS_2 en presencia de KOH (Descrita en el **Capítulo 2**). Para la síntesis del dixantógeno, se disolvieron 100 mmol de n-propilxantato de potasio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^+\text{K}$) en cantidad suficiente de agua para su disolución completa. La solución se colocó en baño de hielo, y bajo agitación constante se adicionó el I_2 lentamente hasta que la solución presentó un color marrón persistente. En dicho punto, se suspendió la adición de iodo y se eliminó su exceso por adición gota a gota de una solución saturada de tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, hasta que la solución se tornó nuevamente amarillo claro.



El producto se extrajo y se purificó con éter etílico (repetidas extracciones de aproximadamente 20 ml) y la fase etérea se lavó vigorosa y consecutivamente con agua destilada (aproximadamente 20 ml). La fase acuosa se descartó y la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó el solvente, obteniéndose un líquido viscoso de color amarillo. Se verificó la pureza del compuesto mediante FT-IR, RMN (^1H y ^{13}C) y GC-MS.

4.1.2 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Una vez realizado el proceso de síntesis y purificación, se procedió a determinar la pureza e identidad del compuesto preparado, por cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas en un espectrómetro Shimadzu QP-2010. Se preparó una solución del compuesto en tetracloruro de carbono con una concentración aproximada de 200 ppm. Los parámetros de medida, tanto para el cromatograma como para el espectro de masas obtenido, se listan en la **Tabla 4.1**.

El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención de 10,0 minutos cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M^+ con relación masa/carga (m/z) igual a 270 u.m.a, el cual se relacionó con el compuesto $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. La **Figura 4.1** muestra el cromatograma y el espectro de masas y la **Tabla 4.2** lista los iones y sus abundancias relativas (solo se incluyen iones con abundancias relativas superiores a 0,5%). Los fragmentos más abundantes en el espectro de masas corresponden a $m/z=43$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$), $m/z=41$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^+$) y $m/z=27$ (CH_3C^+ y/o CH_2CH^+).

Tabla 4.1. Parámetros usados en las medidas de GC-MS

Fase móvil: He
 Columna: 19091J-433 HP-5 (30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μ m de relleno)
 Volumen de inyección: 1 μ l
 Temperatura del horno: 100 °C
 Temperatura de inyección: 200 °C
 Modo de Inyección: Split
 Modo de control de flujo: Presión
 Presión: 100 kPa
 Flujo total: 71,0 ml/min
 Flujo de la Columna: 1,33 ml/min
 Velocidad lineal: 43,0 cm/s
 Flujo de la purga: 3,0 ml/min
 Relación de Split: 50,0
 Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo sostenido (min)
-	100	2
20	150	1
25	300	2

Tiempo total del programa: 13,50 min
 Temperatura de la fuente de iones: 200 °C
 Temperatura de la interfase: 250 °C
 Tiempo de corte del solvente: 2 min
 Potencial de ionización: 70 eV
 Modo de adquisición: scan

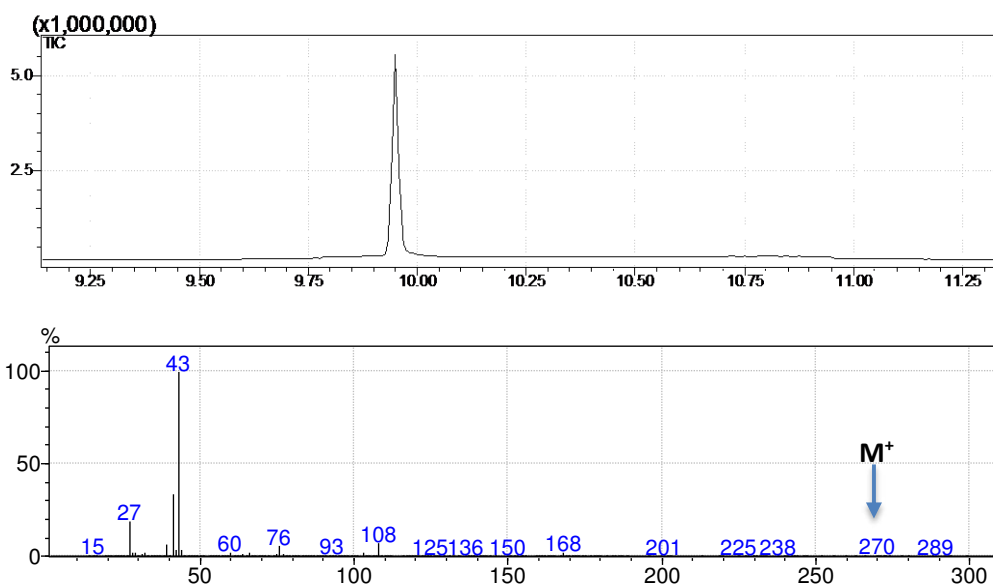


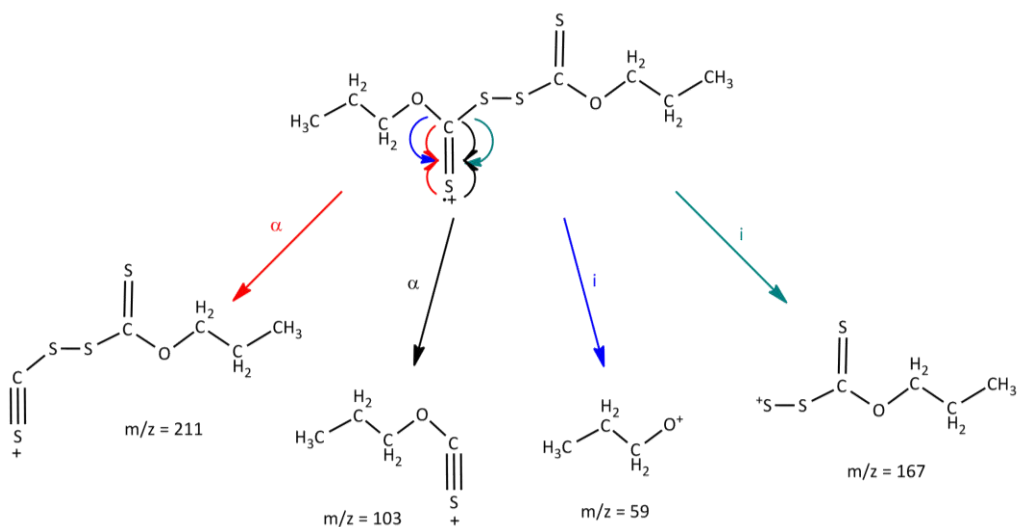
Figura 4.1. Cromatograma y espectro de masas del $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$.

En este tipo de moléculas existen 3 sitios de ionización más probables correspondientes a los pares de electrones libres de los átomos de azufre tiocarbónicos, los electrones del enlace S-S y los electrones de los átomos de oxígeno. En este trabajo se estudiaron las ionizaciones y reordenamientos producidos en los sitios

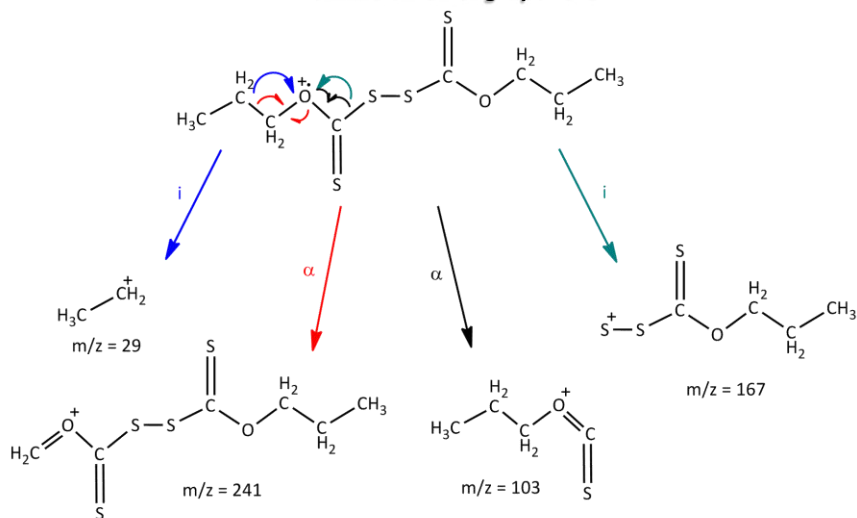
de ionización más probables, para poder realizar una correcta y completa asignación del espectro de masas. Los esquemas de las fragmentaciones y los reordenamientos más importantes se encuentran en la **Figuras 4.2 a 4.4**.

Tabla 4.2. Fragmentos del espectro de masas del $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$, intensidad relativa y asignaciones

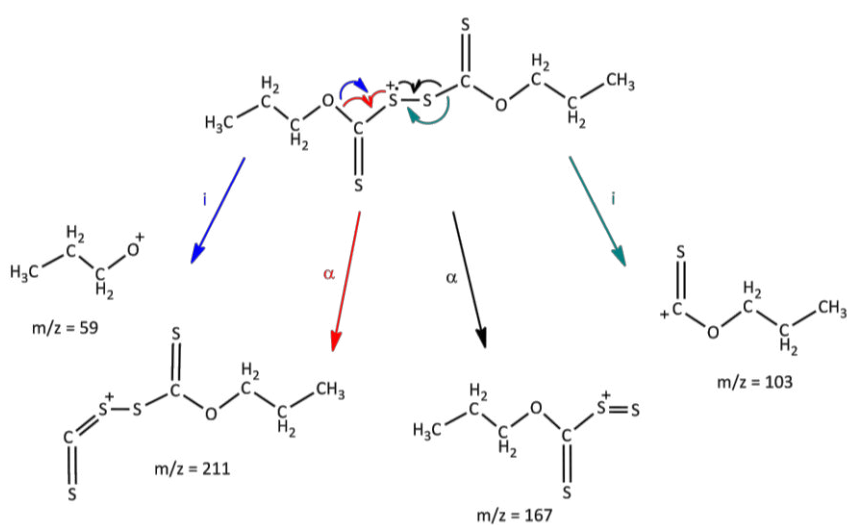
m/z	Intensidad Relativa (%)	Asignación
15	0,73	CH_3^+
26	0,75	$C_2H_2^+$
27	19,04	CH_3C^+ , CH_2CH^+
28	2,44	$CH_2CH_2^+$
29	2,52	$CH_3CH_2^+$
30	0,30	CH_2O^+
32	1,90	S^+
39	6,21	$CHCH_2C^+$, CH_2CHC^+
40	0,86	$CH_2CH_2C^+$, CH_3CHC^+
41	33,19	$CH_3CH_2C^+$
42	3,42	CH_2OC^+
43	100,00	$CH_3CH_2CH_2^+$
44	4,13	CS^+
45	1,12	$CH_3CH_2O^+$ / CSH^+
59	0,54	$CH_3CH_2CH_2O^+$
60	1,94	OCS^+
61	0,77	$OCSH^+$
64	1,48	SS^+
76	5,12	SCS^+
77	1,39	$SCSH^+$
92	0,72	$OC(S)S^+$
93	0,84	$OC(S)SH^+$
103	2,74	$CH_3CH_2CH_2OC(S)^+$
108	8,04	$SSC(S)^+$
109	0,50	$SSC(SH)^+$
135	0,53	$CH_3CH_2CH_2OC(S)S^+$
136	0,58	$OC(S)SSC^+$
168	2,85	$OC(S)SSC(S)^+$
270	0,76	M^+



Ionización en el grupo C=S



Ionización en el grupo C-O



Ionización en el grupo C-S-S-C

Figura 4.2. Esquema de ionización y rupturas más importantes para $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$.

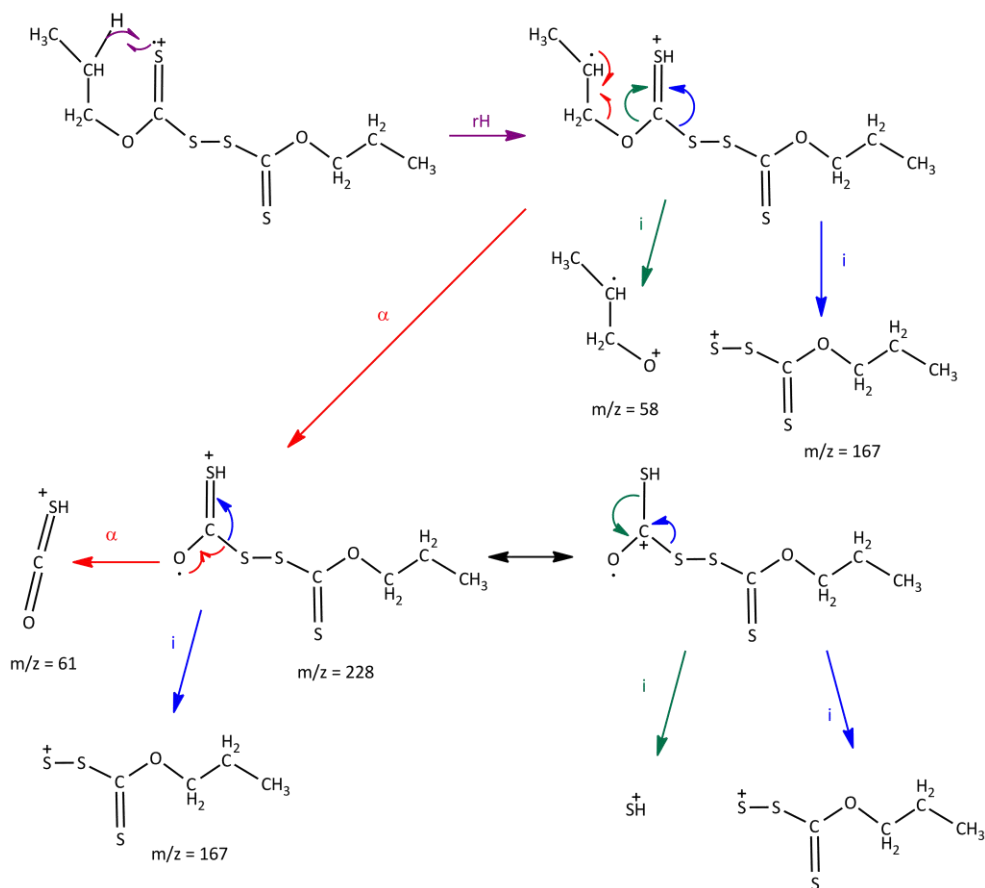


Figura 4.3. Formación de fragmentos por reordenamiento de Mc Lafferty a partir de la ionización en el grupo tiocarbonilo.

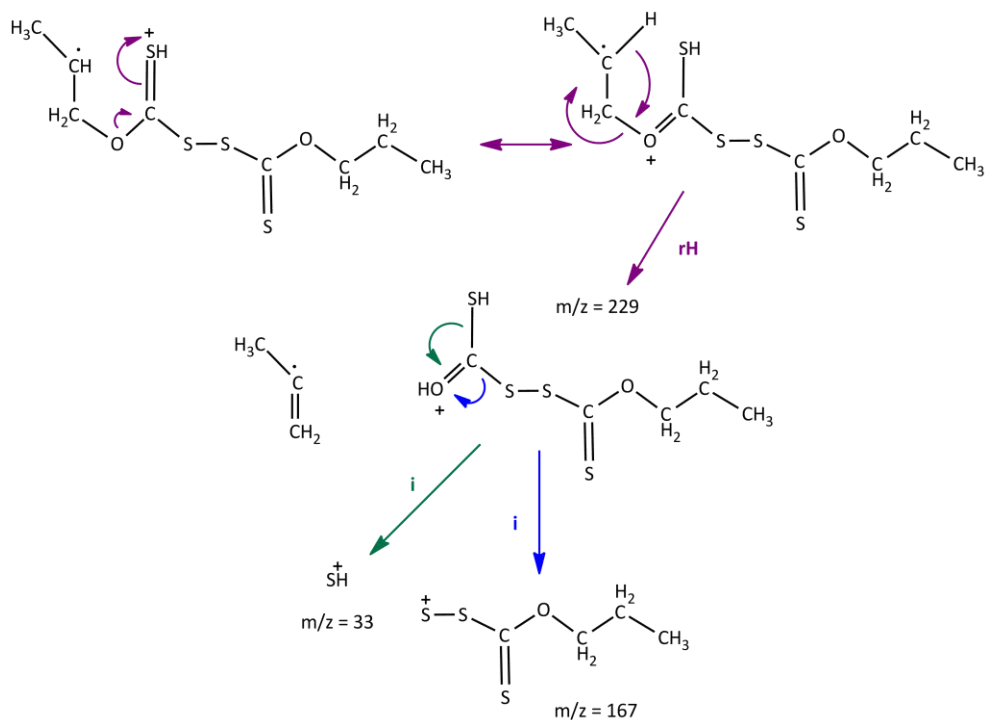


Figura 4.4. Formación de fragmentos por reordenamiento de Mc Lafferty +1 a partir de la ionización en el grupo tiocarbonilo.

4.1.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C

Se midieron los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (200 MHz) y de ^{13}C (50 MHz) del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ a 298 K en un espectrómetro Varian, en la cátedra de Química Orgánica, LADECOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La muestra se disolvió en cloroformo deuterado (CDCl_3) en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Los desplazamientos químicos, δ , se presentan en ppm relativos a TMS ($\delta = 0$ ppm). En los **Tablas 4.3** y **4.4** se presenta una comparación de los resultados obtenidos con los reportados para moléculas relacionadas.

El espectro RMN de protones (^1H) que se muestra en la **Figura 4.5** presenta un triplete a 0,98 ppm ($J = 7,3$ Hz), un multiplete entre 1,73-1,91 ppm, y otro triplete a 4,55 ppm ($J = 6,3$ Hz) que corresponden a los átomos de hidrogeno de los grupos CH_3 -, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{O}-$, respectivamente.

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H (δ , in ppm) de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ y compuestos relacionados

Compuesto	δ CH_3	δ C-H	δ CH_2	δ $\text{CH}_2\text{-O}$	Ref.
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	1,42 (t, $J=7,2$)	-	-	4,70 (q, $J=7,2$)	[3 (a)]
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	0,98 (t, $J=7,3$)	-	1,73-1,91 (m)	4,55 (t, $J=6,3$)	este trabajo
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$	1,40 (d, $J=3,2$)	-	-	5,62-5,65 (m)	[3 (a)]
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	1,0 (d, $J=6,8$)	2,10-2,17 (m)	-	4,36 (d, $J=7,2$)	[3 (a)]

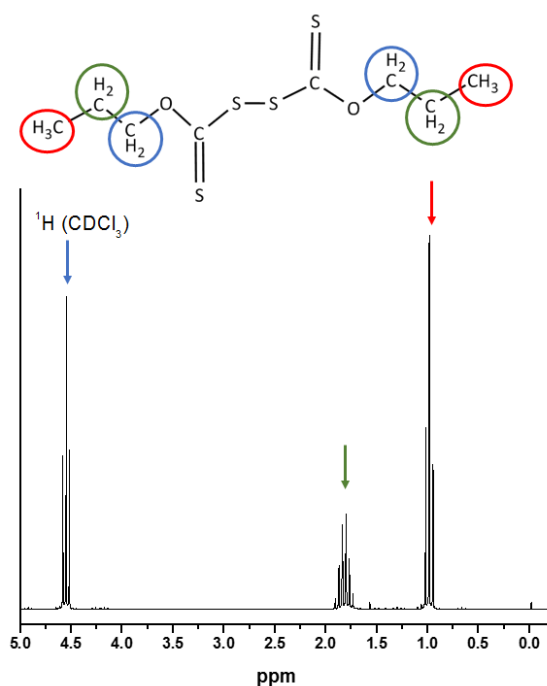


Figura 4.5. Espectro RMN de ^1H del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ (solvente CDCl_3).

El espectro de RMN de ^{13}C presentado en la **Figuras 4.6** muestra 4 señales a 10,7, 21,8, 76,7 y 207,6 ppm asignadas a los carbonos CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$ - y $-\text{C}(\text{S})\text{S}$ -, respectivamente. La señal debida al carbono $-\text{CH}_2\text{O}$ - cae en la misma zona que la señal debida al solvente, por lo que se repitió la medida utilizando acetona deuterada ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) en las mismas condiciones que la medida en cloroformo para realizar una asignación correcta del espectro. Los resultados fueron comparados con datos experimentales de compuestos de la familia de los xantógenos.^{11,12,13,14}

Tabla 4.4. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C (δ , in ppm) de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ y compuestos relacionados

Compound	δ CH_3	δ C-H	δ CH_2	δ $\text{CH}_x\text{-O}$	δ CS_2	Reference
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	13,8	-	-	71,8	207,1	[3(a)]
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	10,7	-	21,8	76,7*	207,6	este trabajo CDCl_3
	10,2	-	21,7	77,8	207,0	$\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$	21,3	-	-	80,4	207,1	[3(a)]
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$	19,1	27,8	-	81,3	207,1	[3(a)]

* δ del compuesto más δ del solvente, CDCl_3

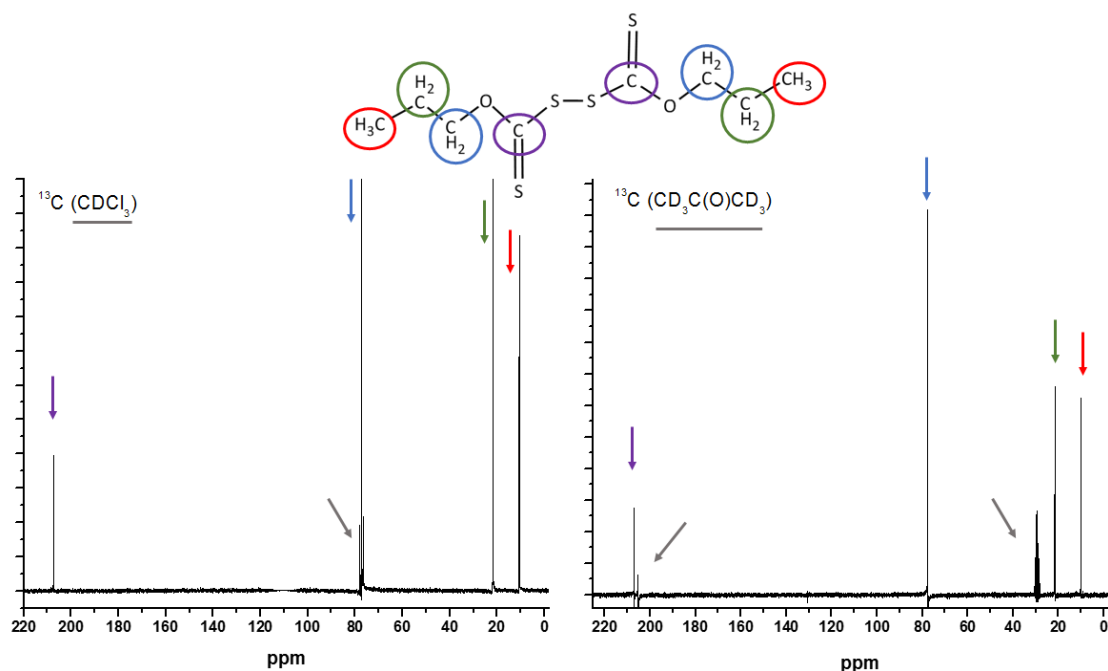


Figura 4.6. Espectro RMN de ^{13}C del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ (solvente CDCl_3 y $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$).

4.1.4. Análisis conformacional teórico

Las moléculas que contienen el grupo $\text{R}^1\text{OC}(\text{S})\text{S}$ - pueden, en principio, adoptar diferentes conformaciones través de la rotación interna en torno a los enlaces simples C-O (τ_1) o C-S (τ_2) (véase la **Figura 4.7**). Estudios previos sobre moléculas que contienen el grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{S}$ - muestran que la conformación más estable es aquella cuyos ángulos

diedros τ_1 y τ_2 se encuentran en posición *syn-anti* (τ_1 en posición *syn* con respecto al enlace simple C–O y τ_2 *anti* con respecto al enlace C–S).^{15,16} Por otra parte, se sabe que el enlace simple disulfuro (S–S), $\tau_{(\text{C}-\text{S}-\text{S})}$, adopta una conformación *gauche*.¹⁷

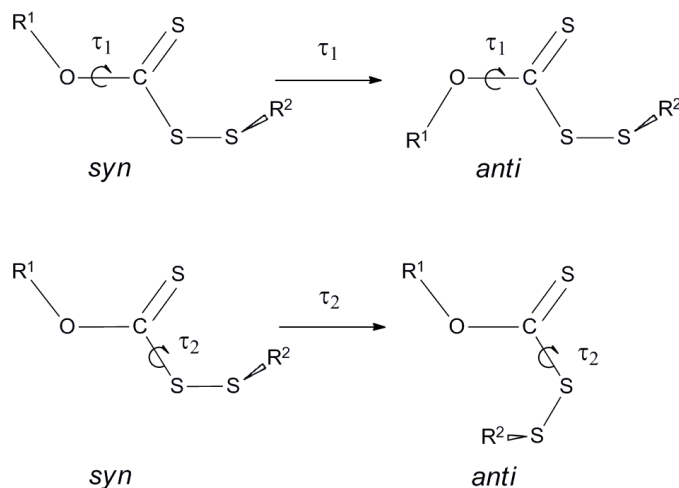


Figura 4.7. Representación esquemática de la orientación *anti* y *syn*, en términos de los ángulos diedros τ_1 ($\text{R}^1\text{-O-C-S}$) y τ_2 (S=C-S-S).

Para el dixantógeno de n-propilo, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, además de los ángulos de torsión alrededor de cada uno de los enlaces simples C–O y C–S, son necesarios los valores de otros dos ángulos de torsión relacionados con cada uno de los grupos propilo, es decir, $\tau_{(\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C})}$ y $\tau_{(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O})}$, para describir las propiedades conformacionales de la molécula. Teniendo en cuenta todas las posibles conformaciones como estructuras iniciales y empleando la aproximación B3LYP/6-31+G* para los cálculos, se encontraron once conformeros correspondientes a mínimos de energía.

Los modelos moleculares de los conformeros de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ se muestran en la **Figura 4.8**, mientras que los ángulos diedros y diferencias de energía relativa (corregidos por energía de punto cero) se presentan en la **Tabla 4.5**. Los diferentes conformeros se pueden asociar en tres grupos, en función de sus diferencias de energía, siendo el parámetro relevante para esta clasificación el valor adoptado por el ángulo de torsión alrededor de cada uno de los enlaces simples C–S, $\tau_{(\text{S}=\text{C}-\text{S}-\text{S})}$ (τ_3).

En el primer grupo, compuesto por las estructuras I, II y III, los ángulos de torsión alrededor del enlace simple C–S tienen un valor cercano a 180° , denotado por la letra A (*anti*) en la figura. Las diferencias entre estas tres estructuras son las conformaciones adoptadas por los grupos $-\text{CH}_3$ terminales, que pueden ser *anti* o *gauche* con respecto al enlace C–O. Se prevé que la estructura I, con ambos grupos metilo terminales en la orientación *anti*, sea la más estable. La estructura II, que sólo mantiene un grupo metilo terminal en *anti* mientras que el otro está en la posición *gauche*, posee una energía apenas mayor, en $0,08$ kcal/mol, que la estructura I. La estructura III, con una diferencia de energía de $0,26$ kcal/mol con respecto a la estructura I, posee los dos grupos metilo terminales en la orientación *gauche*.

El segundo grupo formado por estructuras IV, V, VI, VII y VIII, con diferencias de energía entre 1,5 y 1,8 kcal/mol con respecto a la forma más estable, posee un ángulo de torsión, $\tau_{(\text{S}=\text{C}-\text{S}-\text{S})}$, cercano a 180° (*anti*) y el otro cercano a 0° (*syn*). Al igual que en el primer grupo, las diferencias entre las estructuras también surgen de la orientación adoptada por los grupos metilo terminales.

En las últimas tres estructuras (IX, X y XI), con diferencias de energía entre 2,8 y 2,9 kcal/mol con respecto al confórmero I, los ángulo de torsión alrededor del enlace C–S tienen un valor cercano a la conformación *syn*. Todas las estructuras representadas en la **Figura 4.8** y presentadas en la **Tabla 4.5** presentan valores para los ángulos de torsión C–C–O–C y C–O–C=S cercanos a 180° (*anti*) y a 0° (*syn*), respectivamente.

El trabajo de Tesis Doctoral de la Dra. Yeny Tobón Correa¹⁸ incluyó el estudio conformacional teórico del derivado de isopropilo, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$, que resultó más simple que el del dixantogeno de n-propilo, debido a la reducción del número de ángulos de torsión en la molécula. Como resultado se encontraron sólo tres confórmeros estables para este compuesto. Como en el caso del derivado de n-propilo, estas estructuras sólo se diferencian en el valor de la torsión alrededor de los enlaces simples C–S. El orden de estabilidad, así como las diferencias de energía, también está de acuerdo con lo descrito para $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. En la forma más estable (I) el valor del ángulo diedro alrededor de los enlaces simples C–S es cercano a 180° (*anti*). El segundo confórmero (II), de aproximadamente 1,6 kcal/mol más alto en energía, presenta un ángulo de torsión $\tau_{(\text{S}=\text{C}-\text{S}-\text{S})}$ *anti* mientras que el otro tiene un valor aproximado de 0° (*syn*), y el tercer confórmero (III), con una diferencia de energía de 2,9 kcal/mol con respecto al más estable, presenta los dos ángulos diedros alrededor de los enlaces C–S cercanos a 0° (*syn*).

Tabla 4.5. Ángulos diedros, energías relativas y proporción (en porcentaje) de los confórmeros más estables de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Confórmeros	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	ΔE (kcal mol ⁻¹)	P%
I (AAAGAAA)	179,9	-178,9	177,1	85,1	177,1	-178,9	179,9	0,00	45,4
II (AAAGAAG±)	179,9	-178,5	177,1	84,2	177,0	-178,6	65,0	0,08	28,7
III (G ⁺ AAGAAG ⁻)	64,6	-178,5	177,4	86,6	177,6	-178,1	-65,4	0,26	14,7
IV (AASGAAA)	179,9	179,8	-6,3	85,3	176,3	179,0	180,0	1,54	3,6
V (AAAGSAG ⁺)	179,6	-179,1	176,5	85,6	-5,5	-179,0	65,4	1,58	2,9
VI (AASGAAG ⁺)	-179,9	-179,0	-5,0	85,3	176,4	-179,8	64,5	1,59	1,8
VII (G ⁺ AAGSAG ⁻)	64,4	-179,7	176,6	85,5	-5,2	-179,1	-64,4	1,66	1,5
VIII (G ⁺ ASGAAG ⁻)	65,5	180,0	-6,3	87,4	175,1	178,1	-67,0	1,80	0,9
IX (AASGSAA)	179,9	-179,5	-3,3	88,8	-3,3	-179,5	180,0	2,84	0,2
X (AASGSAG ⁺)	179,9	-178,6	-2,5	88,9	-3,7	-179,7	64,7	2,92	0,2
XI (G ⁺ ASGSAG ⁻)	65,0	-179,1	-2,9	88,7	-2,6	-179,3	-64,7	2,98	0,1

A, S y G denotan *anti*, *syn* and *gauche*, respectivamente. Donde $\tau_1=\tau_{\text{C}(9)\text{C}(6)\text{C}(3)\text{O}(2)}$, $\tau_2=\tau_{\text{C}(6)\text{C}(3)\text{O}(2)\text{C}(1)}$, $\tau_3=\tau_{\text{S}(14)\text{C}(1)\text{S}(13)\text{S}(18)}$, $\tau_4=\tau_{\text{C}(1)\text{S}(13)\text{S}(18)\text{C}(16)}$, $\tau_5=\tau_{\text{S}(13)\text{S}(18)\text{C}(16)\text{S}(15)}$, $\tau_6=\tau_{\text{C}(16)\text{O}(17)\text{C}(19)\text{C}(22)}$, $\tau_7=\tau_{\text{O}(17)\text{C}(19)\text{C}(22)\text{C}(25)}$.

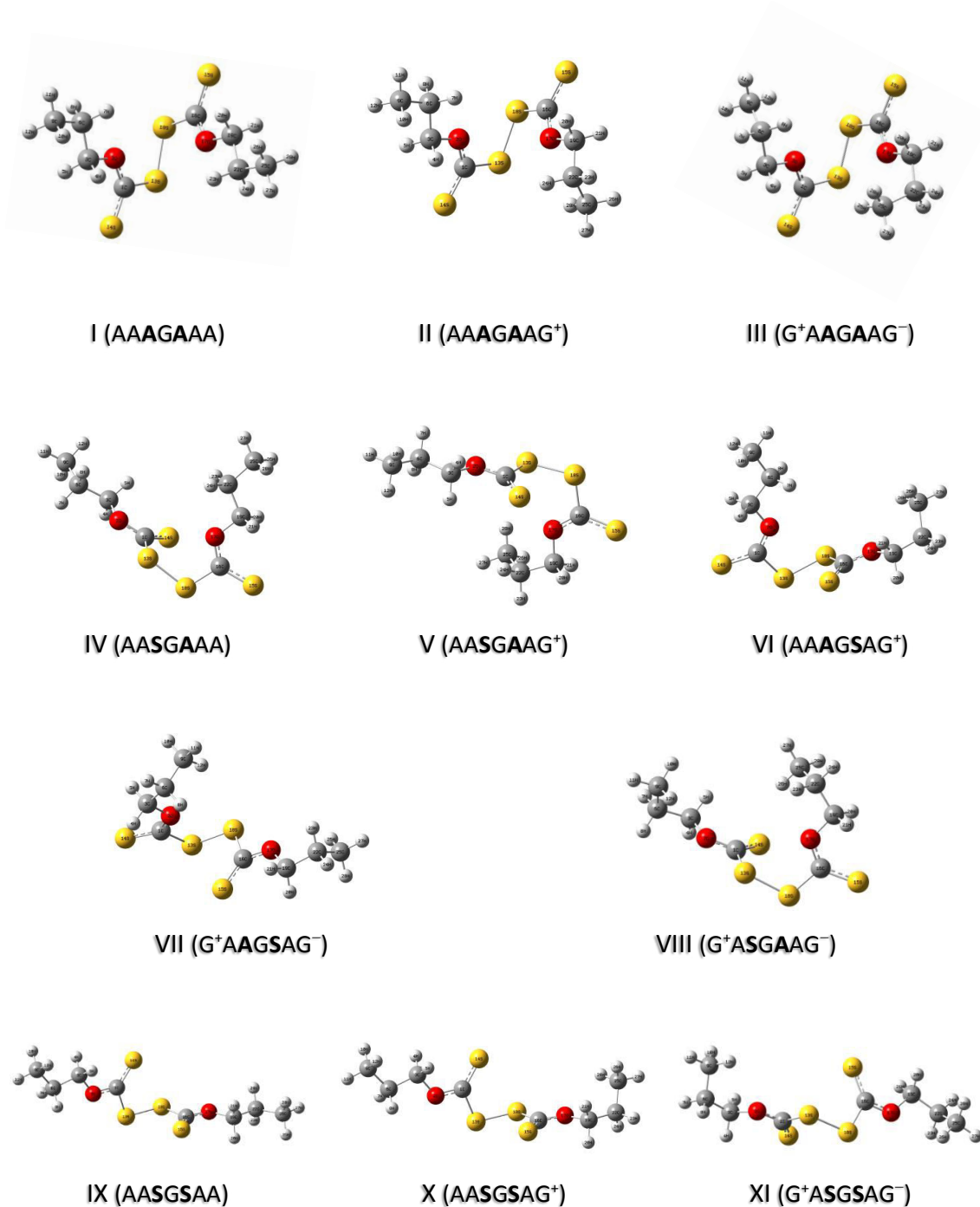


Figura 4.8. Modelos moleculares de las once estructuras de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

4.1.5 Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

Se calculó el espectro vibracional para las conformaciones encontradas. Se calcularon las frecuencias vibracionales y las intensidades teóricas para los espectros IR y Raman, además de las poblaciones relativas para cada conformero a temperatura ambiente ($T=25^\circ\text{C}$). Además, con estos datos fue posible construir de manera teórica los espectros IR y Raman, teniendo en cuenta las contribuciones de cada conformero, lo que resultó de gran ayuda al realizar las asignaciones de los respectivos espectros experimentales.

En la **Figura 4.9** se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados considerando las contribuciones relativas de los distintos conformeros (B3LYP/6-31+G*). En el Anexo, se presentan las tablas con el detalle completo de las vibraciones de los conformero de menor energía, los conformeros I, II y III, que suman casi el 90 % de la proporción de este disulfuro.

Tabla 4.6. Tablas con los números de ondas asignados a los modos normales vibracionales (ν , cm^{-1}) más importantes del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*

B3LYP/6-31+G*									Asignación
I (AAAGAAA)			II (AAAGAAG±)			III (G+AAGAAG-)			
ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}	
1297	37	2	1298	34	4	1298	34	4	ν (C-O) _[O-C(S)] e.f.
1292	100	<1	1292	100	<1	1293	100	<1	
1152	4	1	1152	4	2				ν_s (C-C-C)
1151	4	1							
			1071	8	3	1072	8	3	ν_{as} (C-C-C)
						1069	6	2	
1060	24	18	1055	23	30	1047	18	37	ν (C=S) e.f.
1051	11	4							ν_{as} (C-C-C)
1049	4	5	1049	6	9				
1042	77	1	1036	75	6	1032	85	3	ν (C=S) f.f.
954	12	1	953	7	5				ν (O-C) _{npropilo} f.f.
953	2	5							ν (O-C) _{npropilo} e.f.
			939	3	3	939	5	3	ν (O-C) _{npropilo}
						937	2	3	ν (O-C) _{npropilo}
			873	1	10	874	2	2	ν_s (C-C-C)
						874	<1	19	
699	1	<1	699	1	2				ν (C-S)
699	<1	3				695	<1	3	
			695	<1	4	694	<1	4	
444	<1	25	461	<1	17	471	<1	20	ν (S-S)

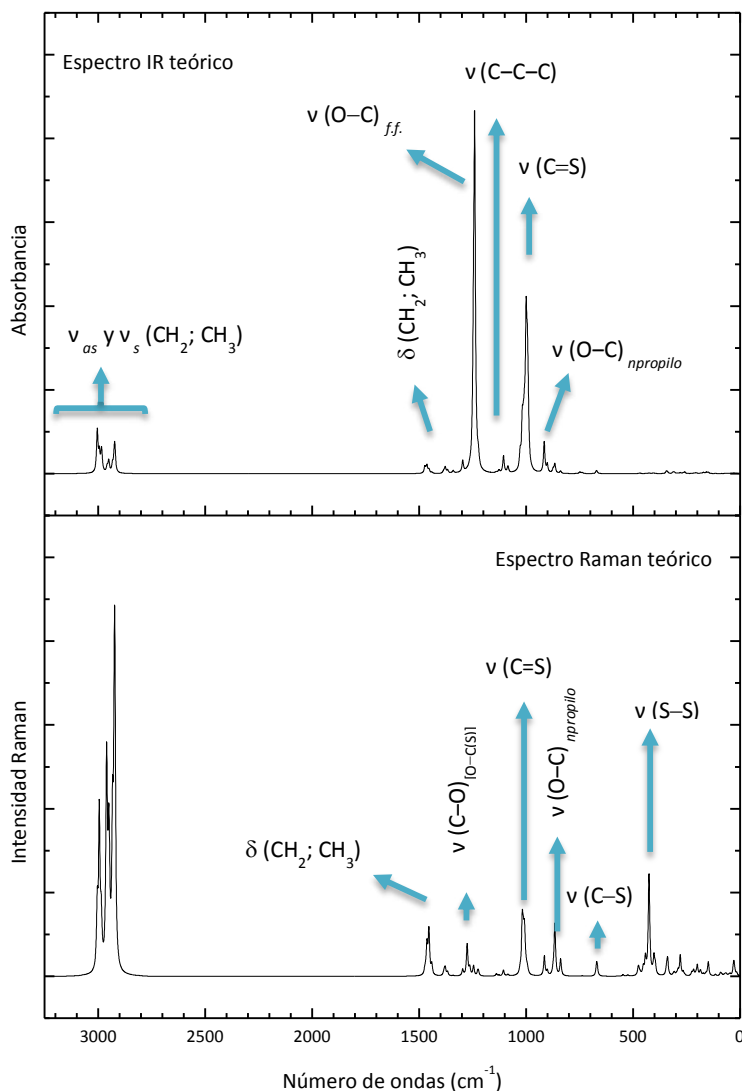


Figura 4.9. Espectros IR (arriba) y Raman (abajo) teóricos pesados considerando las contribuciones relativas de los distintos confórmeros del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Espectroscopia FT-IR y Raman

Los espectros FT-IR y FTRaman obtenidos según se indicó en el **Capítulo 1** se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura^{3,4,5,19} y con los resultados de cálculos computacionales. Se encontró que en algunas bandas presentaban duplicación, observada en forma de hombros o ensanchamientos.

Los espectros IR y Raman de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ se pueden interpretar claramente en términos del equilibrio conformacional discutido anteriormente. Las **Figuras 4.10 a 4.12** presentan una comparación entre los espectros IR y Raman experimentales y los espectros simulados del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. En estas figuras se muestra la suma de los tres confórmeros más estables (I-III, representados en la **Figura 4.8**) ponderado por sus abundancias relativas, entre 100 y 3500 cm^{-1} . Una lista completa de las bandas experimentales IR y Raman de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ y la asignación propuesta se presenta

en la **Tabla A.4.1** en el Anexo.

La absorción más intensa en el espectro IR experimental de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ se produce a 1018 cm^{-1} , y presenta hombros en 1049 y 1036 cm^{-1} . Las dos bandas a menor números de ondas se asignan a los estiramientos ν (C=S) en fase y fuera de fase, respectivamente. De acuerdo con la aproximación B3LYP/6-31+G*, se espera que estos modos vibracionales aparezcan en $1042/1060$, $1035/1055$ y $1032/1048\text{ cm}^{-1}$, para las estructuras I, II y III, respectivamente, con el modo fuera de fase más de tres veces más intenso que la vibración en fase. En esta región espectral se espera también otras dos absorciones menos intensas de cada conformero, que surgen de los modos ν_{as} (C–C) (ver la **Tabla 4.6**), que se puede correlacionar con la banda a 1049 cm^{-1} .

La segunda banda intensa en el espectro IR de la **Figura 4.10** aparece a 1266 cm^{-1} , y se puede asignar a los modos en fase y fuera de fase del estiramiento C–O (ν (C–O)), correspondientes al grupo O–C(S)– no resueltos. Los cálculos teóricos predicen una pequeña diferencia en número de ondas para estos dos modos de vibración, y casi no hay diferencia entre los tres conformeros ($1292/1297$, $1291/1297$ y $1293/1298\text{ cm}^{-1}$, para las estructuras de I, II y II, respectivamente), de acuerdo con la observado experimentalmente. Un hombro a 1029 cm^{-1} puede ser asignado a modos de deformación H–C–H, debidos principalmente a la estructura III.

Las bandas más intensas del espectro Raman (**Figura 4.12**) de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ corresponden a modos de estiramiento de los grupos C–H. En la región de baja energía, la banda a 498 cm^{-1} puede asociarse con el modo ν (S–S), que es característico de moléculas con enlaces disulfuro. Se espera que este modo sea el más intenso para esta región espectral, con un valor de 444 cm^{-1} para el conformero más estable. Para los conformeros II y III, las vibraciones teóricas ν (S–S) se predicen a 461 y 471 cm^{-1} , respectivamente. En ambos casos, este modo se predice con menor intensidad que para la forma más estable, pero acompañado por dos modos con intensidad comparable, en 419 y 442 cm^{-1} (para la estructura II) y, 413 y 442 cm^{-1} (para la estructura III), que explican el complejo patrón observado en el espectro Raman experimental. La banda a 1036 cm^{-1} , asignada al modo vibracional ν (C=S) en fase de la estructura I, presenta un hombro a 1018 cm^{-1} , que puede atribuirse al mismo modo de las formas II y III, que se esperan a menor número de ondas que la banda correspondiente a la estructura I.

Los espectros vibracionales del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$, poco estudiados anteriormente,^{7,20} pueden ser completamente explicados en términos del único conformero encontrado en el cristal,^{18,21} a diferencia de lo que ocurre para el derivado de n-propilo.

La **Tabla 4.7** presenta sólo los números de onda de las bandas IR y Raman de los dos disulfuros asignados a los nueve modos de estiramientos del grupo ROC(S)SSC(S)OR, junto con los modos calculados utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Vale la pena mencionar diferencias de más de 300 cm^{-1} entre los modos normales ν (C–O) y ν (O–C)_{npropilo}, indicativos de una deslocalización π del enlace C=S hacia el enlace simple C–O adyacente. Esta asignación está de acuerdo con los valores obtenidos por difracción de Rayos X de $1,291$ y $1,478\text{ Å}$ para las distancias de los enlaces C–O y O–R, respectivamente, para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$.^{18,21} También es interesante observar que los números de onda de los modos de estiramiento del grupo ROC(S)SSC(S)OR son muy similares para ambos dixantógenos, con la única excepción de las bandas asignadas a los modos normales ν (O–C)_{npropilo}, que aparecen a menor número de ondas en el derivado

de isopropilo, indicando distancias O–R más largas en esta molécula con respecto a las mismas distancias en $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. Estas diferencias pueden ser interpretadas en términos de efectos estéricos pertinentes para R = isopropilo.

Tabla 4.7. Números de onda experimentales y teóricos (calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*) asignados a los nueve modos de estiramiento del grupo ROC(S)SSC(S)OR de los dos disulfuros

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$			$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$			Asignación propuesta
Experimental IR	Raman	B3LYP/6-31+G*	Experimental IR	Raman	B3LYP/6-31+G*	
-	-	1297	-	1278	1306	v (C–O) _[O–C(S)] e.f.
1266	1265	1292	1272	1268	1301	v (C–O) _[O–C(S)] f.f.
1036	1036	1060	1027	1019	1032	v (C=S) e.f.
1018	-	1042	1004	1002	1016	v (C=S) f.f.
920	918	952	795	-	806	v (O–C) _{npropilo} f.f.
865	865	902	-	795	804	v (O–C) _{npropilo} e.f.
690	-	699	690	-	694	v (C–S) f.f.
-	688	699	-	691	693	v (C–S) e.f.
-	498	444	-	501	478	v (S–S)

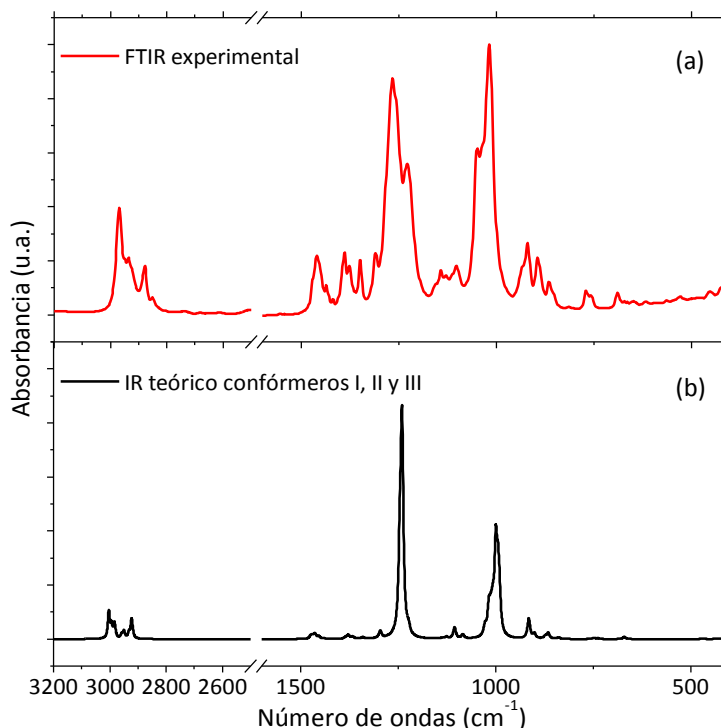


Figura 4.10. Comparación de los espectros FT-IR de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ entre 3200 y 400 cm^{-1} , (a) experimental, y (b) teórico (B3LYP/6-31+G*) considerando la suma pesada de los tres conformeros más estables (I, II y III).

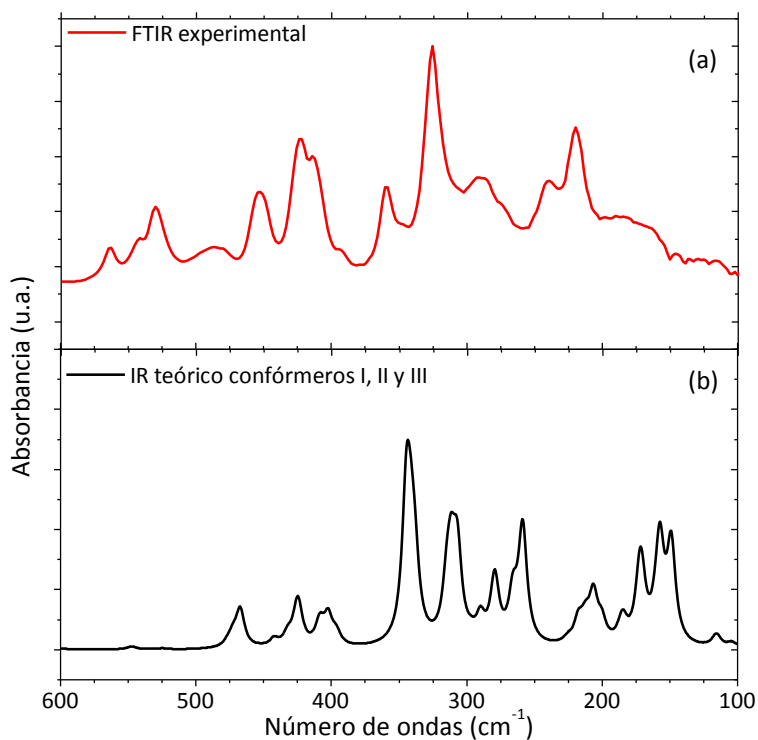


Figura 4.11. Comparación de los espectros FT-IR de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ entre 600 y 100 cm^{-1} , (a) experimental, y (b) teórico (B3LYP/6-31+G*) considerando la suma pesada de los tres conformeros más estables (I, II y III).

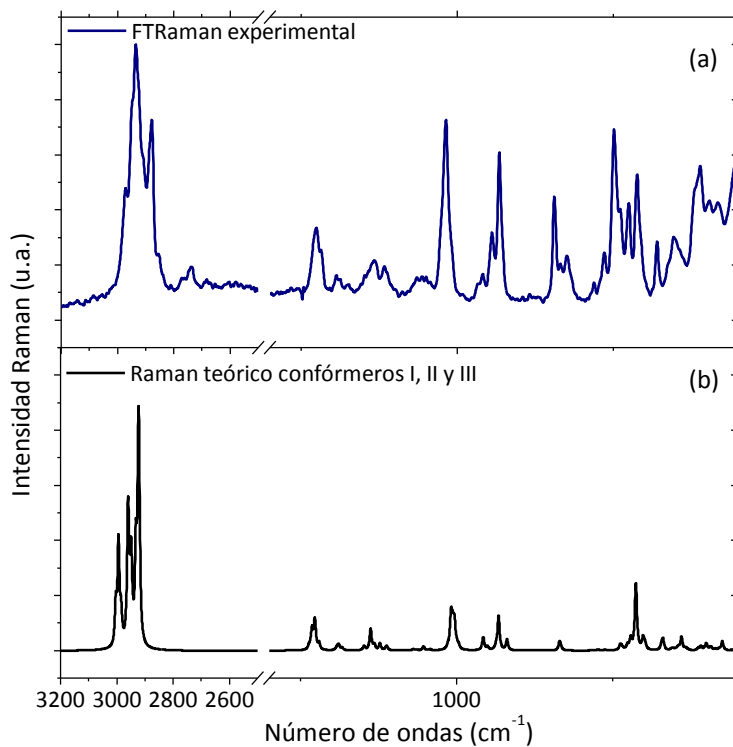


Figura 4.12. Comparación de los espectros Raman de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ entre 3200 y 100 cm^{-1} , (a) experimental, y (b) teórico (B3LYP/6-31+G*) considerando la suma pesada de los tres conformeros más estables (I, II y III).

Prerresonancia Raman

Los espectros Raman se tomaron en un tubo capilar a temperatura ambiente, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} , con un espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000 y 8 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre $528,7$ y $457,9\text{ nm}$. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Se midieron los espectros Raman de los compuestos puros y en mezclas 1:1 en acetonitrilo, que es especialmente adecuado como estándar para medidas de espectros Raman ya que no presenta resonancia Raman con las longitudes de onda de excitación empleadas, y es miscible con el compuesto estudiado. Se calcularon las intensidades de las bandas Raman a partir del área integrada de las mismas y los perfiles de excitación Raman fueron construidos a partir de las intensidades relativas con respecto a la banda a 380 cm^{-1} del CH_3CN , usado como estándar interno.

Se observó un moderado aumento de la intensidad de la absorción asignada al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$ cuando la excitación pasa de $514,5$ a $457,9\text{ nm}$, que se relaciona con la absorción UV observada alrededor de 358 nm , asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos $\text{C}=\text{S}$. Dicha absorción UV es muy poco intensa y por ello es entendible que los cambios en las intensidades de las absorciones en Raman no sean tan drásticas al acercarse al punto de resonancia.

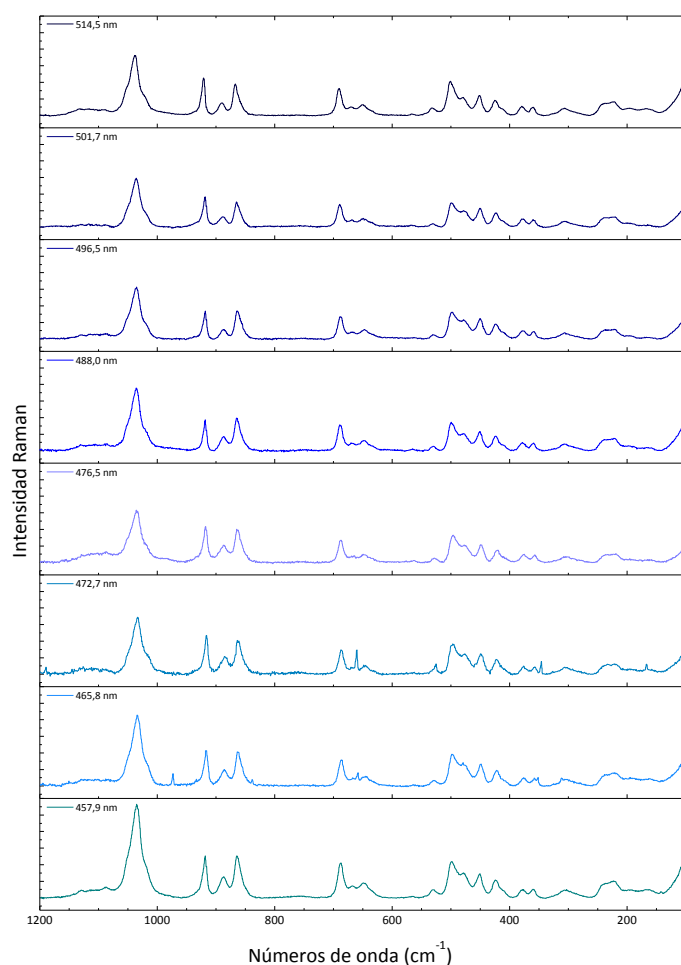


Figura 4.13. Espectros Raman del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, entre 1200 y 100 cm^{-1} , excitados con longitudes de ondas entre $528,7$ y $457,9\text{ nm}$, normalizado con respecto a la banda a 380 cm^{-1} del CH_3CN .

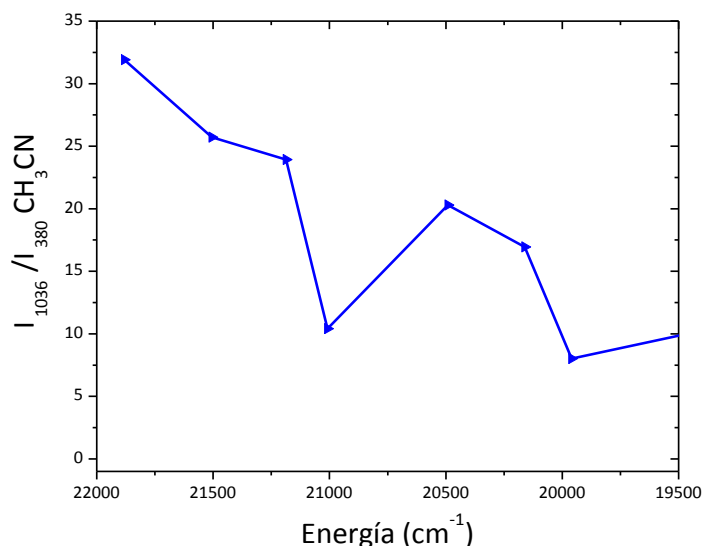


Figura 4.14. Perfil de excitación Raman del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$.

4.1.6 UV-Visible

Se midieron los espectros UV-visible del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ en solución, utilizando solventes con diferentes polaridades, en la región de 200 a 800 nm, **Figura A.4.1** en el **Anexo**. La **Tabla 4.8** resume los máximos de absorción (λ , nm) observados y las absorptividades molares (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que pudieron ser medidas con cada solvente para la especie estudiada. La medida de todas las absorptividades molares (ϵ) se realizó con los espectros del xantato en cada solvente utilizado a diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos, un ejemplo de esto se representa en la **Figura 4.15**.

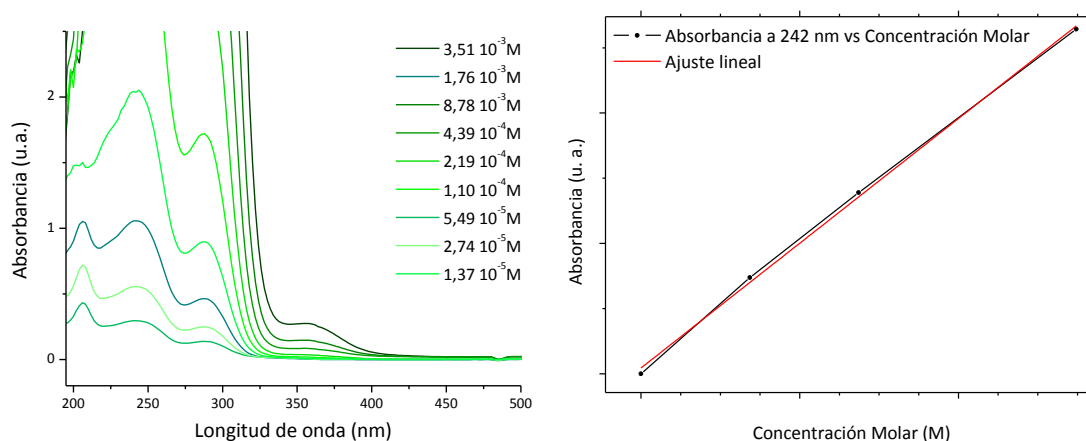


Figura 4.15. Espectro UV-visible del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ en solución acuosa en la región de 200 a 500 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$.

Esta clase de moléculas presentan 3 bandas de absorción, derivadas del grupo $-\text{C}(\text{=S})\text{S}-$. La primera banda, de baja intensidad, aparece alrededor de 360 nm y las otras 2 bandas se observan a 280 y 240 nm aproximadamente.^{22,23,24,25,26}

Tabla 4.8. Máximos de absorción (en nm) obtenidos por espectroscopia UV-visible para el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ en solución de diferentes solventes. Los coeficientes de extinción (ϵ , $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) se presentan entre paréntesis

Solvente Constante dieléctrica ²⁷	CH_3CN	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	CHCl_3	CCl_4	Asignación
Máximos de absorción (ϵ)	206 (18000)					$n \rightarrow \sigma^*_{\text{C=S}}$
	242 (19100)		244 (11820)			
	288 (7690)		286 (4830)	290 (4900)	288 (9500)	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{OC}(\text{S})\text{S}}$
	354 (80)	356 (77)	358 (40)	356 (105)	360 (100)	$n \rightarrow \pi^*_{\text{OC}(\text{S})\text{S}}$

La absorción que puede apreciarse a menores energías es una banda débil cercana a 360 nm, observable sólo en soluciones concentradas ($\sim 10^{-3}$ M), que se debe a la excitación de un electrón de un par libre no enlazante localizado en el azufre tiorcarbonílico a un orbital π antienlazante (transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S). Dicha banda es muy sensible al solvente utilizado y muestra corrimientos hacia el azul progresivamente al pasar de un solvente no polar a otro más polar (ver **Figura 4.16 (a)**). El origen de este corrimiento hacia el azul puede deberse a efectos de solvatación y/o formación de puentes de hidrógeno entre los electrones no enlazantes del grupo tiorcarbonilo del soluto y las moléculas del solvente. En el caso del acetonitrilo como solvente, este corrimiento puede explicarse por la formación de un enlace electrostático entre electrones no enlazantes del azufre del grupo tiorcarbonilo y el carbono cargado positivamente del grupo nitrilo.

La banda alrededor de 280 nm (ver **Figura 4.16 (b)**) se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S. Por último, la banda cerca de 240 nm (ver **Figura 4.16 (c)**) se produce por la excitación de un electrón de un par libre no enlazante localizado en los átomos de azufre unidos por enlaces simples en el grupo $-\text{S}-\text{S}-$, a un nivel antienlazante (transición $n \rightarrow \sigma^*$).

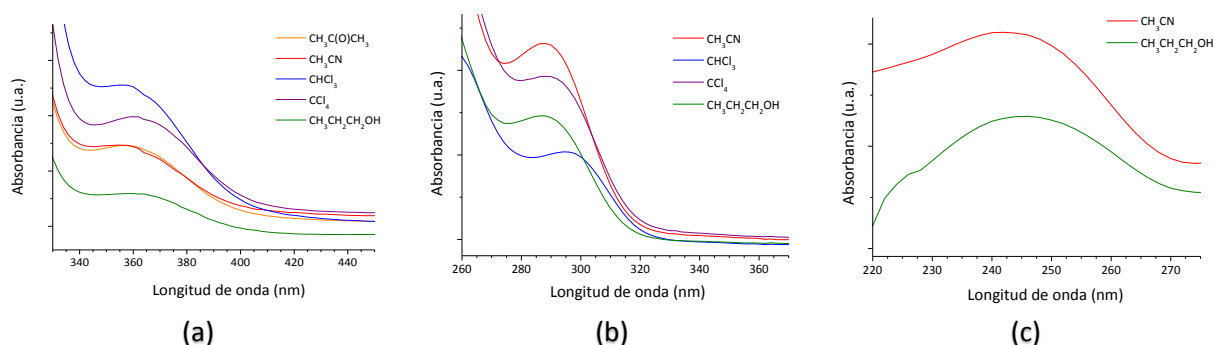


Figura 4.16. Espectro UV-visibles del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ en solución con diferentes solventes (a) $C \sim 10^{-3}$ M en la región 330 a 450 nm, (b) $C \sim 10^{-5}$ M en la región 260 a 370 nm y (c) $C \sim 10^{-5}$ M en la región 220 a 275 nm.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, se realizaron cálculos TD-DFT. La **Tabla 4.9** lista la longitud de onda y la fuerza de oscilador de las transiciones monoeléctricas calculadas para el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. Los espectros simulados son muy similares para los tres conformeros más estables del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, debido a esto, se presenta aquí los resultados correspondientes sólo a la estructura I. En la **Figura 4.17** y **4.18** se muestra la comparación entre los espectros electrónicos experimental y calculado y los orbitales moleculares calculados relevantes para las transiciones electrónicas, respectivamente.

Los espectros de UV-visible de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ y $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ son muy similares, como se muestra en la **Figura 4.19**, debido a que las transiciones electrónicas responsables de las absorciones están en su mayoría relacionados con el grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{S}-$ que es, al menos por la evidencia de los espectros de vibracionales, casi independiente del grupo alquílico sustituyente.

Tabla 4.9. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* teniendo en cuenta el conformero I. Se muestran las transiciones con f mayor o igual a 0,05

N°	B3LYP/6-31+G*				Experimental (sc. CH_3CN)		
	Energía (cm^{-1})	λ (nm)	f_{nm}	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f_{nm}
1	29386,21	340,30	0,0011	H-1->L+1 (26%), HOMO->LUMO (64%)	H-3->L+1 (4%), H-2->LUMO (2%)	354	0,001
2	29487,03	339,13	0,0001	H-1->LUMO (29%), HOMO->L+1 (61%)	H-3->LUMO (4%)		
5	35653,18	280,48	0,047	H-2->L+2 (40%), H-1->L+1 (35%), HOMO->LUMO (19%)		288	0,135
9	37694,58	265,29	0,17	H-3->L+1 (38%), H-2->LUMO (12%), H-2->L+2 (20%), HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+2 (10%)	H-1->L+1 (3%)		
11	40118,30	249,26	0,71	H-3->L+1 (48%), H-2->LUMO (10%), HOMO->L+2 (12%)	H-5->L+1 (3%), H-4->LUMO (3%), H-2->L+2 (6%), H-1->L+1 (4%)	242	0,653
12	42299,23	236,41	0,08	H-3->LUMO (28%), H-3->L+2 (24%), H-2->L+1 (10%), H-1->L+2 (10%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+1 (6%)		
18	47699,15	209,65	0,16	H-5->L+1 (59%), H-4->LUMO (16%)	H-1->L+3 (5%)	206	-
19	47961,28	208,50	0,05	H-5->LUMO (14%), HOMO->L+3 (66%)	H-4->L+1 (8%), HOMO->L+4 (3%)		
20	49177,58	203,34	0,06	H-1->L+3 (76%)	H-5->L+1 (2%), H-1->L+4 (5%), HOMO->L+5 (6%)		
21	50138,19	199,45	0,08	HOMO->L+5 (75%)	H-3->L+3 (5%), H-3->L+4 (2%), H-1->L+3 (5%), HOMO->L+6 (3%)		
26	51797,28	193,06	0,14	H-3->L+3 (14%), H-1->L+4 (32%), HOMO->L+6 (11%), HOMO->L+7 (11%)	H-7->L+1 (3%), H-6->LUMO (3%), H-2->L+5 (8%), H-1->L+3 (3%), H-1->L+8 (3%)		
95	63234,30	158,14	0,07	H-14->L+2 (13%), H-5->L+4 (16%), H-3->L+9 (13%), H-2->L+14 (23%), H-1->L+15 (12%)	H-5->L+3 (3%), H-5->L+8 (3%), H-3->L+10 (6%)		

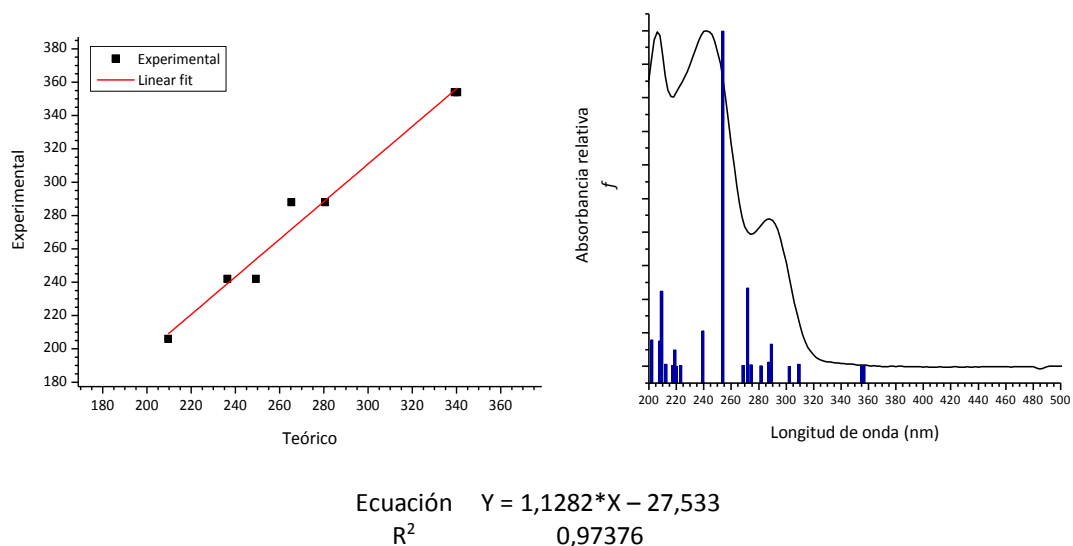


Figura 4.17. Comparación de los espectros UV-visible experimental y teórico del $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$. Espectro UV-visible experimental (en CH_3CN , traza completa), fuerza de oscilador calculada (B3LYP/6-31+g(d), barras azules).

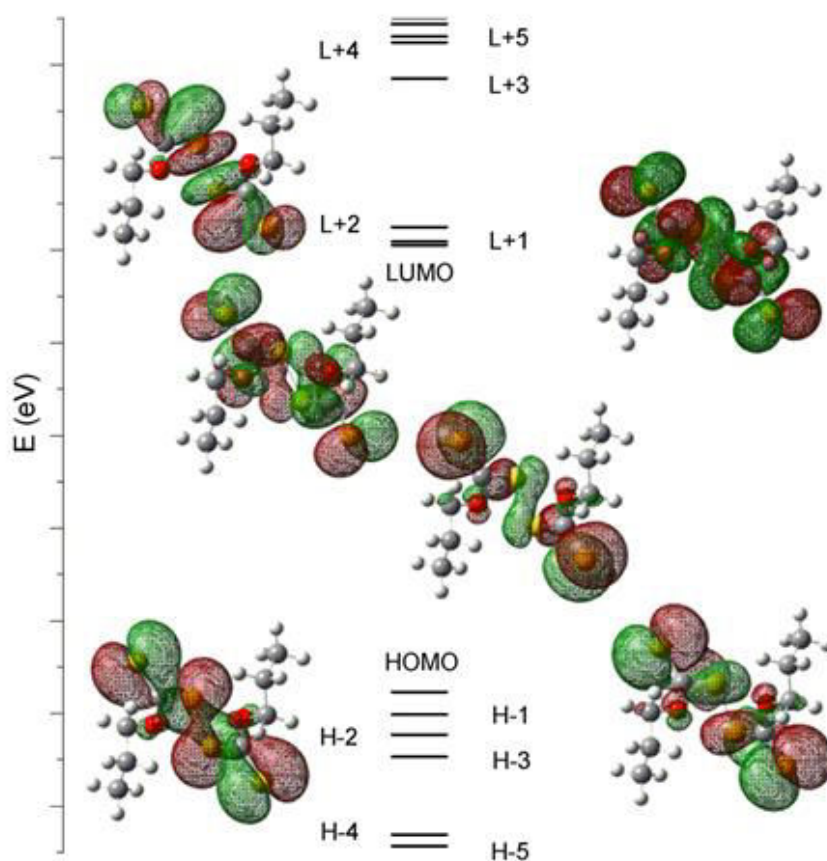


Figura 4.18. Representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más importantes de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$.

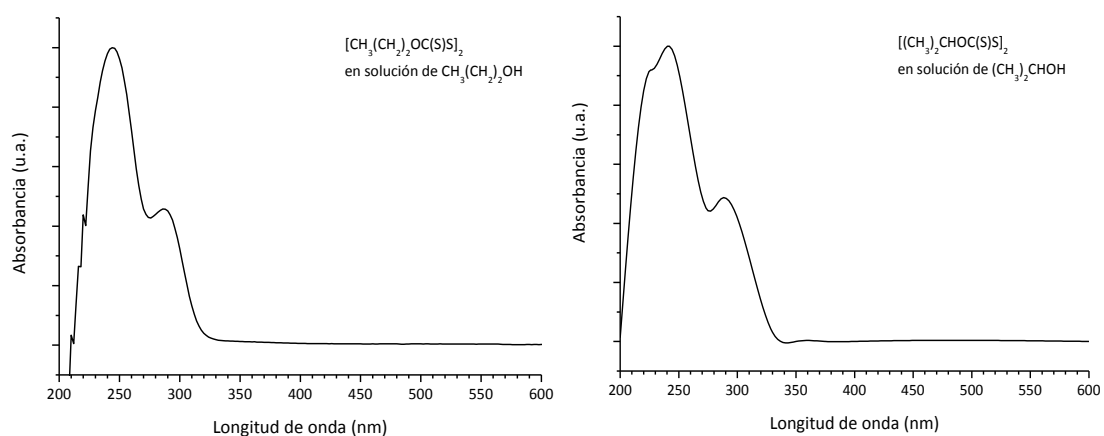


Figura 4.19. Comparación de los espectros electrónicos para 2 compuestos conteniendo el grupo $[\text{ROC}(\text{S})\text{S}]_2$, R= n-propilo, isopropilo.

4.1.7. Ensayos Biológicos

Los dixantógenos, $[ROC(S)S]_2$, tienen una gran importancia industrial, agrícola y medicinal. Varios estudios sobre las actividades biológicas de esta familia de compuestos han sugerido su potencial aplicación como agentes antitumorales o antivirales, entre otros. Por ejemplo, la capacidad del dixantógeno de etilo, $[CH_3CH_2OC(S)S]_2$, como inhibidor de la carcinogénesis fue propuesto por diferentes autores,^{28,29,30} y se informó su empleo en el tratamiento de infecciones dermatológicas.^{31,32,33} Algunos de ellos han sido utilizados como pesticidas, fungicidas y herbicidas.^{34,35} Estos compuestos tienen también importantes aplicaciones comerciales como reguladores de la polimerización en la fabricación de diversos cauchos sintéticos, resistente a la quema y el envejecimiento.^{36,37,38,39} También sirven como colectores en la flotación de minerales, principalmente de sulfuros,^{40,41} aunque son las sales, los xantatos ($ROC(S)S^+M$), las más usadas para este fin. Al tener tantas aplicaciones, los residuos de este tipo de compuestos en el ambiente pueden producir efectos adversos en organismos expuestos. Además, cómo se mencionó antes, existen reportes sobre las posibles aplicaciones farmacológicas de compuestos de la familia de los dixantógenos, en especial $[CH_3CH_2OC(S)S]_2$, aunque los mismos no son suficientes para completar el estudio de los posibles efectos biológicos ni la citotoxicidad de estos compuestos. Por lo expuesto anteriormente es que decidimos iniciar el estudio de las propiedades biológicas del dixantógeno de n-propilo, usando como modelo la línea celular de ovario de hámster chino (CHO-K1).

Se estudió el efecto de 3 concentraciones del $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$ cuyas valores fueron 14,50 $\mu\text{g/ml}$, 1,45 $\mu\text{g/ml}$ y 0,14 $\mu\text{g/ml}$ en dimetilsulfóxido 5 % v/v, basándonos en el reporte publicado por *Zenzen y colaboradores* en 2003,⁴² acerca de una mezcla comercial de $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S_n$, donde n toma valores entre 3 y 5. Se utilizaron dos controles negativos, agua y DMSO al 5% en agua. Los estudios morfológicos, de viabilidad y del índice mitótico (IM) fueron realizados por triplicado.

Morfología celular

La evaluación de la morfología celular se realizó por medio de la observación microscópica de los cultivos celulares control comparados con cultivos sometidos a los diferentes tratamientos. Las células fueron fijadas con una mezcla metanol:ácido acético glacial (3:1) y teñidas durante 10 min con Giemsa. En la **Figura 4.20** se muestran, a modo de ejemplo, algunas imágenes registradas con el microscopio Olympus BX40 utilizando el objetivo 100X, que cuenta con una cámara de alta resolución CCD-IRIS (SONY). Además, se indica la nomenclatura utilizada en esta sección para los diferentes tratamientos a los que se expusieron las células. Los controles negativos de agua y DMSO al 5% final, fueron identificados como C_1 y C_2 , respectivamente. De la misma forma, las diferentes concentraciones de dixantógeno de n-propilo se identificaron como D_1 , D_2 y D_3 , según la concentración final del compuesto en el tratamiento.

No se observaron diferencias significativas en la morfología de las células, en ninguno de los tratamientos ensayados. Igualmente, el $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$ no indujo daños estructurales en los cromosomas a las diversas concentraciones ensayadas, aunque se recomienda hacer más estudios como el ensayo de aberraciones cromosómicas para

confirmarlo. En la **Figura 4.20** se muestran fotografías de las células en diferentes fases de la mitosis después de cada tratamiento con las soluciones del dixantógeno.

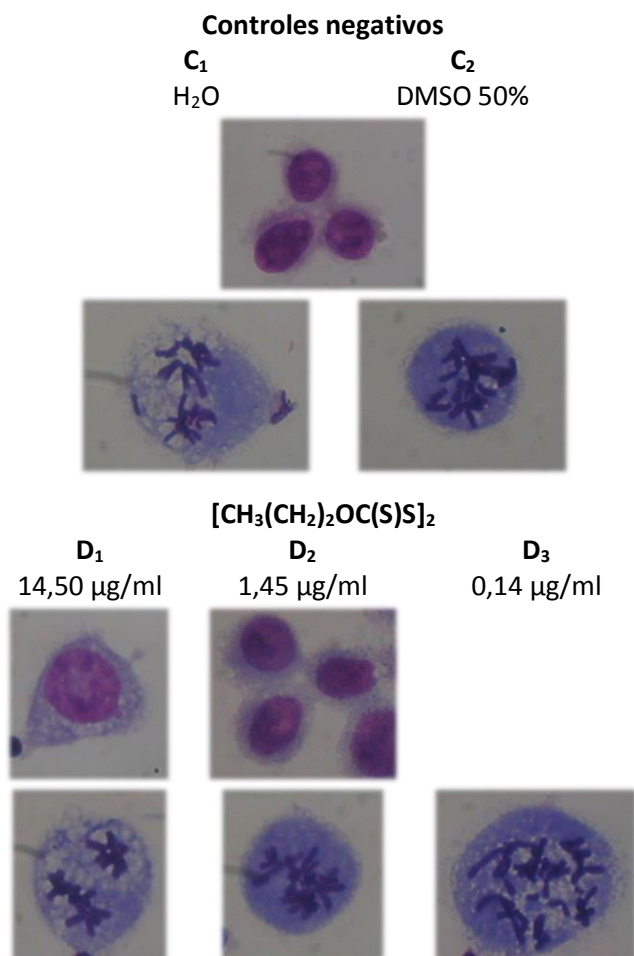


Figura 4.20. Fotos de células en diferentes fases de la división celular, registradas después de cada uno de los tratamientos con soluciones de $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$ empleados.

Ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán

Los ensayos de viabilidad son usados para medir la proporción de células viables después de un procedimiento potencialmente traumático, como factores químicos o físicos. Durante este trabajo de doctorado se llevó a cabo el ensayo de viabilidad por exclusión de azul tripán. Este colorante permite distinguir las células viables de las que no lo son. Estas últimas perdieron su permeabilidad selectiva y se tiñen de azul, mientras que las células viables permanecen incoloras. Los detalles sobre el protocolo utilizado se encuentran en la **Sección 1.10.3**, del **Capítulo 1**.

Se midió el porcentaje de viabilidad como:

$$\% \text{ viabilidad celular} : \frac{\text{células vivas}}{\text{células totales}} \times 100$$

Al analizar los resultados obtenidos para el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ a las diferentes concentraciones utilizadas, que se muestran en la **Tabla 4.10**, no se encontraron diferencias significativas en cuanto a la viabilidad celular, por lo que podemos afirmar que la presencia de este compuesto no afecta de forma apreciable a la viabilidad de las células CHO-K1, utilizadas en este trabajo.

Tabla 4.10. Porcentajes de viabilidad celular obtenidos para cada uno de los tratamientos con soluciones de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ ensayados

Controles negativos		$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$		
C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂ O	DMSO 5%	14,50 µg/ml	1,45 µg/ml	0,14 µg/ml
71	78	74	67	64

Índice Mitótico

El *índice mitótico* (IM) es la proporción de células en cualquier estado mitótico de una población celular. Este índice da una idea de la velocidad de división de un tejido y puede ser usado para evaluar la toxicidad inducida por químicos. Es una medida relativa y por tanto carece de unidades.

Posterior a la incubación de las células con $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ por 24 horas para permitir la ocurrencia de más de un ciclo de división celular y determinar el IM, las células de cada tratamiento fueron sometidas al protocolo descrito en el **Capítulo 1**, para la determinación del IM. Los detalles sobre el protocolo utilizado se encuentran en la **Sección 1.10.3**. El IM fue evaluado mediante el análisis de un total de 1000 células por punto experimental y expresado como la frecuencia de mitosis observadas por cada 100 células analizadas. Se realizaron tres repeticiones de cada punto experimental. Se emplearon objetivos de 40X y 100X de un microscopio Olympus BX40 para analizar los diferentes preparados. La fórmula utilizada para el cálculo fue:

$$\text{IM (\%)} = \frac{\text{Número total de células en mitosis} * 100}{\text{Número total de células}}$$

Los cambios en el IM fueron expresados como una relación (*r*) del promedio del IM obtenido para cada tratamiento (IMt) sobre la media del IM para los controles (IMc), $r = \text{IMt}/\text{IMc}$. Los resultados obtenidos (IM y *r*) se listan en la **Tabla 4.11**, para cada tratamiento en los 3 ensayos realizados.

Tabla 4.11. Valores obtenidos de índice mitótico (IM) y $r = IMt/IMc$ para cada uno de los tratamientos con soluciones de $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$ empleados

Tratamiento	Índice Mitótico (IM)				$r = IMt/IMc$
	I	II	III	media \pm s	
C ₁ H ₂ O	3,4	2,6	3,2	2,9 \pm 0,6	
C ₂ DMSO 0,5%	3,0	2,3	4,7	3,0 \pm 1,2	
D ₃ 0,14 μ gr/ml	6,3	5,5	7,5	6,5 \pm 0,9	2,2
D ₂ 1,45 μ gr/ml	3,7	4,9	4,9	4,9 \pm 0,6	1,7
D ₁ 14,50 μ gr/ml	3,9	3,5	4,6	4,1 \pm 0,6	1,4

S = desviación estándar

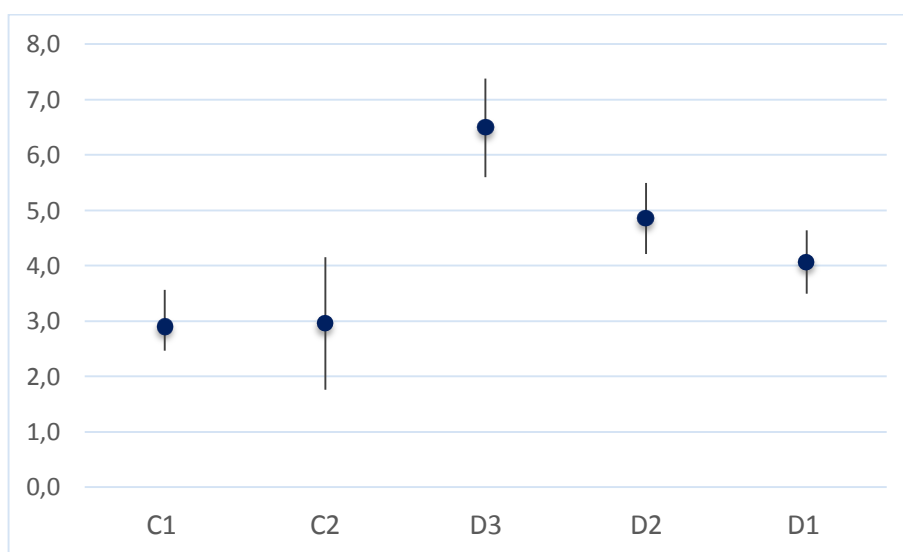


Figura 4.21. Comparación de los valores de IM (y su desviación estándar) obtenidos para cada tratamiento (controles negativos y diferentes concentraciones de $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$, D₁, D₂ y D₃).

En la **Figura 4.21** se presenta los datos de IM obtenidos para las tres diluciones de n-propildixantógeno (D₁, D₂ y D₃). Cuando las células CHO-K1 fueron expuestas durante 24 h a $[CH_3(CH_2)_2OC(S)S]_2$, se observó un aumento de la actividad mitótica comparada con los respectivos valores de los controles (**Tabla 4.11** y **Figura 4.21**). A las concentraciones ensayadas no se evidenció valores de IM menores a los encontrados para los controles. Estas modificaciones sobre el IM indican que el producto tiene efecto sobre la proliferación celular, por lo menos sobre la línea celular utilizada (CHO-K1).

4.2. $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$

Análisis de la estructura cristalina

El dixantógeno de isopropilo, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$, es un sólido cristalino de color blanco. En el trabajo doctoral de la Dra. Yeny Tobón Correa⁷ se obtuvieron los cristales para el análisis de difracción de Rayos X por recristalización con isopropanol a $\sim 45^\circ\text{C}$.

Un cristal apropiado de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ de aproximadamente 0,2 mm de diámetro se midió en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 a 296 K (radiación monocromática α CuK \grafito, $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) con el programa EXPRESS⁴³ y fueron reducidos con XCAD4⁴⁴. Los datos se corrigieron por absorción con PLATON⁴⁵. La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa SHELXS⁴⁶ y luego fue completada mediante métodos de Transformada de Fourier con sus átomos (excepto los átomos de hidrógeno) refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL⁴⁷. Los átomos de hidrógeno se posicionaron estéreoquímicamente y se refinaron acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados por enlaces covalentes. Para obtener información completa de datos y el refinamiento cristalográfico, ver referencia número 7.

El $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ con $a = 9,735(1)$, $b = 12,588(3)$, $c = 12,131(2) \text{ \AA}$, $\beta = 112,65(1)^\circ$, y con cuatro moléculas por celda unidad ($Z=4$). Sólo se observa la conformación *syn-anti-gauche-anti-syn*. La molécula consiste en dos grupos $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}-$ equivalentes unidos por un único enlace S–S [$d_{\text{S-S}}=2,042(16) \text{ \AA}$], comparable con la distancia de enlace simple S–S. El ángulo C–S–S–C diedro es $85,0(2,0)^\circ$. Las mayores desviaciones de los parámetros geométricos observadas en las predicciones de los cálculos teóricos con respecto a los datos experimentales se originan en los ángulos diedros, $\tau_{\text{C}(16)-\text{O}(18)-\text{C}(19)-\text{C}(21)}$ y $\tau_{\text{C}(16)-\text{O}(18)-\text{C}(19)-\text{C}(25)}$, donde se observa una desviación de más de 20 grados en cada ángulo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en los cálculos teóricos, las moléculas se simulan en estado libre. Las **Figuras 4.22 a 4.24** ilustran la estructura cristalina y el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina.

Si se compara con el derivado de etilo, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$,⁴⁸ la distancia S–S del compuesto en estudio es menor, siendo $2,0424(16)$ y $2,054(4) \text{ \AA}$ para los dixantógenos de isopropilo y etilo, respectivamente. El ángulo diedro disulfuro también es más chico en el derivado de isopropilo, $85,0(2,0)^\circ$ que en el compuesto etílico, $107,2(1,0)^\circ$.

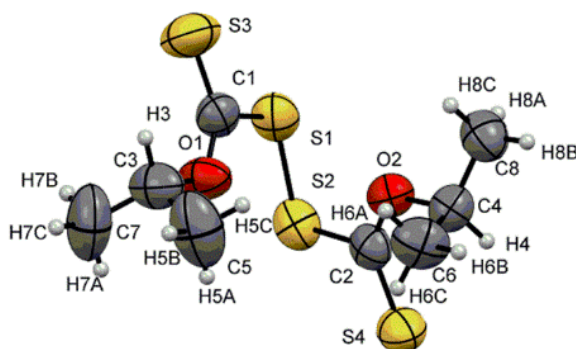


Figura 4.22. Estructura de Rayos X ORTEP y esquema de notación numérica para $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$.

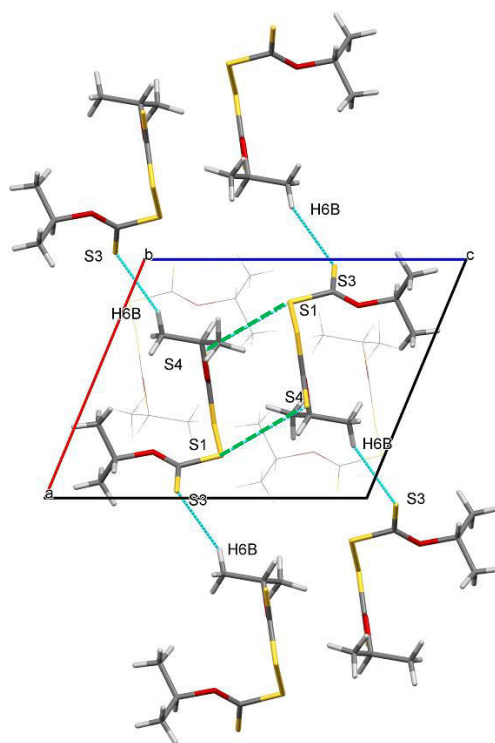


Figura 4.23. Empaquetamiento cristalino (*packing*) de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ obtenido por cristalografía de Rayos X.

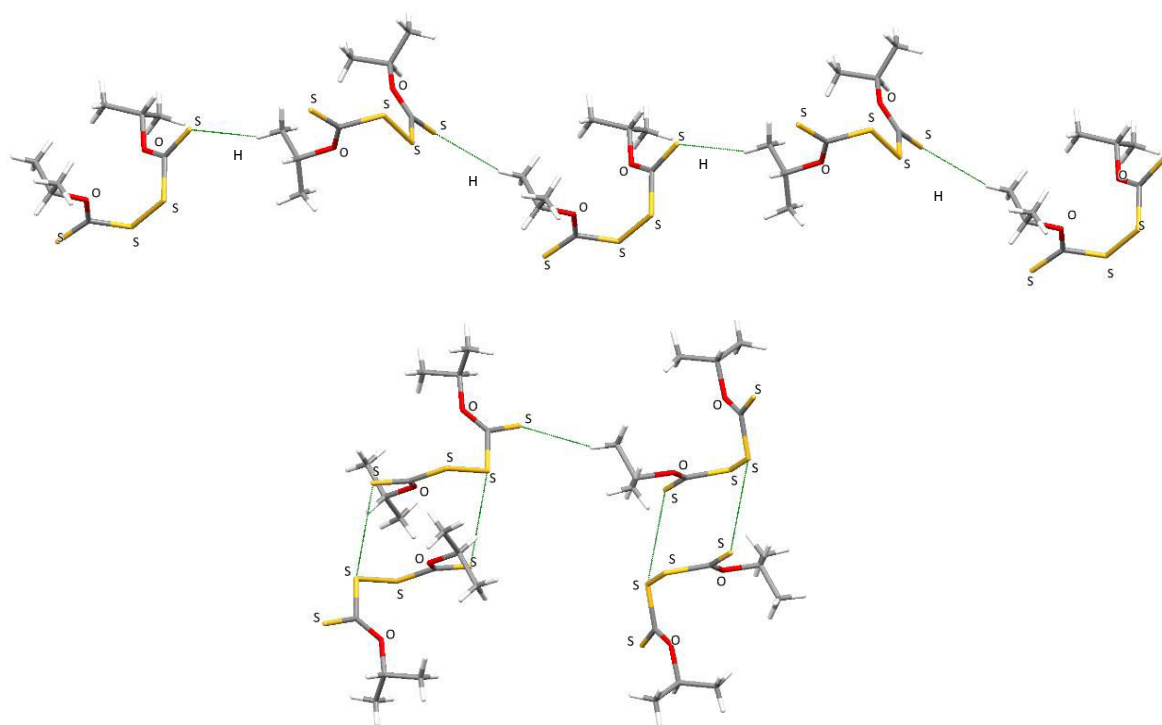


Figura 4.24. Detalle de las interacciones $-\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}$ y los contactos de $\text{S}-\text{S}$ presentes en el empaquetamiento cristalino (*packing*) de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$.

El empaquetamiento cristalino de las moléculas, que se muestra en las **Figuras 4.23** y **4.24**, consiste en cadenas en zig-zag de moléculas unidas por interacciones $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}$ con una distancia de 2,946 Å, 0,05 Å menor que la suma de los radios de van der Waals.⁴⁹ Cada molécula de disulfuro interactúa a través de un átomo de azufre de uno de los grupos tiocarbónicos con un hidrógeno de un grupo metilo de otra molécula, y también a través de uno de los átomo de hidrógeno terminal con un S de una tercera molécula, formando cadenas infinitas en zig-zag (esquematisado con las líneas de color azul en la **Figura 4.23**). Existe un segundo tipo de interacción: contactos de azufre–azufre que contienen un par de moléculas enantioméricas a una distancia de 3,719 Å (esquematisado en color verde).

Para poder comprender mejor la naturaleza de las interacciones intermoleculares presentes en el cristal resulta de gran utilidad el empleo de los orbitales naturales de enlace (NBO).^{50,51} Para ayudar en la interpretación de las interacciones presentes en el cristal, en este trabajo se calcularon la transferencia de carga y las interacciones electrostáticas mediante un análisis NBO utilizando el programa Gaussian'03, con la aproximación B3LYP/6-31+G*, empleando dos condiciones diferentes. En el primer caso se realizó el cálculo tomando 12 moléculas del disulfuro (4 celdas unidad), mientras que en el segundo se tuvieron en cuenta un número menor de moléculas del dixantógeno, donde se mantenían las interacciones intermoleculares a estudiar. La **Tabla 4.12** presenta algunas interacciones orbitales significativas donador-aceptor para los contactos $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{S}\cdots\text{S}-\text{C}$ y sus energías de estabilización calculadas con la teoría de perturbación de segundo orden (ΔE_2), la diferencia de energía entre los orbitales que interactúan, $E(j)-E(i)$, y el valor de la integral de Fock, $F(i,j)$. La **Figura 4.25** muestra las interacciones orbitales más importantes.

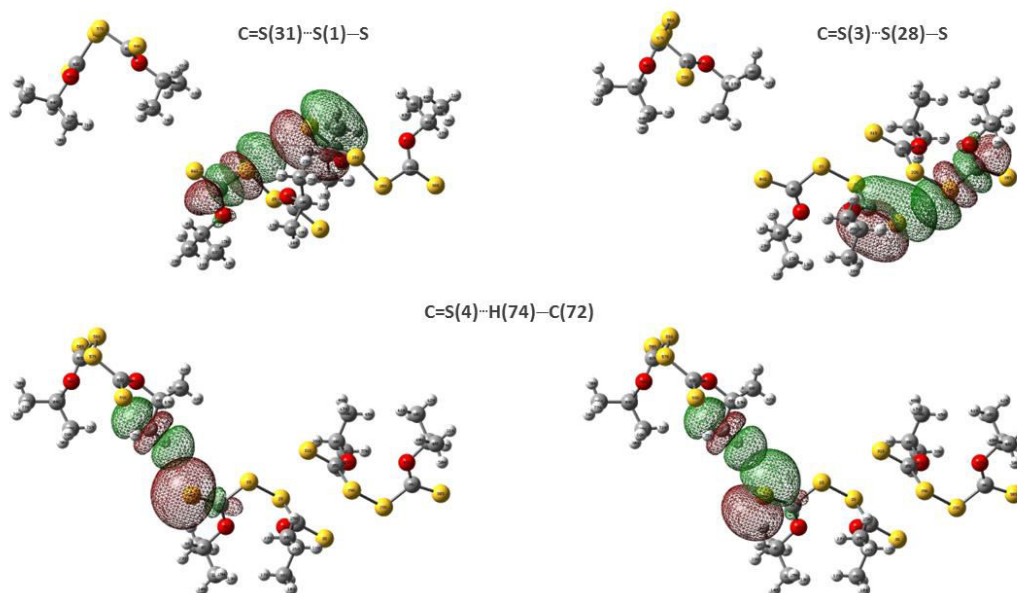


Figura 4.25. Esquemas de las interacciones NBO con mayor contribución en el empaquetamiento cristalino de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$, calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Tabla 4.12. Interacciones orbital donor-aceptor para los contactos C=S...H-C y C=S...S-C de $[(CH_3)_2CHOC(S)S]_2$ y sus energías de estabilización calculadas con la teoría de perturbación de segundo orden (ΔE_2), la diferencia de energía entre los orbitales que interactúan, $E(j)-E(i)$, y el valor de la integral de Fock, $F(i,j)$, en unidades atómicas (u.a.), calculados con la aproximación B3LY/6-31+G*

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E(2) kcal.mol ⁻¹	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
C=S(31)...S(1)-C				
desde la unidad 1 a la unidad 2				
LP _x S(1)	π* S(31)-C(35)	0,10	0,66	0,008
LP _y S(1)	π* S(31)-C(35)	0,11	0,26	0,005
desde la unidad 2 a la unidad 1				
π S(31)=C(35)	σ* S(1)-C(6)	0,24	0,57	0,011
LPS(31)	σ* S(1)-C(6)	0,10	0,37	0,006
C=S(3)...S(28)-C				
desde la unidad 1 a la unidad 2				
π S(3)=C(7)	σ* S(28)-C(34)	0,23	0,58	0,010
LPS(3)	σ* S(28)-C(34)	0,10	0,38	0,006
desde la unidad 2 a la unidad 1				
LP S(28)	π* S(3)=C(7)	0,11	0,67	0,008
LP S(28)	π* S(3)=C(7)	0,11	0,26	0,005
C=S(4)...H(74)-C(72)				
desde la unidad 1 a la unidad 3				
LP _x S(4)	σ* C(72)-H(74)	0,65	1,42	0,027
LP _y S(4)	σ* C(72)-H(74)	0,94	0,90	0,027
σ C(6)-S(4)	σ* C(72)-H(74)	0,08	1,03	0,008
π C(6)=S(4)	RY* H(74)	0,13	1,55	0,013
LP _z S(4)	RY* H(74)	0,08	1,53	0,010
desde la unidad 3 a la unidad 1				
σ C(72)-H(74)	π* C(6)=S(4)	0,10	0,81	0,008

4.3. Conclusiones

Se preparó y purificó exitosamente el dixantógeno de n-propilo, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, comprobándose la pureza del mismo mediante técnicas como cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas, y espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Además se estudiaron los mecanismos de fragmentación, lo que posibilitó la asignación de los iones más abundantes presentes el espectro de masas.

Se estudiaron las propiedades conformacionales de este compuesto, usando métodos teóricos y técnicas espectroscópicas. La conformación más estable de moléculas que contienen el grupo $\text{R}^1\text{OC}(\text{S})\text{S}-$ es aquella cuyos ángulos diedros se encuentran en posición *syn-anti* (*syn* con respecto al enlace simple C–O y *anti* con respecto al enlace C–S). Además, el enlace simple S–S adopta una conformación *gauche*. Teniendo en cuenta lo anterior, se encontraron once confórmeros correspondientes a mínimos de energía para el dixantógeno de n-propilo, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, ya que además de los ángulos de torsión alrededor de cada uno de los enlaces simples C–O y C–S, se necesitan los valores de otros dos ángulos de torsión relacionados con los grupos propilo, es decir, $\tau_{(\text{CCOC})}$ y $\tau_{(\text{CCCO})}$, para describir las propiedades conformacionales de la molécula.

Un análisis detallado de los espectros IR y Raman, con la ayuda de los cálculos DFT, también es consistente con el estudio conformacional. Mientras que los espectros de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ fueron completamente explicados en términos de un confórmero, para la asignación de todas las bandas observadas en los espectros IR y Raman de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ fue necesario tener en cuenta la contribución de los tres confórmeros más estables. Los espectros UV-visible de ambas moléculas son muy similares, e independientes de la conformación para el derivado de n-propilo, debido al hecho de que las transiciones electrónicas están, en su mayoría, relacionadas con el grupo $-\text{OC}(\text{S})\text{S}-$.

La diferencia más notable entre las dos moléculas estudiadas es su estado de agregación a temperatura ambiente. Mientras que el $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ es sólido, el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ es un líquido viscoso, con una diferencia de punto de fusión superior a 30 °C. Una posible explicación para este comportamiento podría ser la flexibilidad conformacional del derivado n-propilo. Para el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ se esperan tres confórmeros diferentes con diferencias muy bajas de energía, de acuerdo con la orientación adoptada por los grupos $-\text{CH}_3$ terminales, y sólo un confórmero para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$, lo que está de acuerdo con la estructura determinada por difracción de Rayos X. Otros factores pueden contribuir a las diferencias en el punto de fusión, como por ejemplo, la capacidad de disposición de las moléculas, de acuerdo a su forma y potencial electrostático.^{52,53} Sin embargo, este no parece ser la razón de la diferencia observada, ya que los potenciales electrostáticos calculados y formas moleculares no presentan diferencias significativas en ambos compuestos.

Finalmente, el estudio sobre las posibles propiedades biológicas de uno de estos disulfuros, demuestra claramente que el $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ por sí mismo, podría ejercer citotoxicidad en células de mamífero en cultivo, por lo menos en células CHO-K1, utilizadas durante este trabajo de Tesis. Se requieren más estudios para analizar si estos efectos se dan sólo en células CHO-K1 o pueden ser observados también en otros tipos de células tanto in vivo como in vitro. Además, como perspectiva, se plantean ensayos

en otros tipos celulares, incluyendo líneas celulares normales (no proveniente de células tumorales), para completar el estudio de este tipo de compuestos.

4.4. Bibliografía

- 1 G. S. Whitby, H. Greenberg, *Trans. R. Soc. Can.*, 1929, 23, 21.
- 2 R. Felumb, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, 890.
- 3 L. Jamir, R. Yella, B. K. Patel, *J. Sulfur Chem.*, 2009, 30, 128.
- 4 A. Cambron, G. S Whitby, *Can. J. Res.*, 1930, 2:(2), 144.
- 5 M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Anal. Chim. Acta*, 1987, 193, 41.
- 6 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1633.
- 7 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 95.
- 8 V. F. Plyusnin, Y. V. Ivanov, V. P. Grivin, D.Y. Vorobjev, S. V. Larionov, A. M. Maksimov, V. E. Platonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 325, 153.
- 9 G. N. Andreev, A. Barzev, *J. Mol. Struct.*, 2003, 661-662, 325.
- 10 L. Shi, T. M. Chapman, E. J. Beckman, *Macromolecules*, 2003, 36, 2563.
- 11 R. Woods, G.A. Hope, *Colloids Surf., A*, 1998, 137, 319.
- 12 F. P. Hao, E. Silvester, G. David Senior, *Anal. Chem.*, 2000, 72, 20.
- 13 W. G. Weber, J. B. McLeary, R. D. Sanderson, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 4771.
- 14 A.C. Larsson, S. Oberg, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 1396.
- 15 Y. A. Tobón, R. M. Romano, E. Hey-Hawkins, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, 22, 815.
- 16 Y. A Tobón, E. E. Castellano, O. E. Piro, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *J. Mol. Struct.*, 2009, 930, 43.
- 17 A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.*, 2001, 112, 297.
- 18 Y. A. Tobón Correa, *Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas*. Tesis Doctoral, Universidad de La Plata, Bs. As., Argentina, 2008.
- 19 M. L. Larsson, A. Olmgren, W. Forsling, *Langmuir*, 2000, 16, 8129.
- 20 K. R. Bhaskar, *Indian J. Chem*, 1967, 5, 416.
- 21 L. C. Juncal, Y. A. Tobón, O. E. Piro, C. O. Della Védova, R. M. Romano, *New J. Chem.*, 2014, 38, 3708.
- 22 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *The Analyst*, 1961, 86, 98.
- 23 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 2590.
- 24 A. Pomianowski, J. Leja, *Can. J. Chem.*, 1963, 41, 2219.
- 25 M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel, *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, 5, 1113.
- 26 M. H. Jones, J. T. Woodcock, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 588.
- 27 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. (2004).
- 28 A. M. Benson, P. B. Barretto, *Cancer Res.*, 1985, 45, 4219.
- 29 L. W. Wattenberg, *Cancer Res.*, 1978, 26, 197.
- 30 A. M. Benson, M. J. Hunkeler and J. L. York, *Biochem. J.*, 1989, 261, 1023.
- 31 H. Haxthausen, *Acta Derm-Venereol.*, 1942, 22, 346.
- 32 A. Björnberg, B. Friis, *Int. J. Dermatol.*, 1978, 17, 69.
- 33 R. Felumb, B. Heilsen, *Acta Derm-Venereol.*, 1952, 32, S29, 95.
- 34 G. Losse, E. Wottgen, *J. Prakt. Chem.*, 1961, 13, 260.
- 35 B. C. Verma, J. Butail, R. K. Sood, *Analyst*, 1982, 107, 691.
- 36 F. Sauterey, P. Branlard, P. Pouillet, Patent No. US 5357010 A 19941018. Application: US 1993-22836 19930225.
- 37 S. Z. Zard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 672.
- 38 F. Bertrand, V. Pevere, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Org. Lett.* 2001, 3, 1069.
- 39 G. Yuankai, H. Junpo, L. Changxi, Z. Changming, S. Shijie, Y. Yuliang, *Macromolecules*, 2010, 43, 4500.
- 40 P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, *Int. J. Miner. Process.*, 1987, 21, 105.
- 41 V. E. Vigdergauz, S. A. Kondrat'ev, *J. Mining Science*, 2009, 45, 4, 399.
- 42 V. Zenzen, T. M. Ali, M. Kuproth, H. Zankl, C. Janzowski, G. Eisenbrand, *Mutat. Res.*, 2003, 535, 161.

- 43 CAD4 Express Software. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- 44 K. Harms, S. Wocadlo, XCAD4-CAD4 Data Reduction, University of Marburg, Marburg, Germany, 1995.
- 45 PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek, 1998.
- 46 G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 47 G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 48 Y. Watanabe, *Acta Cryst.*, 1971, B27, 644.
- 49 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441.
- 50 F. Weinhold, C. R. Landis, in *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press., 2005.
- 51 F. Weinhold, C. R. Landis, *Getting Started in Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, 2012 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- 52 V. R. Thalladi, R. Boese, *New J. Chem.*, 2000, 24, 579.
- 53 M. Podsiadło, A. Olejniczak, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 4759.

Parte 2

Complejos de Ni(II): $[Ni(ROC(S)S)_2]$ y $[Ni(ROC(S)S)_2(N-donor)_x]$

En esta parte del Trabajo Doctoral se estudiaron los complejos metálicos de níquel (II) utilizando xantatos como ligando. El uso de los xantatos como ligandos presenta algunas ventajas como por ejemplo su síntesis accesible, la disponibilidad de una gran variedad de precursores de alcohol, y la estabilidad relativa de la mayoría de los xantatos, que permite su preparación al aire.

En el primer reporte encontrado sobre complejos de xantatos y níquel,¹ *Campbell* explica la utilización del xantato de etilo para la cuantificación de níquel. En 1969, *M. Nanjo* y *T. Yamasaki* publicaron el primer estudio sobre la cinética de descomposición de complejos en solución con la fórmula $[M(CH_3CH_2OC(S)S)_2]$, donde M corresponde a un metal de transición, como cadmio, plomo y zinc, mediante espectroscopia UV-visible.² Unos años más tarde, se estudió la descomposición de complejos de níquel, y xantatos con diferentes restos alquílicos, entre los que se encontraban CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_2-$, $(CH_3)_2CH-$, $CH_3(CH_2)_3-$, $(CH_3)_2CHCH_2-$, $(CH_3)_3CH-$, $CH_3(CH_2)_4-$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$, $CH_3(CH_2)_5-$, $(CH_2)_5CH-$.^{3,4,5,6} Se encontró que todos los complejos subliman a baja presión ($<10^{-2}$ mm Hg), siendo los más volátiles, los complejos con $R = CH_3(CH_2)_2-$, $(CH_3)_2CH-$, $CH_3(CH_2)_3-$, $(CH_3)_2CHCH_2-$. Además, se pudo ver que:

- A medida que aumenta el largo de la cadena del resto alquílico, aumenta la temperatura inicial de descomposición (aunque es el derivado de n-propilo el complejo más estable) y disminuye la velocidad de descomposición.
- A medida que aumenta el número de ramificaciones, aumenta la velocidad de descomposición.

Las temperaturas de inicio de la descomposición de complejos con la fórmula $[Ni(ROC(S)S)_2]$ se encontraron entre 140 y 180 °C, y los productos finales, formados a una temperatura mayor a 750 °C, en todos los casos fueron NiS y NiO, liberando CS_2 y OCS, entre otros productos volátiles. Los complejos más estables fueron aquellos donde el grupo alquílico eran $(CH_3)_2CHCH_2-$, $(CH_2)_5CH-$.

Los factores que influyen en la estabilidad de los complejos son:

- a) El efecto inductivo electrónico del grupo alquílico.
- b) El efecto estérico causado por la presencia de grupos alquílicos de gran tamaño

El grupo alquílico tiene un efecto inductivo que aumenta la proporción de la forma canónica con una densidad de carga positiva sobre el átomo de oxígeno, dando al enlace O-C(S) un cierto carácter de doble enlace, y, por lo tanto, estabilizando el grupo xantato. A mayor longitud de la cadena alquílica mayor efecto donador de electrones. Además, un aumento en el número de ramificaciones en el grupo alquílico del xantato aumenta la donación de electrones por ese grupo. La secuencia de la capacidad donadora de electrones sigue el orden: $(CH_3)_2CHCH_2- > CH_3(CH_2)_3- > CH_3(CH_2)_2- > CH_3CH_2- > CH_3-$. Para restos alquílicos ramificados, el efecto estérico se opone a la formación de los complejos.

Propiedades biológicas

En esta sección se presenta una revisión bibliográfica de algunas propiedades biológicas que se han atribuido a diferentes exponentes de complejos con fórmula general $[M(ROC(S)S)_x]$, donde M corresponde a un metal de transición y R a un resto alquílico o arílico. Los xantatos y sus complejos metálicos no han sido evaluados para actividad biológica en la misma extensión que los ditiocarbamatos.

Actividad Antiartrítica

El trabajo de *Whitehouse y colaboradores*⁷ resume sus hallazgos acerca de la relación entre la estructura química de los grupos P-Au-S, y la actividad antiartrítica en un modelo animal de artritis sensible a fármacos o compuestos conteniendo oro. Estos autores sintetizaron complejos conteniendo oro, derivados de bases nitrogenadas, compuestos con fósforo en su estructura y xantatos (S_2COR). El screening para actividad antiartrítica fue realizado examinando la respuesta a los complejos de oro en una línea de ratas hembras. Se evidenció una reducción de la inflamación en los animales tratados con complejos de oro.

Actividad antitumoral

Los complejos de metales de transición han demostrado poseer una actividad antitumoral significativa. Entre los más notables se encuentran aquellos que contienen platino, aunque también son prometedores los complejos con Ru (II), Rh (II), Rh (III) y Au (I). Los complejos con oro tiene una larga historia en medicina y en la actualidad se utilizan para el tratamiento de la artritis reumatoidea.

En el 2004, *Dick de Vos y colaboradores*,⁸ estudiaron los perfiles de citotoxicidad de una serie de complejos oro con ligandos ditiocarbamato o xantato. Estos complejos fueron sintetizados y caracterizados espectroscópicamente. Los complejos, junto con una serie de agentes anticancerígenos fueron testeados contra un panel de siete líneas celulares cancerígenas de humanos. De los complejos de xantatos estudiados, con la fórmula general $Ph_3PAu(ROC(S)S)$, aquellos con el grupo alquílico $R = -(CH_2)_3CH_3$ y $-CH_2CH_2OCH_3$ mostraron potencia comparable entre ambos y fueron menos citotóxicos que el complejo de isopropilxantato. En general, los xantatos son menos citotóxicos que sus análogos ditiocarbamatos. Estos compuestos son más activos que *cisplatin* en todas las líneas celulares analizadas, pero no tan potente como *taxol* (*cisplatin*, *cis*-diaminodicloroplatino (II) y *taxol* son dos fármacos que se utilizan actualmente para tratar el cáncer).

Gûzel y Salman, en el año 2006,⁹ sintetizaron, caracterizaron y estudiaron la actividad antitumoral y antimicobacterial de diecisiete compuestos ditiocarbamato y ditiocarbonato (xantatos), que poseían diferentes grupos alquilo o cicloalquilo. También en el año 2006, *Friebolin y colaboradores*,¹⁰ sintetizaron y estudiaron la relación entre estructura y actividad de diferentes complejos de xantatos con platino. Se sintetizaron 20 diferentes complejos bis-O-alkilditiocarbonato de platino (II), derivados de *thioplatin* (bis-O-etilditiocarbonato-platino (II)), y se ensayó su actividad citotóxica contra un panel de 6 líneas celulares tumorales de humanos. Todos los xantatos de

platino fueron insolubles en agua y fueron colectados como un precipitado. Estos investigadores también verificaron las estructuras de los complejos por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{195}Pt , espectroscopia IR y UV, y también por espectrometría de masas. Algunas fueron confirmadas por análisis por Rayos X. Se identificaron derivados con actividad hasta 7 veces mayor comparada con *thioplatin* (bis-O-etilxantato de platino(II)) y hasta 25 veces mayor que la actividad de *cisplatin*. Se encontró que complejos bis(O-alquilditiocarbonato) platino (II) con cadenas n-alquil cortas, como por ejemplo metil, etil, propil, y butil, fueron superiores a compuestos con cadenas n-alquil largas, como hexil, octil y decil. Complejos derivados de xantatos secundarios (derivados de alcoholes secundarios) mostraron poseer una actividad significativamente superior que aquellos derivados de xantatos primarios con el mismo número de átomos de carbono.

Teniendo en cuenta todo lo reportado anteriormente sobre complejos de metales de transición y xantatos como ligandos, y prestando especial atención en lo que respecta a sus propiedades biológicas, se propuso estudiar estos sistemas. El objetivo inicial de la segunda parte de esta Tesis fue estudiar la formación de complejos con diferentes metales de transición. Para esto se realizaron varios ensayos con metales de transición como níquel, cobre, manganeso y aluminio. Debido al tiempo que lleva el estudio completo de complejos de metales de transición nuevos, decidí enfocarme en los complejos de níquel (II), utilizando diferentes ligandos de la familia de los xantatos y ligandos donores de nitrógeno, ya que las pruebas iniciales con este metal fueron satisfactorias. Además, los complejos de metales de transición con diferentes xantatos como ligando son interesantes debido a sus propiedades de flotación y extracción de metales¹¹ y sus actividades biológicas. Se ha reportado el uso de complejos con la fórmula $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y algunos aductos con ligandos donores de nitrógeno, en la preparación de nanopartículas y films delgados de sulfuros de níquel, utilizado por sus aplicaciones semiconductoras, en catálisis heterogénea y celdas fotogalvánicas.^{12,13,14}

Actualmente, en nuestro grupo de Trabajo, la Lic. Eugenia Orosco Condorí está llevando a cabo su trabajo de Tesis Doctoral centrado en el estudio de complejos xantato-manganeso (II) y la posibilidad de utilizarlos como contrastantes en estudios de Resonancia Magnética Nuclear.

Los xantatos tienen la capacidad de actuar como ligandos monodentados, bidentados simétricos, asimétricos o puentes.^{15,16} Los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ (**Figura 1, A**) son especies diamagnéticas con el níquel (d^8) de bajo spin, con geometría cuadrado plana,¹⁷ que pueden aumentar su número de coordinación por interacciones con bases de Lewis. El primer reporte sobre el estudio de complejos con bases nitrogenadas data del año 1954.¹⁸ En este caso, además de los dos nitrógenos que aportan los ligandos nitrogenados, la esfera de coordinación ($n = 6$) se completa con ligandos bidentados que contienen átomos de S que pueden coordinar en forma *trans*- (**Figura 1, B**) o *cis*- (**Figura 1, C**), **Figura 1**.

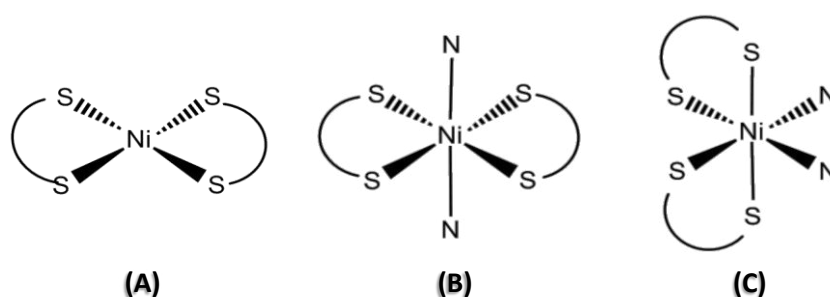


Figura 1. Diferentes geometrías posibles para complejos con la fórmula general $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ (A) y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$ (*trans*-B, *cis*-C).

Existen varios reportes de complejos que poseen la fórmula general $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$.^{19,20,21} El aumento en el número de coordinación con respecto a los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ por interacción con una base de Lewis puede deberse a asociaciones intermoleculares o por formaciones de aductos con el solvente o los ligandos disponibles. La habilidad de estos complejos de formar aductos también está reflejada en la tendencia de estos complejos a polimerizar en solventes o en estado sólido, donde la mejor base de Lewis disponible es otra unidad del complejo. Los xantatos muestran una mayor tendencia a formar aductos y aumentar así el número de coordinación alrededor del níquel, que aquellos complejos con otros ligandos 1,1-ditiolato (por ejemplo, ditiocarbamatos).

En uno de los primeros reportes hallados en la literatura sobre aductos con ligandos donores de nitrógeno puede verse que este tipo de complejos son paramagnéticos y exhiben momentos típicos de geometrías octaédricas u octaédricas distorsionadas.²²

Complejos donde el ligando donador de nitrógeno es piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, *py*), bipyridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, *bipy*) o fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, *phen*), cuyas estructuras se muestran en la **Figura 2**, han sido estudiados en la literatura con el objetivo de analizar la estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y los aductos formados con estas bases.^{23,24} Los aductos con ligandos como *bipy* o *phen* solo pueden tener geometría *cis*- octaédrica, debido a la naturaleza de estos ligandos. Pero un estudio completo sobre sus propiedades vibracionales y electrónicas no ha sido reportado aún.

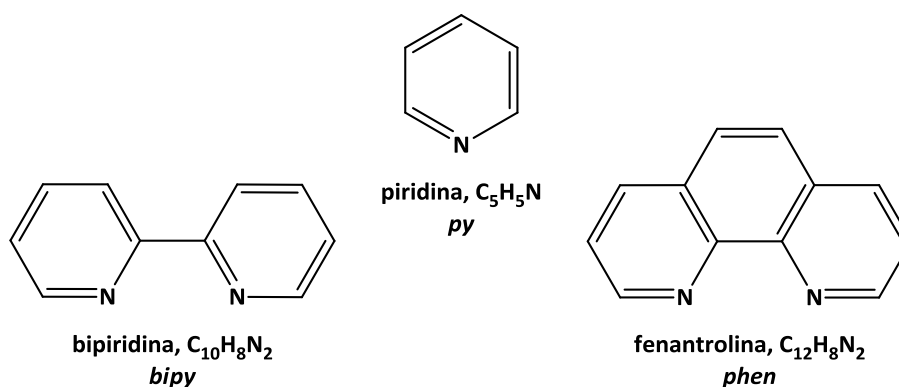


Figura 2. Ligandos donores de nitrógeno utilizados en este Trabajo.

El estudio de los complejos de níquel (II) se dividió en tres capítulos, en el **Capítulo 5** se estudiaron complejos con la fórmula $[Ni(ROC(S)S)_2]$ con $R = CH_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$, $CH_3(CH_2)_2-$. Se llevó a cabo el estudio completo de los derivados de n-propilo y trifluoroetilo, mientras que el resto fue preparado, purificado y analizado por espectroscopia infrarroja.

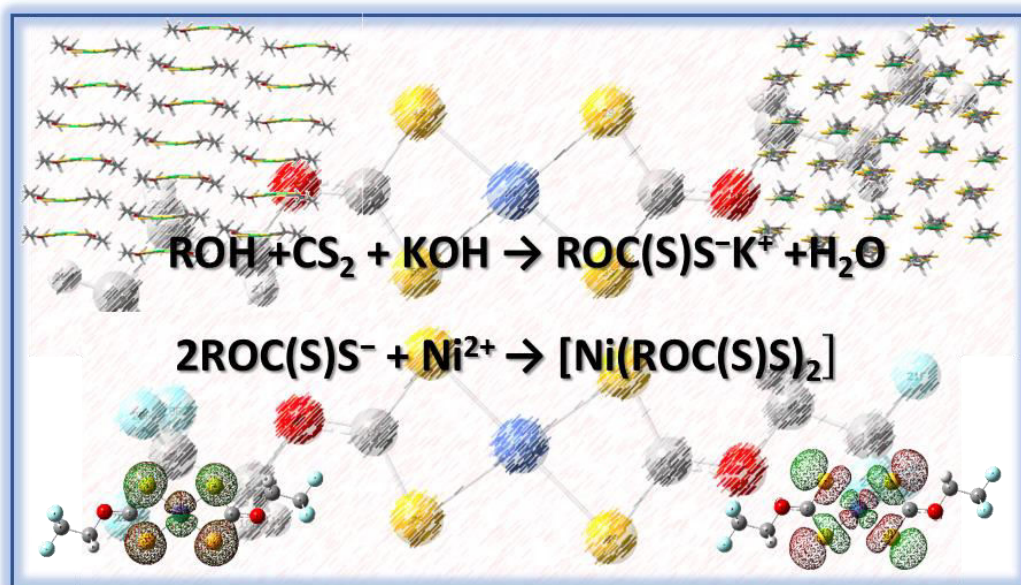
En el **Capítulo 6** se estudiaron los complejos con la fórmula general $[Ni(ROC(S)S)_2N\text{-donor}]$ con $R = CH_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$, $CH_3(CH_2)_2-$ y los ligandos donores de nitrógeno utilizados fueron *py*, *bipy* y *phen*. Los compuestos derivados de los xantatos de n-propilo y trifluoroetilo fueron estudiados con más detalle. Y al igual que en el capítulo anterior, los complejos derivados de metil, etil e isopropil xantato, con *py* como donador de nitrógeno, fueron preparados, purificados y analizados por espectroscopia infrarroja.

En el **Capítulo 7**, se estudió la estructura electrónica de todos los complejos de níquel (II) y los ligandos xantatos (sales de potasio, $ROC(S)SK$) correspondientes, preparados en este Trabajo de Tesis Doctoral. Se utilizaron técnicas de luz sincrotrón, tales como espectroscopia fotoelectrónica y absorción de Rayos X, detalladas en el **Capítulo 1**.

Bibliografía

- 1 E. D. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1900, 22(5), 307.
- 2 M. Nanjo, T. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, 42, 972.
- 3 C. G. Sceney, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1973, 6, 111.
- 4 K. J. Cavell, C. G. Sceney, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1973, 5, 319.
- 5 K. J. Cavell, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1974, 8, 447.
- 6 A. J. Vreugdenhil, S. H. R. Brienne, I. S. Butler, J. A. Finch, R. D. Markwell, *Spectrochim. Acta A*, 1997, 53, 2139.
- 7 M. W. Whitehouse, P. D. Cookson, G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Met.-Based Drugs*, 1998, 5, 4, 245.
- 8 D. de Vos, S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2004, 2, 1–2, 141.
- 9 Ö. Güzel, A. Salman, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 23, 7804.
- 10 W. Friebohn, G. Schilling, M. Zöller, E. Amtmann, *J. Med. Chem.*, 2004, 47, 9, 2256.
- 11 E. M. Donaldson, *Talanta*, 1976, 23, 417.
- 12 N. Alam, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, M. Zeller, M. Mazhar, K. C. Molloy, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6157.
- 13 P. L. Musetha, N. Revaprasadu, M. A. Malik, P. O'Brien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005, 879E, Z7.4.1.
- 14 T. Lutz, A. MacLachlan, A. Sudlow, J. Nelson, M. S. Hill, K. C. Molloy, S. A. Haque, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 16192.
- 15 I. Haiduc, R. Micu-Semeniuc, R. F. Semeniuc, M. Campian, A. Fischer, F. T. Edelmann, *Rev. Rom. Chem.*, 2004, 49, 3-4, 177.
- 16 E. R. T. Tiekink, I. Haiduc, *Prog. Inorg. Chem.*, 2005, 54, 127.
- 17 M. Franzini, *Z. Kristallogr.*, 1963, 118, 393.
- 18 H. Krebs, E. F. Weber, H. Fassbender, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1954, 276, 3-4, 128.
- 19 G. W. Watt, B.J. McCormick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 898.
- 20 M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, 111.
- 21 Ren-Gen Xiong, Cai-Ming Liu, Hua-Zhi Li, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, 1996, C52, 519.
- 22 D. Coucouvanis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 11, 2047.
- 23 D. G. Holah, C. N. Murphy, *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 2726.
- 24 Z. Trávníček, R. Pastorek, Z. Sindelár, *Transition Met. Chem.*, 1995, 20, 67.

Capítulo 5



5.1. [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

5.1.1. Síntesis

La síntesis del complejo cuadrado plano, diamagnético, bis-n-propilxantato de níquel (II), [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.^{1,2} Primero se preparó el n-propilxantato de potasio, CH₃(CH₂)₂OC(S)SK (la descripción de la preparación se encuentra en el **Capítulo 2**), y después se realizó la preparación del complejo. El [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] fue preparado por reacción en relación 2:1 de CH₃(CH₂)₂OC(S)S⁻K⁺ y NiCl₂·6H₂O respectivamente, ambos en solución de acetona (**Ecuación 5.1**). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, luego de las cuales se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida verde oscura. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener unos cristales color verde oliva, como se observa en la **Figura 5.1**.

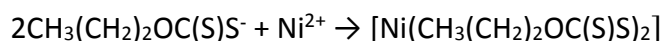
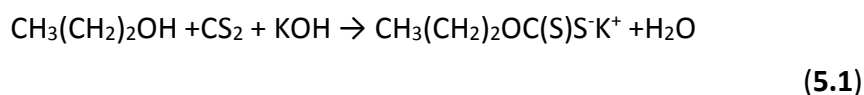


Figura 5.1. Cristales verde oliva de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] obtenidos por evaporación lenta del solvente de reacción.

5.1.2. Estructura cristalina

Los cristales para el análisis de Rayos X se obtuvieron por evaporación lenta del solvente (acetona) utilizado en la preparación del complejo. Se trata de un compuesto conocido, cuya estructura cristalina ya ha sido reportada.² En este trabajo de Tesis Doctoral se obtuvo la estructura cristalina del complejo cuadrado plano al analizar los cristales obtenidos de la preparación del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]. Durante dicha preparación se obtuvieron tres tipos de cristales diferentes, que se analizaron por separado, dando como resultado tres estructuras cristalinas diferentes, correspondientes a los complejos [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]

y *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]. Las últimas dos estructuras se estudiarán en detalle en el **Capítulo 6**.

El complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] cristaliza en el sistema cristalino triclinico (grupo espacial $P\bar{1}$) conteniendo 2 unidades de complejo en cada celda unidad con las siguientes dimensiones: $a = 7,4542(5) \text{ \AA}$, $b = 9,4652(6) \text{ \AA}$, $c = 9,8106(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 73,457(2)^\circ$, $\beta = 86,875(2)^\circ$ y $\gamma = 74,910(2)^\circ$. Los datos de Rayos X se colectaron en un difractómetro Bruker D8 KAPPA series II con un sistema de detección de área APEX II con el programa Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009. Con este programa fueron reducidos y se corrigieron los datos por absorción. La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008 y luego fue completada mediante métodos de Fourier con sus átomos no H refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008. Un resumen de los datos cristalográficos obtenidos se muestra en la **Tabla 5.1**. La tabla completa, con los parámetros de la recolección y el procesamiento de datos, junto con las tablas con las coordenadas atómicas y otros parámetros geométricos, se encuentra en el **Anexo, Tablas A.5.1-A.5.5**.

En la **Figura 5.2** se muestra la estructura cristalina del compuesto, mientras que en las **Figuras 5.3** y **5.4** se presenta una representación del empaquetamiento (*packing*) del complejo estudiado.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

Fórmula empírica	C ₈ H ₁₄ Ni O ₂ S ₄
Peso	329,14 Da
Densidad (calculado)	1,707 g cm ⁻³
<i>F</i> (000)	340
Temperatura	100(1) K
Tamaño del cristal	0,32 x 0,22 x 0,17 mm
Color del cristal	Verde oscuro
Descripción del cristal	bloque
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 7,4542(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 73,457(2)^\circ$ $b = 9,4652(6) \text{ \AA}$ $\beta = 86,875(2)^\circ$ $c = 9,8106(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 74,910(2)^\circ$
Volumen	640,52(7) Å ³
Z	2

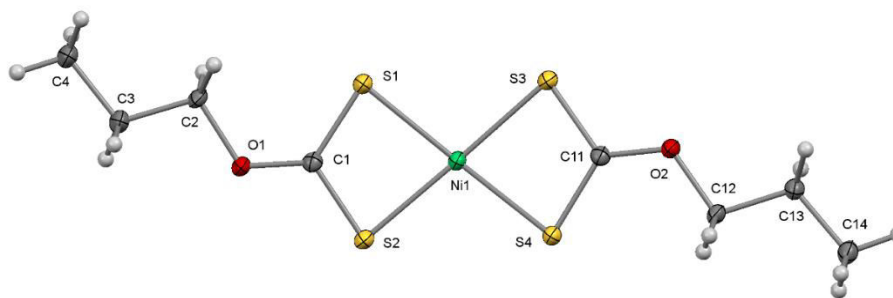


Figura 5.2. Estructura de Rayos X ORTEP y esquema de notación numérica para $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$.

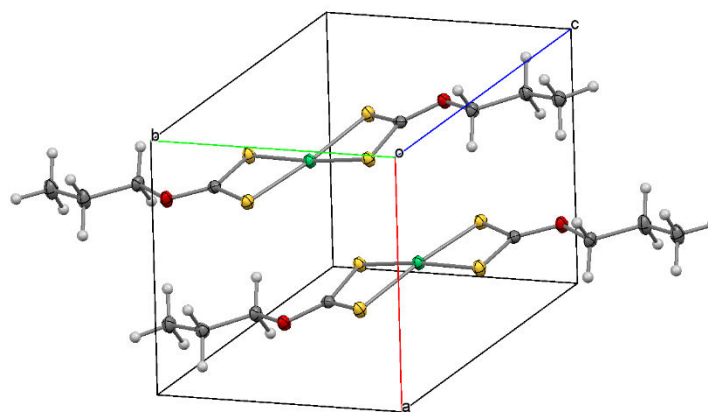


Figura 5.3. Empaquetamiento cristalino (*packing*) de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ obtenido por cristalografía de Rayos X.

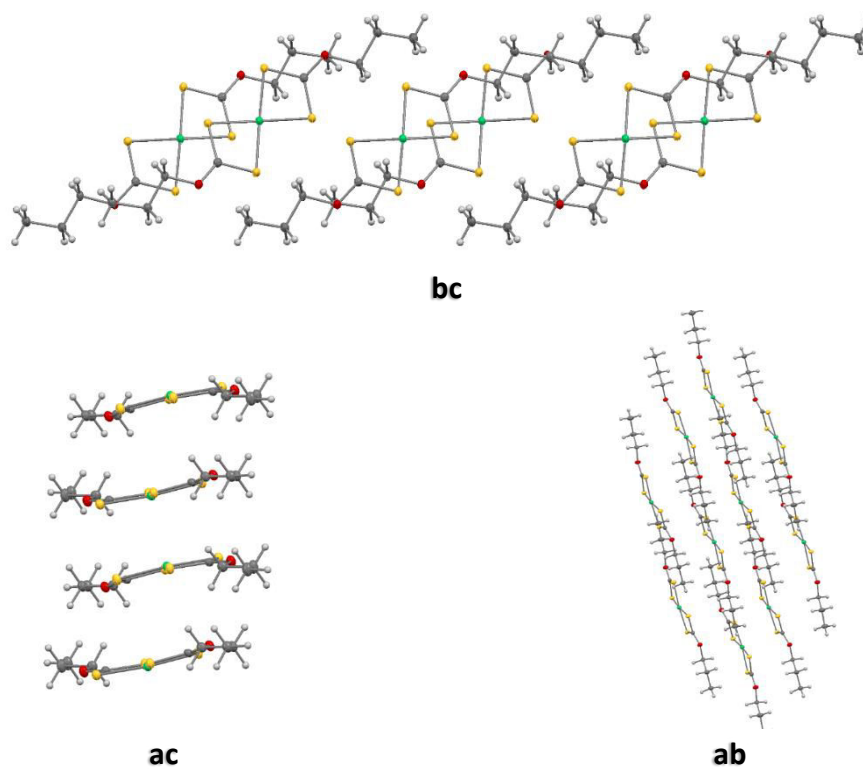
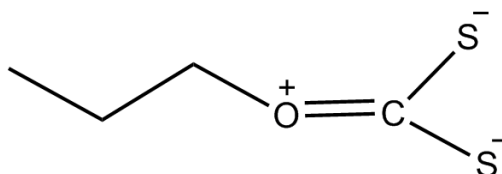


Figura 5.4. Empaquetamiento cristalino (*packing*) de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ obtenido por cristalografía de Rayos X, vistas a lo largo de los planos bc, ac y ab.

A partir del análisis de la estructura cristalina puede observarse que la distancia S(S)C–O es menor que la distancia $CH_3(CH_2)_2-O$. Estas diferencias son consistentes con la estructura canónica presentada en el **Esquema 5.1**, así como ocurre con las sales de xantatos (**Capítulo 2**). Además, las distancias C–S son iguales, presentando un valor de 1,694 - 1,696 Å.



Esquema 5.1. Forma canónica predominante en la estructura cristalina de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$.

En la estructura cristalina, el grupo formado por el átomo de níquel central y los 4 átomos de azufre, Ni–S₄, es planar. Los cuatro enlaces Ni–S en cada molécula de complejo y los dos enlaces débiles entre moléculas vecinas hacen que el níquel se encuentre en una coordinación octaédrica, NiS₆. En las figuras que siguen, se puede ver que los átomos de azufre, níquel y carbono (del grupo –OC(S)S) de las dos moléculas de n-propil xantato no interactúan de forma equivalente con las demás unidades de complejo presentes en el cristal. Por lo tanto, los 4 átomos de S en cada complejo, no son equivalentes. Así mismo puede observarse que los enlaces C–S y los Ni–S no son equivalentes entre sí. Esto también pudo comprobarse en las estructuras cristalinas de $[Ni(CH_3CH_2OC(S)S)_2]$ y de $[Ni(CH_3)_2CHOC(S)S)_2]$.^{2,3,4} Estas diferencias pueden explicarse al considerar las interacciones entre diferentes moléculas en el cristal. La presencia de un contacto intermolecular entre Ni(1) y S(34) o entre Ni(30) y S(5) puede observarse al medir la separación entre los átomos, 3,174 Å. Esta distancia es menor que la suma de los radios de van der Waals para Ni y S (3,4 Å)⁵ y podría ser responsable de la ligera elongación comparado con los otros enlaces Ni–S presentes en el complejo en los enlaces Ni(1)–S(5) (2,226 Å) y Ni(30)–S(34) (2,226 Å). Estas distancias se muestran en la **Figura 5.5** y **5.6**, y en la **Tabla 5.3**.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos en este trabajo y luego de una comparación (**Tabla 5.2**) con la estructura previamente reportada, podemos decir que la estructura cristalina del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ obtenida en este trabajo difiere de la estructura reportada en 1996, quizás por diferencias durante los refinamientos de dichas estructuras.

Tabla 5.2. Comparación de las estructuras cristalinas de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ obtenida en este trabajo doctoral y la estructura reportada anteriormente

	Este trabajo	Estructura reportada [Ref. 2]
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 7.4542(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.457(2)^\circ$ $b = 9.4652(6) \text{ \AA}$ $\beta = 86.875(2)^\circ$ $c = 9.8106(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.910(2)^\circ$	$a = 9.484(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.64(2)^\circ$ $b = 9.973(1) \text{ \AA}$ $\beta = 105.99(2)^\circ$ $c = 7.705(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.09(1)^\circ$
Volumen	$640.52(7) \text{ \AA}^3$	
Z	2	2

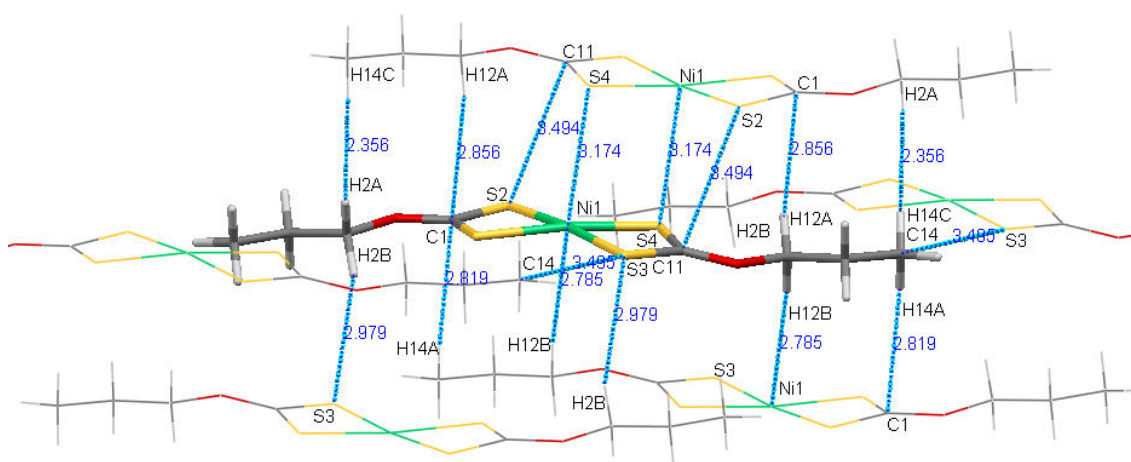
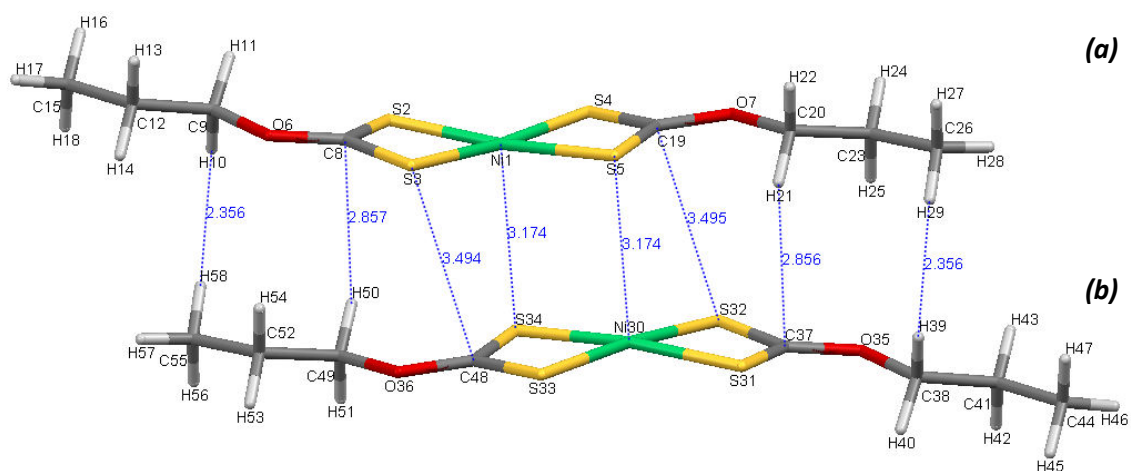

Figura 5.5. Detalle de las interacciones y los contactos intermoleculares presentes en el empaquetamiento cristalino (*packing*) del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$.

Figura 5.6. Detalle de las distancias y los contactos intermoleculares presentes en la estructura cristalina de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ (se muestran sólo dos unidades del complejo, **a** y **b**).

Tabla 5.3. Distancias y ángulos de enlace de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] obtenidos a partir de la estructura cristalina. (a) y (b) denotan dos moléculas que interactúan en la celda unidad, como se muestra en la Figura 5.6.

d Ni-S		Ni(1)-S(2)	2,220		Ni(30)-S(34)	2,226
		Ni(1)-S(3)	2,221		Ni(30)-S(33)	2,208
		Ni(1)-S(4)	2,208		Ni(30)-S(32)	2,221
		Ni(1)-S(5)	2,226		Ni(30)-S(31)	2,220
		S(2)-C(8)	1,696		S(34)-C(48)	1,695
d S-C	(a)	S(3)-C(8)	1,694	(b)	S(33)-C(48)	1,696
		S(4)-C(19)	1,696		S(32)-C(37)	1,694
		S(5)-C(19)	1,696		S(31)-C(37)	1,696
		C(8)-O(6)	1,308		C(48)-O(36)	1,304
d C-O		C(19)-O(7)	1,303		C(37)-O(35)	1,308
	d O-C		O(6)-C(9)	1,466		O(36)-C(49)
		O(7)-C(20)	1,461		O(35)-C(38)	1,466

α S-Ni-S	
S(1)-Ni(1)-S(2)	79,32
S(1)-Ni(1)-S(4)	174,52
S(1)-Ni(1)-S(3)	99,68
S(2)-Ni(1)-S(3)	175,05
S(2)-Ni(1)-S(4)	101,25
S(3)-Ni(1)-S(4)	79,28

Para poder comprender mejor la naturaleza de las interacciones intermoleculares presentes en el cristal resulta de gran utilidad el empleo de los orbitales naturales de enlace (NBO).^{6,7} Para ayudar en la interpretación de las interacciones presentes en el cristal, la transferencia de carga y las interacciones electrostáticas en este trabajo se realizaron análisis NBO utilizando el programa Gaussian⁰³, con la aproximación B3LYP/6-31+G*, tomando 2 unidades del complejo (1 celda unidad, **Figura 5.3**), manteniendo fijas las interacciones intermoleculares a estudiar. Se usó la misma nomenclatura que se muestra en la **Figura 5.6** para la interpretación de las interacciones presentes en el complejo. La **Tabla 5.4** presenta algunas interacciones orbitales significativas donador-aceptor para los contactos S...Ni y S...S, y sus energías de estabilización calculadas con la teoría de perturbación de segundo orden (ΔE_2), la diferencia de energía entre los orbitales que interactúan, $E(j)-E(i)$, y el valor de la integral de Fock, $F(i,j)$. Asimismo se muestran los gráficos de los orbitales involucrados en estas interacciones. De la tabla se puede concluir que ambas unidades del complejo contenidas en la celda unidad actúan de forma bidireccional, como donador y aceptor, ya que presentan el mismo tipo de interacciones de una unidad a la otra. Un ejemplo de esto son las interacciones LP S(5) \rightarrow σ^* Ni(30)-S(31) desde la unidad (a) a la unidad (b) y LP S(34) \rightarrow σ^* Ni(1)-S(2) de la (b) a la (a). Por lo tanto la estructura resultante se ve doblemente estabilizada.

Tabla 5.4. Resultados de las energías de estabilización orbital para la molécula de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*

Orbital donador NBO (i)	Orbital aceptor NBO (j)	E(2) Kcal/mol	E(j)-E(i) u.a.	F(i,j) u.a.
desde la unidad (a) a la unidad (b)				
LP S(5)	σ^* Ni(30)-S(31)	2,90	0,23	0,023
LP S(5)	σ^* Ni(30)-S(33)	2,06	0,23	0,020
π S(3)-C(8)	π^* S(33)-C(48)	1,07	0,09	0,010
desde la unidad (b) a la unidad (a)				
LP S(34)	σ^* Ni(1)-S(2)	2,89	0,23	0,023
LP S(34)	σ^* Ni(1)-S(4)	2,06	0,23	0,020
π S(32)-C(37)	π^* S(4)-C(19)	1,08	0,09	0,010

donde i representa a un orbital NBO donador y j a un orbital NBO aceptor, $E(j)-E(i)$: diferencia de energía entre los orbitales que interactúan ϵ_j^* (0)- ϵ_i (0), expresada en unidades atómicas (u. a.)

5.1.3. Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

En este Trabajo se realizaron cálculos de frecuencias normales de vibración y cálculos TD-DFT, a partir de la información contenida en la estructura cristalina del compuesto. En primer lugar, se optimizó la geometría del complejo, partiendo de la estructura cristalina. En la **Tabla 5.5** se comparan las diferentes distancias de enlace experimentales (XRD) y obtenidas con la aproximación B3LYP/6-31+G* y B3LYP/6-311+G*. Posteriormente se calcularon las frecuencias vibracionales, y por lo tanto los espectros IR y Raman. Los valores de los parámetros geométricos experimentales obtenidos son en general bien reproducidos por los resultados teóricos obtenidos. Las frecuencias fueron escaladas de la siguiente forma: $(0,94367*v + 24,84003)$ para 6-31+G*⁸ y $0,9663*v$ para 6-311+G*,⁹ dando una muy buena correlación con los resultados experimentales.

Los números de ondas vibracionales más representativos y las asignaciones correspondientes calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G* y B3LYP/6-311+G*, se listan junto con los números de ondas obtenidos experimentalmente para FT-IR y Raman en la **Tabla 5.6**. En la **Figura 5.7** se presentan los espectros teóricos IR y Raman, calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Tabla 5.5. Distancias de enlaces reportadas y calculadas para el [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

Enlace	XRD	B3LYP/6-31+G*	B3LYP/6-311+G*
Distancia (Å)			
Ni-S	2,208-2,226	2,259-2,260	2,264
S-C	1,694-1,696	1,706-1,712	1,704-1,709
C-O	1,303-1,308	1,318	1,314
O-C	1,461-1,466	1,457	1,456

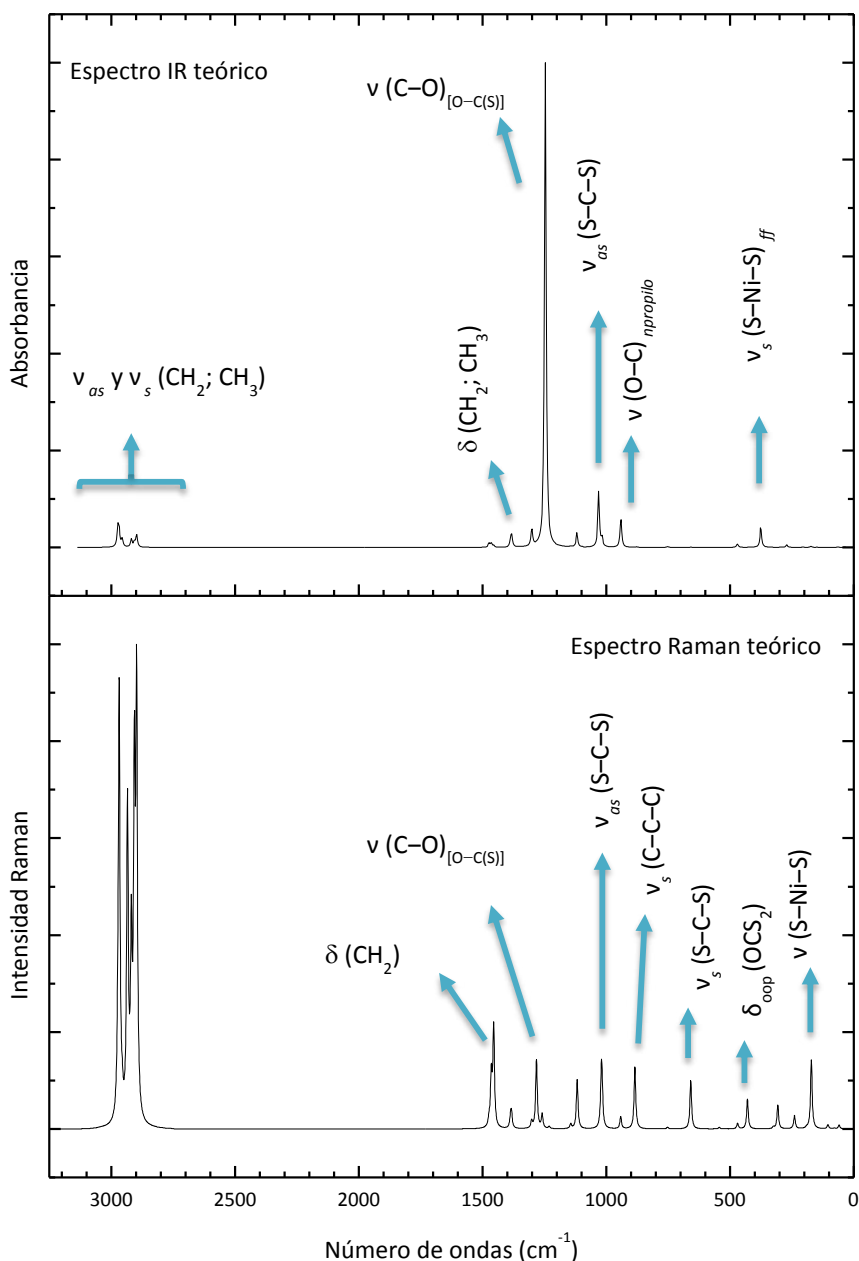


Figura 5.7. Espectros IR (arriba) y Raman (abajo) teóricos del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Espectroscopia FT-IR y Raman

Los espectros FT-IR y Raman se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura y con los obtenidos a partir de cálculos computacionales que ayudaron a esclarecer y completar la asignación.

La **Tabla 5.6** compara los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones y los encontrados experimentalmente para el complejo (FT-IR y FTRaman), así como las asignaciones tentativas correspondientes.

Tabla 5.6. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-31+G* y B3LYP/6-311+G* para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

Experimental		B3LYP/6-31+G*	B3LYP/6-311+G**	Asignación
FT-IR	FT Raman	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	
2967	2977	3124	3112	ν_{as} (CH ₂)
2946	2939	3118	3103	ν_{as} (CH ₃)
2934		3083	3069	ν_{as} (CH ₂)
		2914	3069	
		2900	3067	3056
	2885	3054	3043	
2875	2872	3044	3032	ν_s (CH ₃)
1471	1469	1535	1530	δ (CH ₂) scissor
1464		1526	1521	δ (CH ₂) rocking
1455	1449			
1442		1515	1506	δ (CH ₂) scissor
1396	1396	1443	1440	
1376		1439	1432	δ (CH ₂) wagging
1311	1312	1353	1349	
	1295	1332	1337	δ (CH ₂) twisting
1280	1274	1308	1295	ν (C-O) _[O-C(S)] e.f
1268		1294	1281	ν (C-O) _[O-C(S)] f.f.
1236	1236	1278	1282	δ (CH ₂) twisting
1140		1159	1157	δ (CH ₂)
1129	1131	1158	1156	δ (CH ₂)
1044		1066	1064	ν_{as} (S-C-S) e.f
1035	1038	1054	1052	ν_{as} (S-C-S) f.f.
		1051	1048	ν_{as} (C-C-C)
		971	965	ν (O-C) <i>n-propilo</i>
891	894	911	909	ν_s (C-C-C)
757	757	771	768	δ (CH ₂)
665	668	672	672	ν_s (S-C-S)
558	546	550	556	δ_{oop} (C=S)
468	466	472	474	δ (O-C-S)
	422	429	428	δ (S-C-S)
380		372	375	ν_s (S-Ni-S) f.f.
	321	347	349	ν_{as} (S-Ni-S) e.f
282	303	318	317	ν_s (S-Ni-S) e.f
	244	228	229	ν_{as} (S-Ni-S) f.f.
167	163	155	154	δ

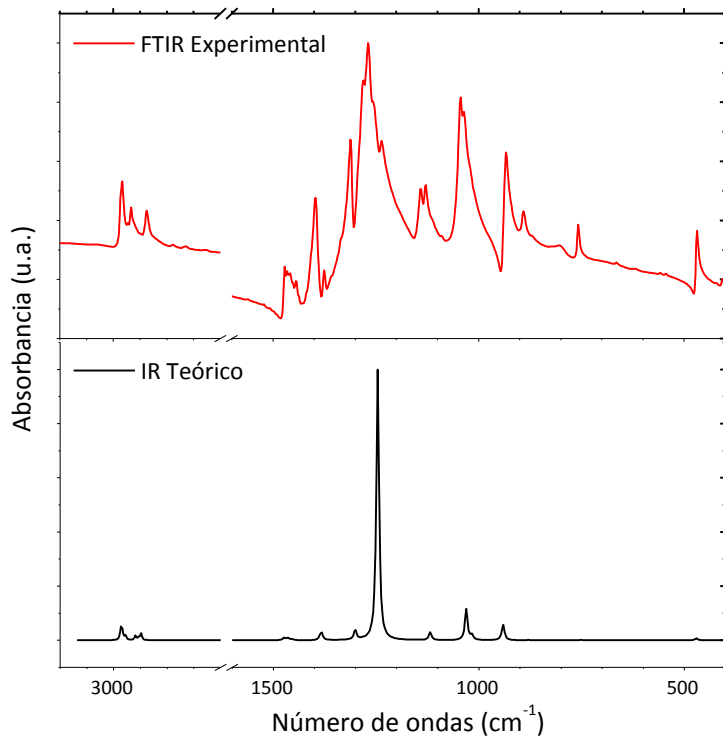


Figura 5.8. Comparación de los espectros IR experimental y teórico (B3LYP/6-31+G*) del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, entre 3200 y 400 cm^{-1} .

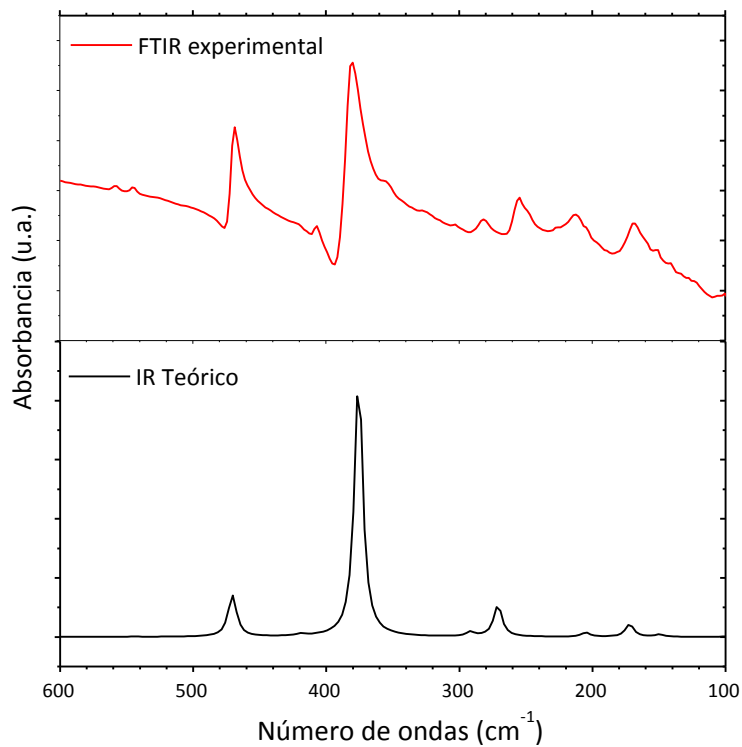


Figura 5.9. Comparación de los espectros IR experimental y teórico (B3LYP/6-31+G*) del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, entre 600 y 100 cm^{-1} .

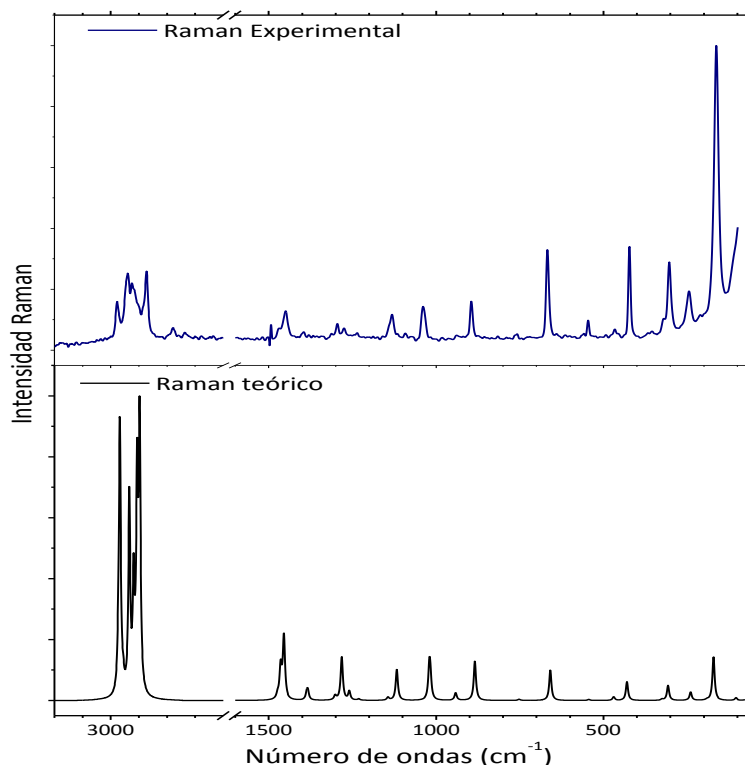


Figura 5.10. Comparación de los espectros Raman experimental y teórico (B3LYP/6-31+G*) del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, entre 3200 y 100 cm^{-1} .

Prerresonancia Raman

Los espectros Raman se tomaron utilizando un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro a temperatura ambiente, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} , con un espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000 y 8 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre 528,7 y 457,9 nm. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Se midieron los espectros Raman del compuesto puro y en mezcla 1:1 en acetona, solvente adecuado ya que sus bandas Raman a 784, 529 y 1069 cm^{-1} pueden ser usadas como estándar interno.

La **Figura 5.11** muestra la aparición de las bandas a 620, 658 y 1120 cm^{-1} y un aumento de la intensidad de las mismas a medida que aumenta la energía de excitación (cuando pasamos de 647,1 a 488,0 nm). Las bandas que cambian en intensidad fueron asignadas al modo ν_s (S=C=S), que se relaciona con la absorción UV observada alrededor de 476 nm, asignada a la transición de transferencia de carga metal-ligando $d Ni \rightarrow \pi^* C=S$. Dicha absorción UV es muy poco intensa y por ello es entendible que los cambios en las intensidades de las absorciones en Raman no sean tan drásticas como se esperan al acercarse al punto de resonancia. Se calcularon las intensidades de las bandas Raman a partir del área integrada de las mismas y los perfiles de excitación Raman (**Figura 5.12**) fueron construidos a partir de las intensidades relativas con respecto a una banda del estándar interno.

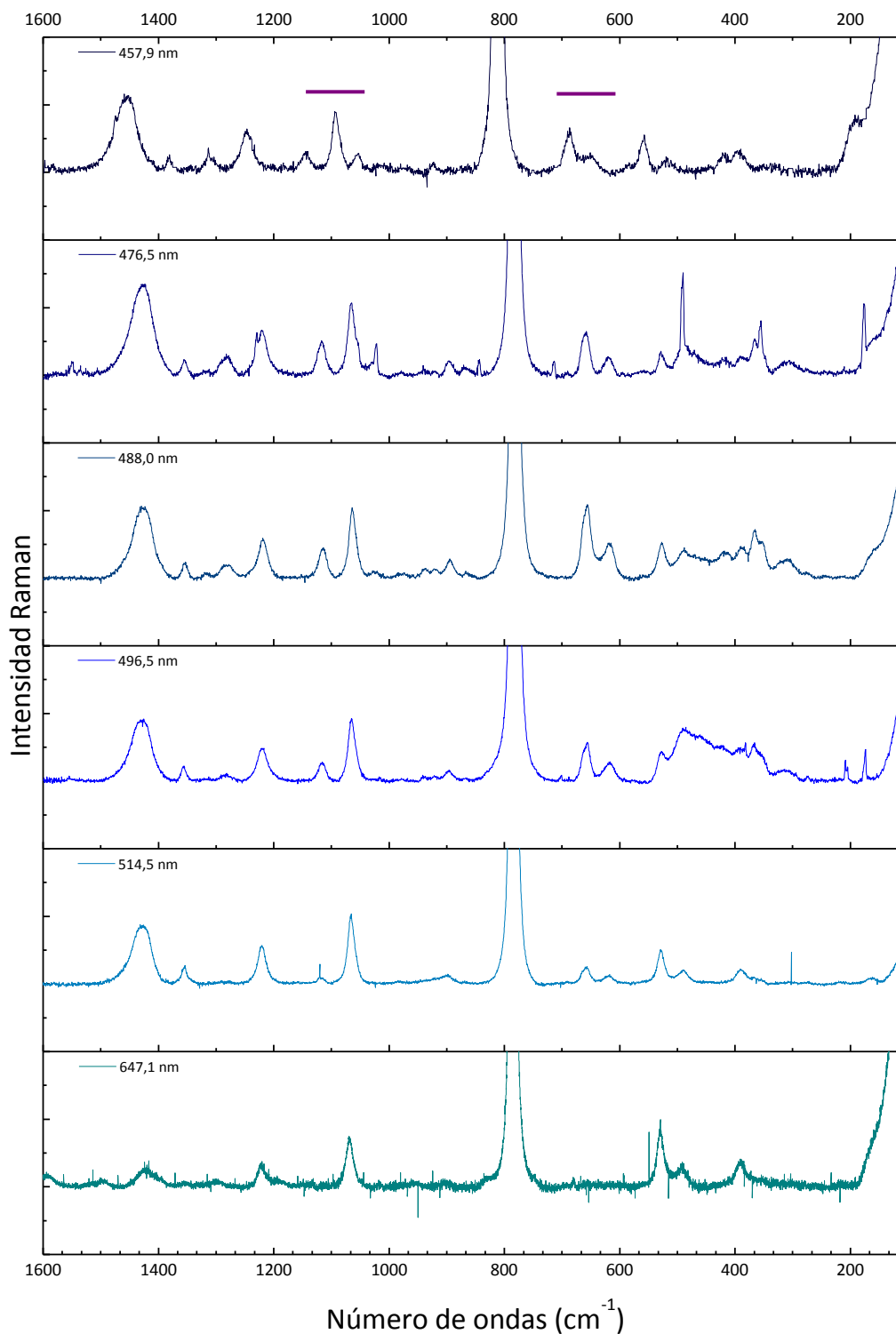


Figura 5.11. Espectros Raman del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, entre 1600 y 50 cm^{-1} , excitados con longitudes de ondas entre $647,1$ y $457,9\text{ nm}$, normalizado con respecto a la banda a 784 cm^{-1} del solvente, acetona.

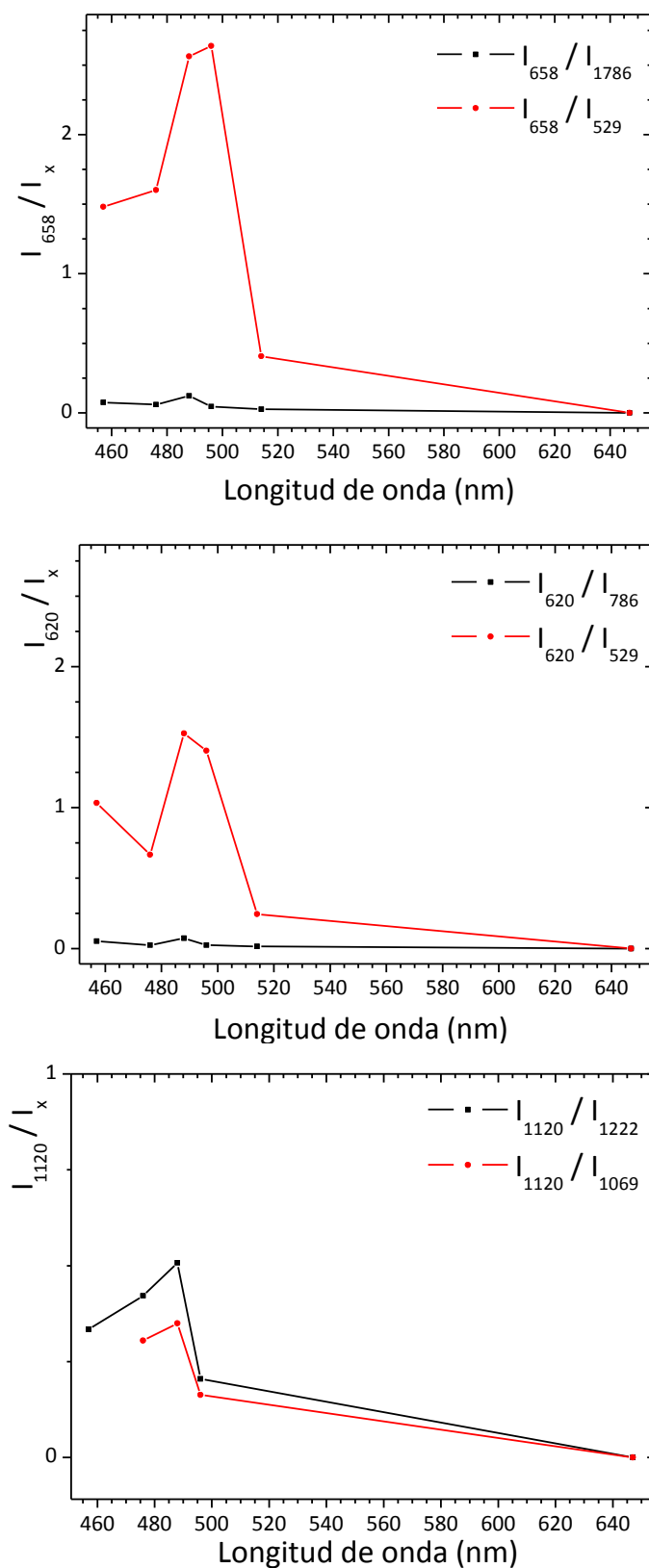


Figura 5.12. Perfiles de excitación Raman del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$.

5.1.4 UV-visible

El espectro UV-visible del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ se midió en solución de diferentes concentraciones usando solventes con diferentes polaridades, a temperatura ambiente, con un espectrofotómetro UV-VIS Hewlett Packard HP modelo 8452A con un sistema de detección de arreglo de diodos disponible en el CEQUINOR, en la región de 200 a 800 nm. La **Tabla 5.7** resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absorptividades molares que pudieron ser calculadas a partir de los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos. Un ejemplo de estos gráficos se representa en la **Figura 5.13**. El máximo alrededor de 630 nm se observa en soluciones concentradas ($>10^{-3}$ M) y la **Figura 5.14** muestra los espectros correspondientes a soluciones de diferente concentración del complejo en acetonitrilo como solvente.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, además de la utilización de la bibliografía correspondiente, y la comparación con los espectros del ligando y de complejos similares,^{10, 11, 12} se calculó el espectro UV-Visible del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, utilizando la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*, bajo el programa Gaussian'03. La lectura de los espectros calculados se realizó haciendo uso del programa Gausssum 2.2.¹³ Hay que tener en cuenta que aunque estos cálculos no permiten una asignación exhaustiva del espectro electrónico, sí nos facilita la asignación de las absorciones más intensas, que son las que presentan un mayor interés.

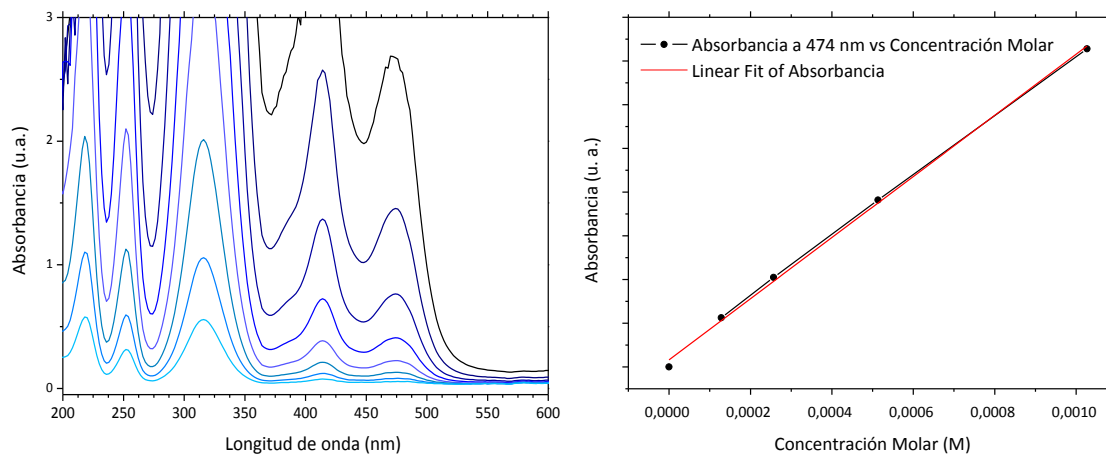
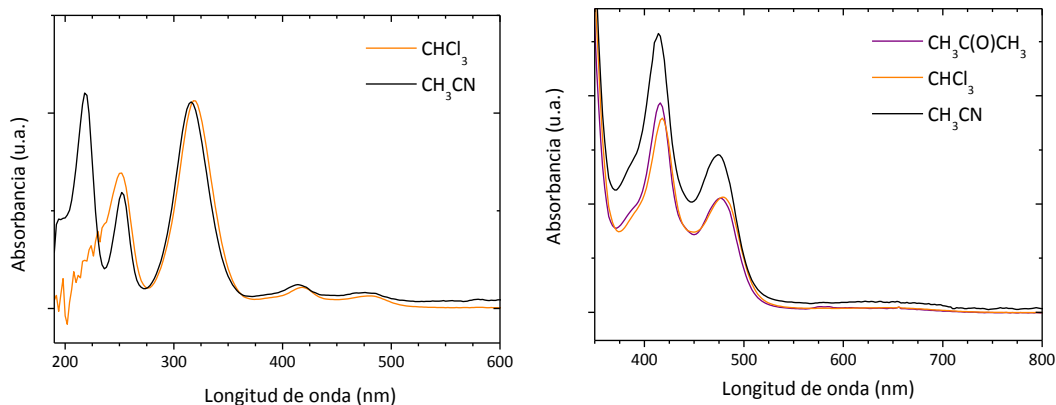


Figura 5.13. Espectro UV-visible del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ en solución de acetonitrilo en la región de 150 a 600 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, a partir del cual se obtuvo la absorptividad molar.

Tabla 5.7. Máximos de absorción, absortividades molares (ϵ) para cada máximo, obtenidos por espectroscopia UV-Visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] en solventes con diferentes polaridades.

Solvente	CHCl ₃	CH ₃ C(O)CH ₃	CH ₃ CN	Asignación
ϵ_r	4,34	21,01	36,64	
λ_c^{14} [nm]	245	330	190	
			218 (34000)	
	250 (18200)		252 (17000)	$n \rightarrow \sigma^*$ Ligando
λ [nm]	318 (28300)		316 (33000)	$n S \rightarrow \pi^* C=S$
(ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹])				$\pi \rightarrow \pi^* C=S$
	418 (2900)	416 (550)	414 (2750)	$d Ni \rightarrow \pi^* C=S$
	478 (1700)	476 (300)	474 (1500)	$d Ni \rightarrow \pi^* C=S$
	644	638	636	$d - d$

TC


Figura 5.14. Espectros UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M) en la región de 190 a 600 nm y de 350 a 800 nm.

La banda de menor intensidad, alrededor de 630 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($> 10^{-3}$ M) y puede ser asignada, principalmente, a transiciones $d - d$. Se verifica un corrimiento hacia menores longitudes de onda a medida que aumenta la polaridad del solvente (efecto hipsocrómico).

En la región de mayor energía, alrededor 470 y 415 nm, se observan bandas originadas por las transiciones permitidas de transferencia de carga metal – ligando, $d Ni \rightarrow \pi^* C=S$. Cercana a 315 nm se encuentra una de las bandas más intensas, que fue asignada a transiciones $n S \rightarrow \pi^* C=S$ y $\pi \rightarrow \pi^* C=S$. Para ambas absorciones se observa nuevamente un desplazamiento del máximo hacia el azul al aumentar la polaridad del solvente. Además, se observan dos absorciones importantes, la primera cercana a 250 nm y la segunda a 220 nm. La banda alrededor a 250 nm fue asignada a transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ Ligando.

Las energías de las transiciones más intensas (expresadas como longitudes de onda) y sus correspondientes fuerzas del oscilador se enumeran en la **Tabla 5.8**, junto con la descripción de las absorciones experimentales en términos de las excitaciones

monoelectrónicas verticales dominantes. La tabla completa se encuentra en el **Anexo, Tabla A.5.6**. Los cálculos TD-DFT, en algunos casos, pueden sobreestimar la energía de las transiciones electrónicas en valores que varían desde 16 hasta 50 nm, dependiendo de los parámetros utilizados para realizar el cálculo así como de la molécula en estudio.¹⁵ Por lo tanto, se calculó el factor de escalado necesario para comparar de forma adecuada los espectros teóricos con los experimentales y así poder asignar correctamente el espectro electrónico. La **Figura 5.15** presenta los espectros electrónicos calculados, su comparación con el espectro experimental y la regresión lineal con la que se calculó el factor de escalado utilizado.

Tabla 5.8. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoelectrónicas calculadas con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*

N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	TD-B3LYP/6-31+G*			Experimental (sc. CH ₃ CN)	
			f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f_{nm}
1	13318,73	750,82	0,0002	HOMO->LUMO (68%)	H-5->LUMO (7%)	636	-
5	24557,33	407,21	0,02	HOMO->L+1 (94%)		474	0,01
8	29409,60	340,03	0,04	H-2->L+1 (90%)	H-4->LUMO (4%)	414	0,03
15	35893,53	278,60	0,28	H-7->LUMO (18%), H-4->LUMO (32%), H-3->L+2 (35%)	H-5->LUMO (5%)		
16	36729,94	272,26	0,34	H-7->LUMO (14%), H-4->LUMO (34%), H-3->L+2 (26%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+2 (9%)	316	0,58
17	36903,35	270,98	0,05	H-4->L+2 (80%)	H-8->L+1 (6%), H-4->LUMO (4%), H-3->L+2 (3%)		
31	44464,04	224,90	0,23	H-7->LUMO (35%), H-5->L+1 (16%), H-3->L+2 (11%)	H-10->LUMO (3%), H-7->L+2 (3%), HOMO->L+6 (3%), HOMO->L+16 (6%)	252	0,25
48	49222,74	203,16	0,05	H-4->L+3 (49%), H-3->L+5 (32%)	H-4->L+4 (4%), H-4->L+6 (3%)	218	0,73
50	49429,22	202,31	0,19	H-10->L+1 (81%)	HOMO->L+10 (7%)		

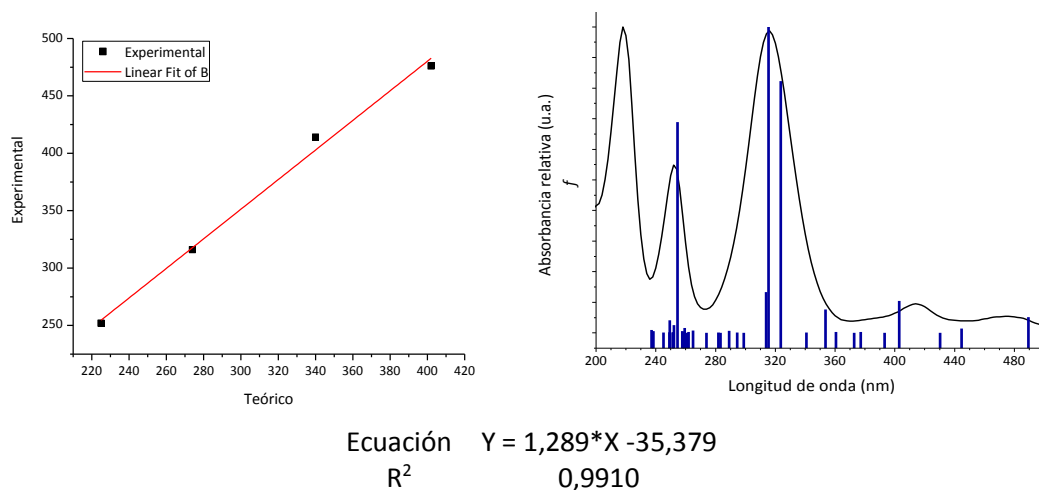


Figura 5.15. Comparación de los espectros UV-visible experimental y teórico del $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*.

Por otro lado, la **Figura 5.16** reproduce el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares, mientras que la **Figura 5.17** representa la topología de dichos orbitales.

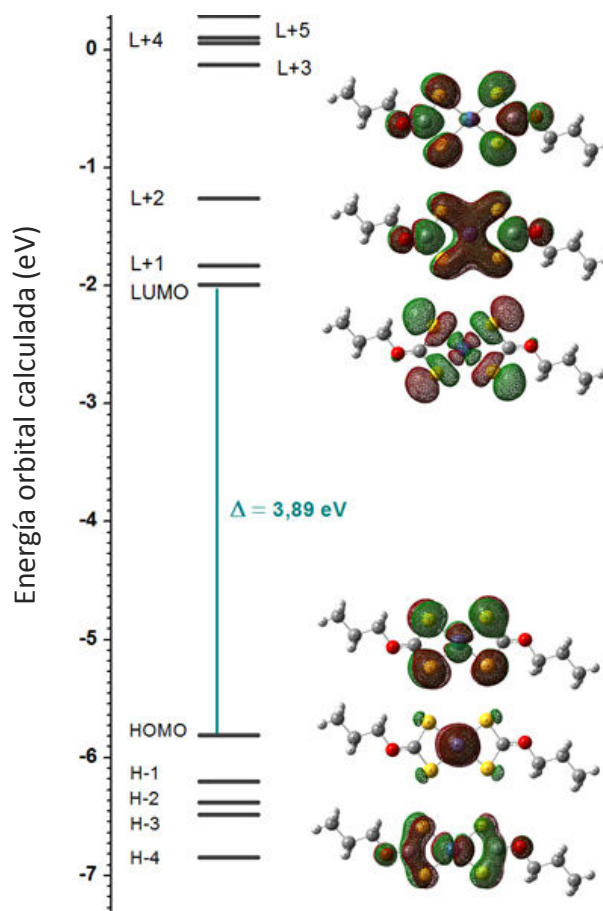


Figura 5.16. Diagrama de orbitales de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*.

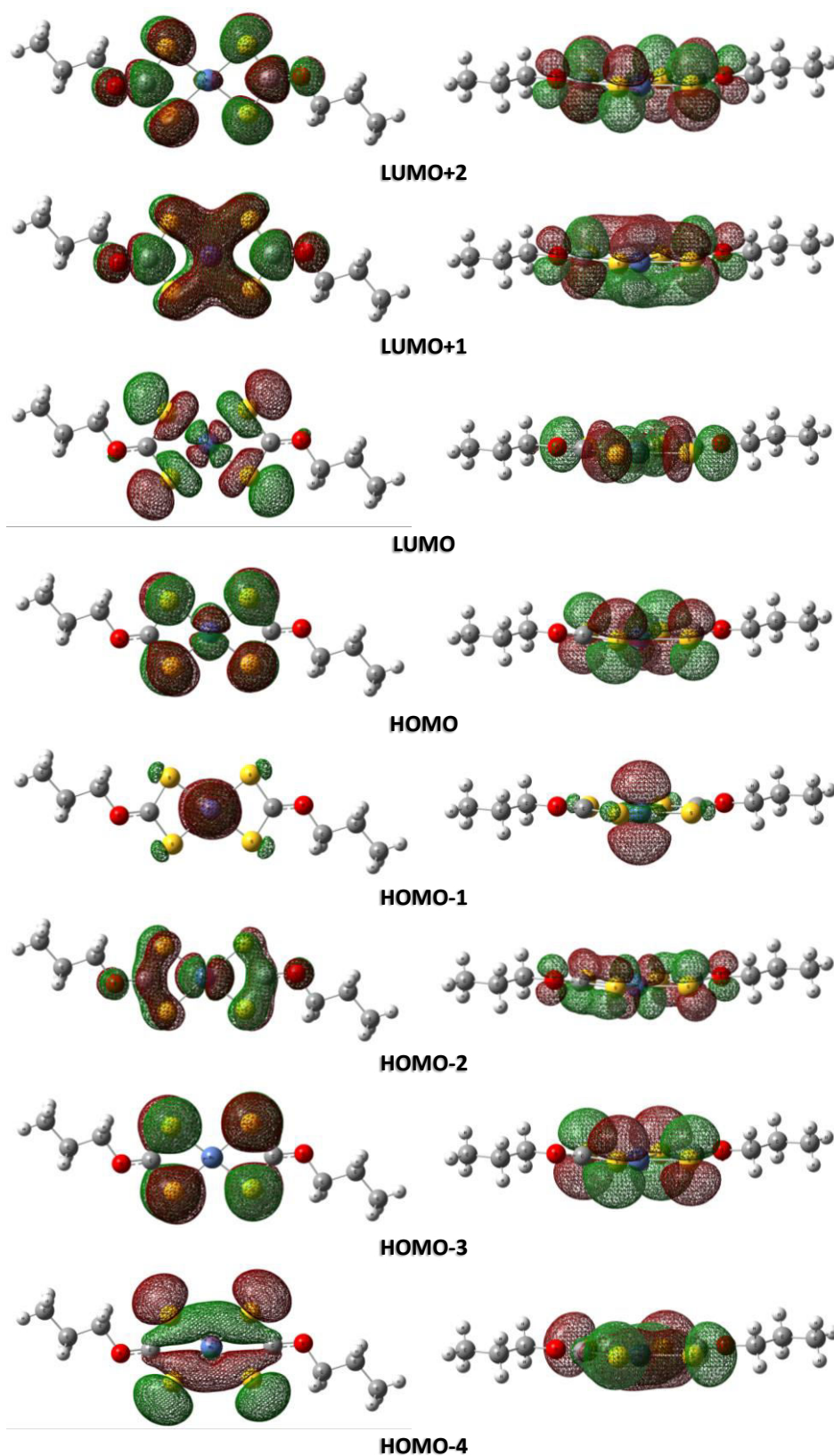


Figura 5.17. Representación esquemática de los orbitales moleculares del complejo $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$, asociados con las transiciones electrónicas para las bandas de absorción UV.

5.2. Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂

5.2.1. Síntesis

La síntesis del complejo cuadrado plano, diamagnético, trifluoroetilxantato de níquel (II), [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.¹³ Primero se preparó el trifluoroetilxantato de potasio, CF₃CH₂OC(S)SK (la descripción de la preparación se presenta en el **Capítulo 2, Ecuación 2.5**), y luego de un tiempo, in situ, se realizó la preparación del complejo. Este fue obtenido por reacción en relación 2:1 de CF₃CH₂OC(S)SK y NiCl₂·6H₂O respectivamente, ambos en solución de CF₃CH₂OH (**Ecuación 5.2**). Posteriormente se agregó CHCl₃ para extraer el complejo en esta fase orgánica. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, luego de las cuales se separaron las fases y la fase clorofórmica se secó con MgSO₄ y se filtró. La solución translúcida marrón rojiza obtenida fue trasvasada a un balón y se evaporó el solvente hasta sequedad en un rotavapor. Se obtuvieron unos cristales aplanados de color marrón rojizo (cobrizos), que pueden observarse en la **Figura 5.18**.

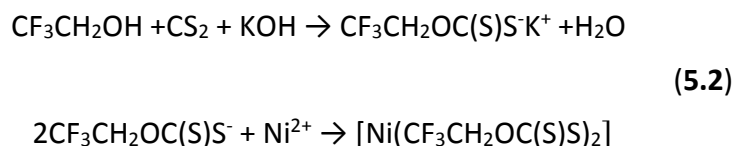


Figura 5.18. Cristales marrón rojizo de [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂] obtenidos por evaporación lenta del solvente de reacción.

El complejo [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂] fue reportado por primera vez en 1975,¹⁶ junto con los complejos [Pd(CF₃CH₂OC(S)S)₂] y [Co(CF₃CH₂OC(S)S)₃]. Fue caracterizado por técnicas de termogravimetría (TGA y DTA), y se determinó que descompone sin fundirse en contacto con el aire, y a temperaturas cercanas a 165 °C se produce la mayor pérdida de masa. Este complejo es soluble en solventes orgánicos, como CHCl₃, CCl₄, benceno, CH₃CN, pero poco soluble en agua. Un año más tarde los mismos autores reportaron la síntesis de los complejos mencionados junto con algunas bandas características de los espectros infrarrojos y electrónicos.¹⁷

Diez años más tarde, en 1985, *Romanenko y colaboradores* obtuvieron las estructuras de dos de esos complejos, [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂]¹⁸ y [Pd(CF₃CH₂OC(S)S)₂].¹⁹ Los cristales de [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂] son monoclinicos, pertenecientes al grupo espacial P2₁, con Z = 2 y son isoestructurales con [Pd(CF₃CH₂OC(S)S)₂]. Los cuatro átomos de azufre de 2 grupos xantatos coordinan al átomo de níquel central, formando un cuadrado plano distorsionado. En el cristal las unidades del complejo se distribuyen de forma de completar la esfera de coordinación del Ni(II), formando una geometría bipiramidal alrededor del átomo de níquel, al igual a lo que se observó en otros complejos de este tipo, incluido el [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], estudiado en la sección anterior.

5.2.2. Espectroscopia vibracional

Espectros teóricos

En este Trabajo se realizaron cálculos de frecuencias normales de vibración y cálculos TD-DFT, a partir de la información contenida en la estructura cristalina del compuesto. Se tomó dicha estructura y se optimizó para asegurarnos que estábamos en un mínimo global. En la **Tabla 5.9** se comparan diferentes distancias de enlace experimentales (XRD) y obtenidas con la aproximación B3LYP/6-311+G*. Se optimizó la estructura, se calcularon las frecuencias vibracionales, y por lo tanto los espectros IR y Raman. Los valores de los parámetros geométricos experimentales obtenidos son bien reproducidos en general por los resultados teóricos obtenidos. Los números de ondas calculados para el complejo se proporcionan en la **Tabla 5.10**, en conjunto con los números de ondas experimentales (FT-IR) y las asignaciones correspondientes.

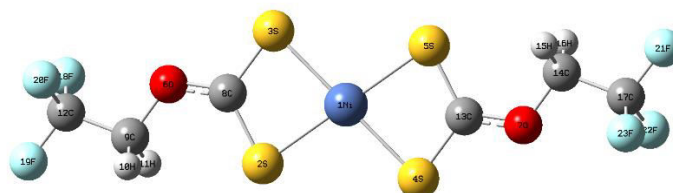


Figura 5.19. Estructura y esquema de notación numérica para el [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂].

Tabla 5.9. Distancias de enlaces reportadas y calculadas para el [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂]

Enlace	XRD	B3LYP/6-311+G* Distancia (Å)
Ni-S	2,214	2,2704-2,2714
S-C	1,70	1,7021-1,7018
O-C(S)	1,30	1,3226
O-C _R	1,41	1,4356
C-C	1,51	1,5172
C-F	1,32	1,3486

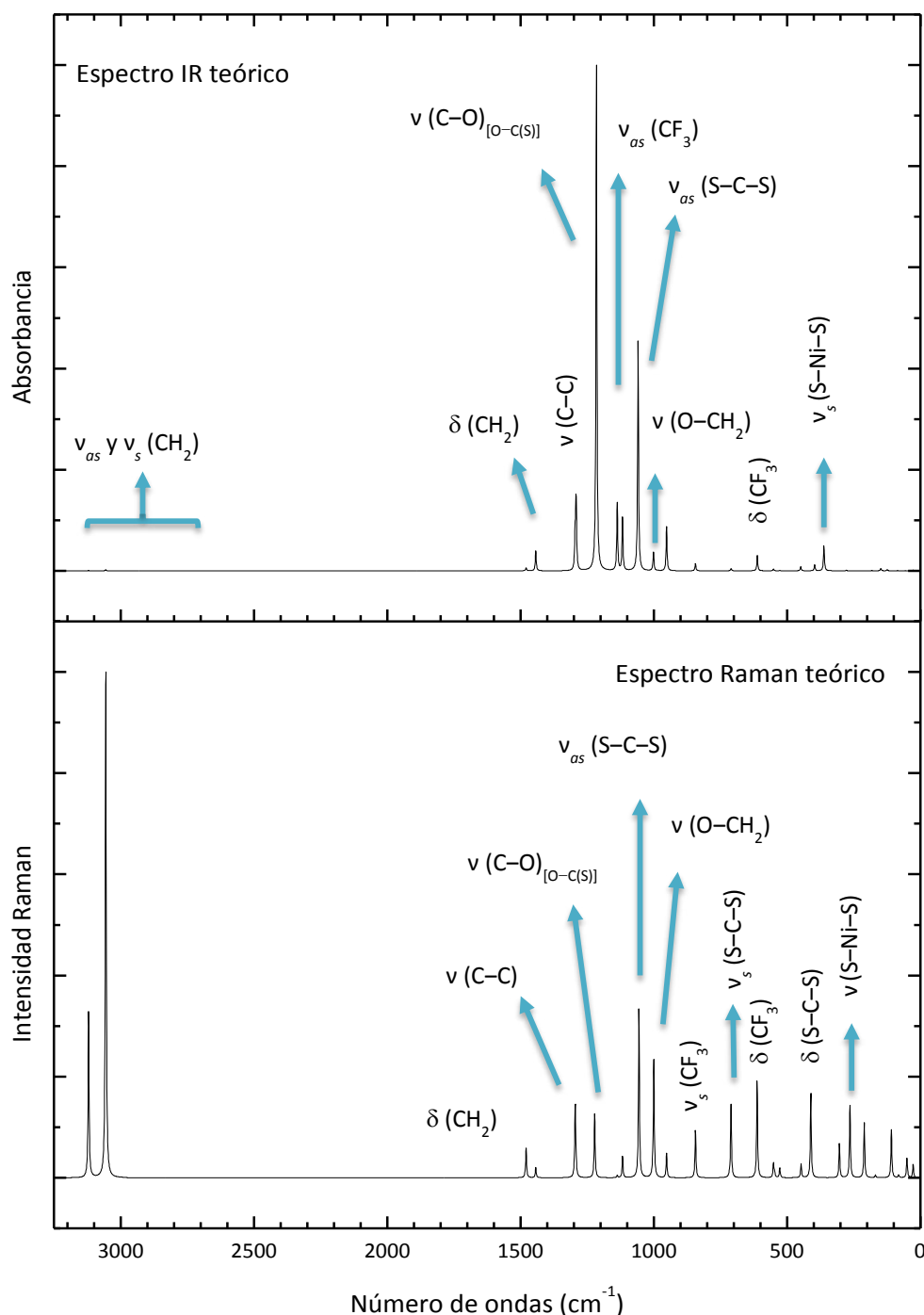


Figura 5.20. Espectros IR (arriba) y Raman (abajo) teóricos del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Espectroscopia FT-IR y Raman

Los espectros FT-IR y Raman se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura y con cálculos computacionales que ayudaron a esclarecer y completar la asignación. La **Tabla 5.10** compara los números de ondas calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G* y los encontrados experimentalmente (FT-IR y FTRaman) para el complejo, así como las asignaciones tentativas correspondientes.

Tabla 5.10. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP/6-311+G* para [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂]

Experimental			B3LYP/6-311+G*	Asignación Propuesta
FTIR ^a	FT-IR	Raman	ν (cm ⁻¹)	
	2983		3120	ν_{as} (CH ₂)
	2965			
	2947		3055	ν_s (CH ₂)
	2923			
	2852			2 δ (CH ₂) scissoring
	1447		1479	δ (CH ₂) scissoring
	1433		1443	δ (CH ₂) wagging
1420	1420	1422		
	1320	1333	1295	δ (CH ₂) twisting
	1305		1294	ν (C-C) <i>e.f.</i>
1293	1289		1291	ν (C-C) <i>f.f.</i>
1255	1260	1266	1222	ν (C-O) _[O-C(S)] <i>e.f.</i>
	1240	1245	1215	ν (C-O) _[O-C(S)] <i>f.f.</i>
	1185		1137	δ (CH ₂)
1165	1164		1117	ν_{as} (CF ₃)
1080	1080		1059	ν_{as} (S-C-S) <i>e.f.</i>
1060	1062	1066	1056	ν_{as} (S-C-S) <i>f.f.</i>
1000	998	1001	1001	ν (O-CH ₂) <i>f.f.</i>
			1000	ν (O-CH ₂) <i>e.f.</i>
960	957	935	952	δ (CH ₂) rock
860	854		844	ν_s (CF ₃)
710	711	711	711	ν_s (S-C-S)
	623	625	613	δ_s (CF ₃)
	559	557	547	δ_{oop} (C=S)
522	532	532	527	δ (CF ₃)
			449	δ (O-C-S)
452	452		447	δ (O-C-S)
	403	408	411	δ (S-C-S)
			397	δ (S-C-S)
	384		362	ν_s (S-Ni-S) <i>f.f.</i>
	363		359	τ (H-C-O-C)
	308		304	ν_{as} (S-Ni-S) <i>f.f.</i>
		246	264	ν (S-Ni-S)

^aRef. 12

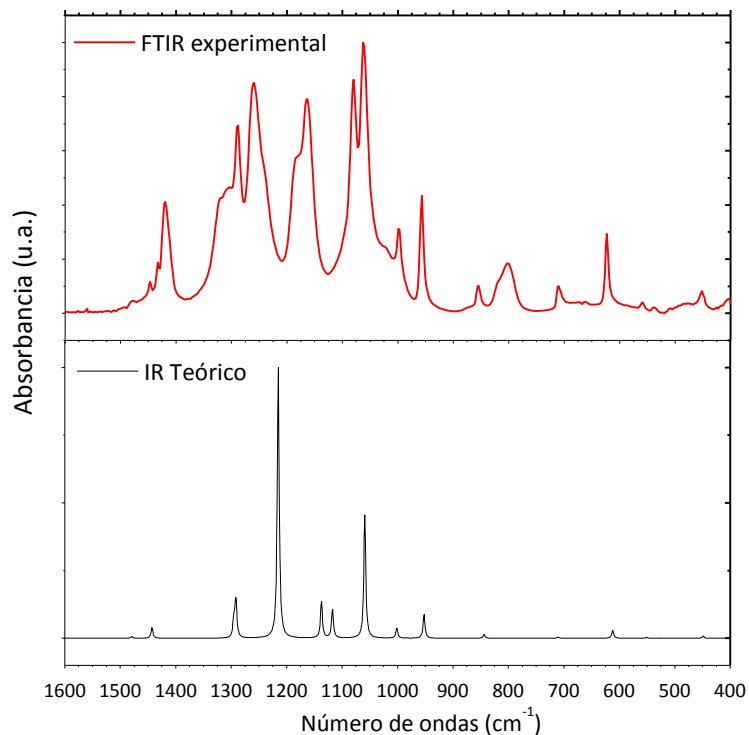


Figura 5.21. Comparación de los espectros IR experimental y teórico (B3LYP/6-311+G*) del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$, entre 1600 y 400 cm^{-1} .

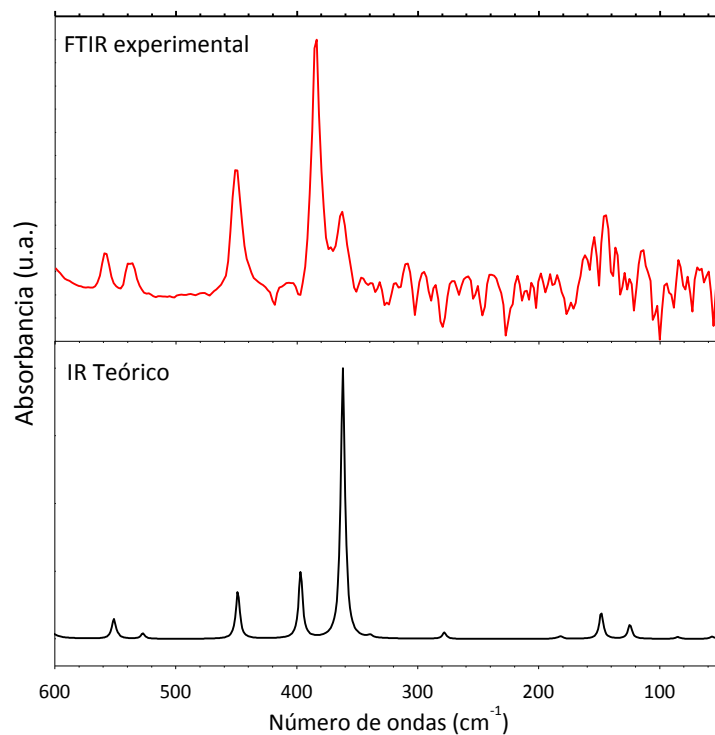


Figura 5.22. Comparación de los espectros IR experimental y teórico (B3LYP/6-311+G*) del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$, entre 600 y 100 cm^{-1} .

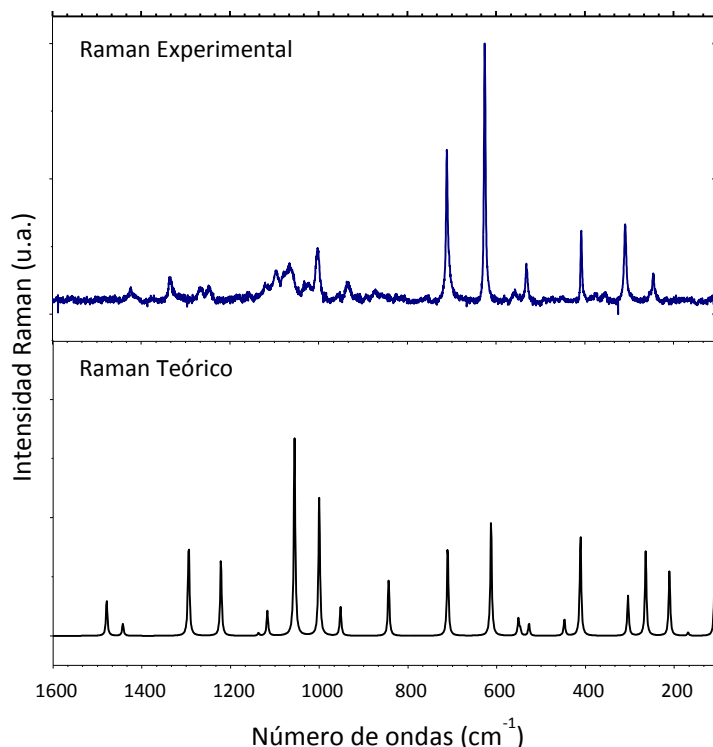


Figura 5.23. Comparación de los espectros Raman experimental y teórico (B3LYP/6-311+G*) del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$, entre 1600 y 100 cm^{-1} .

5.2.3. UV-visible

El espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ se midió en solución de diferentes concentraciones usando solventes con diferentes polaridades, a temperatura ambiente, con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2600 disponible en el CEQUINOR, en la región de 200 a 900 nm. La **Tabla 5.11** resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absortividades molares que pudieron ser calculadas a partir de los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos. Un ejemplo de estos gráficos se representa en la **Figura 5.24**. La **Figura 5.25** muestra los espectros del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M) en la región comprendida desde 320 a 900 nm y desde 200 a 700 nm.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, además de la utilización de la bibliografía correspondiente, y la comparación con los espectros del ligando y de complejos similares,^{10,11,12} se calculó el espectro UV-Visible del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$, utilizando la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*, bajo el programa Gaussian'03. La lectura de los espectros calculados se realizó haciendo uso del programa Gausssum 2.2.¹³

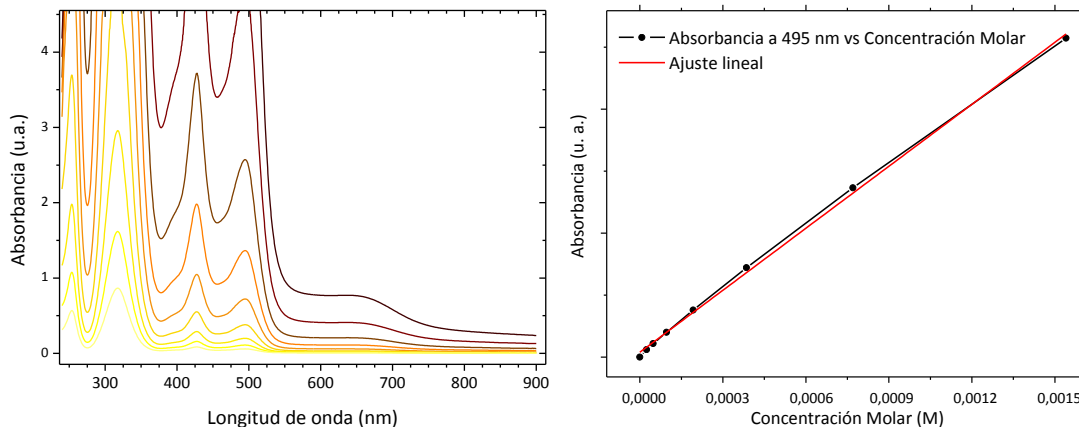


Figura 5.24. Espectro UV-visible del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ en solución de cloroformo en la región de 250 a 900 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar de $[Ni(CH_3(CH_2)_2OC(S)S)_2]$.

Tabla 5.11. Máximos de absorción y absortividades molares (ϵ) para cada máximo, obtenidos por espectroscopia UV-Visible del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ en solventes con diferentes polaridades

Solvente	$CHCl_3$	$CH_3C(O)CH_3$	CH_3CN	Asignación
ϵ_r	4,34	21,01	36,64	
λ_c [nm]	245	330	190	
			209 (18370)	
			241	
	254 (18950)		269 (12600)	$n \rightarrow \sigma^*$ Ligando
λ [nm]	318 (30450)		317 (11890)	$n S \rightarrow \pi^* C=S$
(ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])				$\pi \rightarrow \pi^* C=S$
	394	391		
	428 (2400)	424 (2220)	424	$d Ni \rightarrow \pi^* C=S$
	495 (1660)	490 (1370)	486 (133)	$d Ni \rightarrow \pi^* C=S$
	636 (125)	642 (150)	640 (107)	$d - d$

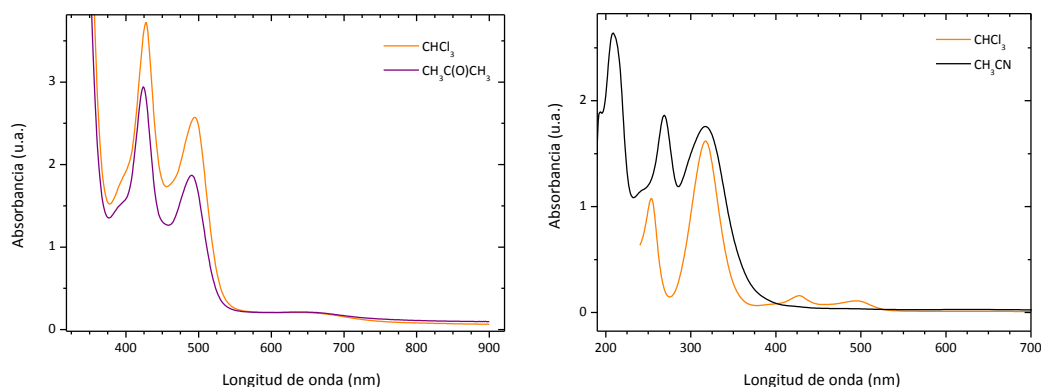


Figura 5.25. Espectros UV-visible del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M) en la región comprendida de 320 a 900 nm, y de 200 a 700 nm.

La banda de menor intensidad, alrededor de 640 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($> 10^{-3}$ M) fue asignada a $d - d$. En la región

alrededor 490 y 430 nm, se observan las transiciones de transferencia de carga metal – ligando, $d Ni \rightarrow \pi^* C=S$. Cercana a 320 nm se encuentra una de las bandas más intensas asignada a transiciones $n S \rightarrow \pi^* C=S$ y $\pi \rightarrow \pi^* C=S$. En los casos en los que la longitud de onda de corte del solvente lo permite, se observan dos absorciones importantes, la primera cercana a 250 nm y la segunda a 220 nm. La banda alrededor a 250 nm fue asignada a transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ Ligando.

Las energías de transición más intensas (expresadas como longitudes de onda) y sus correspondientes fuerzas del oscilador se enumeran en la **Tabla 5.12**, junto con la descripción de las absorciones experimentales en términos de las excitaciones monoeléctricas verticales dominantes, mientras que la tabla completa se encuentra en el Anexo, **Tabla A.5.7**. Se calculó el factor de escalado necesario para comparar de forma correcta los espectros teóricos con los experimentales y así poder asignar adecuadamente el espectro electrónico. La **Figura 5.26** presenta los espectros electrónicos calculados, su comparación con el espectro experimental y la regresión lineal con la que se calculó el factor de escalado utilizado.

Tabla 5.12. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas calculadas con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*

N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	TD-B3LYP/6-31+G*		Experimental (Sc. CHCl ₃)	
				Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f_{nm}
4	19597,79	510,26	<0,01	H-6->LUMO (94%)		636	-
5	24443,61	409,10	0,02	HOMO->L+1 (93%)		495	0,01
8	29107,14	343,56	0,0243	H-2->L+1 (91%)	H-4->LUMO (4%)	428	0,01
9	29409,60	340,03	<0,01	HOMO->L+2 (91%)		394	<0,01
10	30054,04	332,73	<0,01	H-1->L+2 (95%)	H-5->LUMO (4%)		
15	34505,44	289,81	0,26	H-7->LUMO (22%), H-4->LUMO (35%), H-3->L+2 (32%)		318	0,43
16	35663,66	280,40	0,40	H-7->LUMO (17%), H-4->LUMO (42%), H-3->L+2 (26%)			
31	43544,56	229,65	0,30	H-7->LUMO (37%), H-5->L+1 (19%), H-3->L+2 (15%)		254	0,09
41	48808,98	204,88	0,19	HOMO->L+15 (8%)			
47	51589,19	193,84	0,06	H-10->L+1 (82%)	H-4->L+3 (9%)		
51	51962,63	192,45	0,10	H-4->L+4 (91%)	H-4->L+3 (3%)		
61	53762,87	186,00	0,06	H-9->L+2 (86%)			
				H-1->L+10 (13%), H-1->L+12 (21%), HOMO->L+15 (51%)			
				H-1->L+13 (4%)			

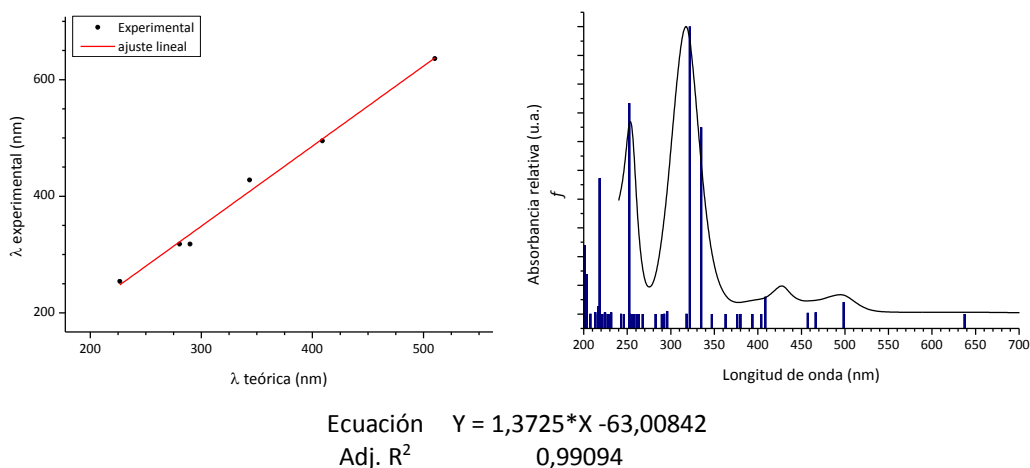


Figura 5.26. Comparación de los espectros UV-visible experimental (trazo continuo) y teórico (barras azules) del $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*.

Por otro lado, la **Figura 5.27** reproduce el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera, mientras que la **Figura 5.28** representa la topología de dichos orbitales.

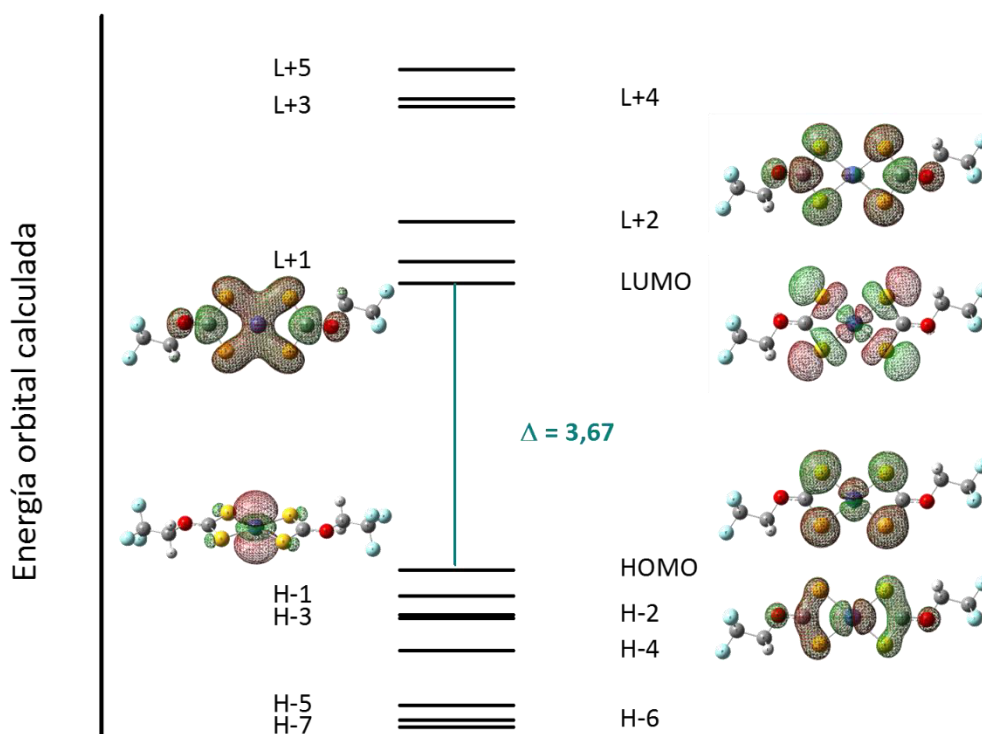


Figura 5.27. Diagrama de orbitales de $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$.

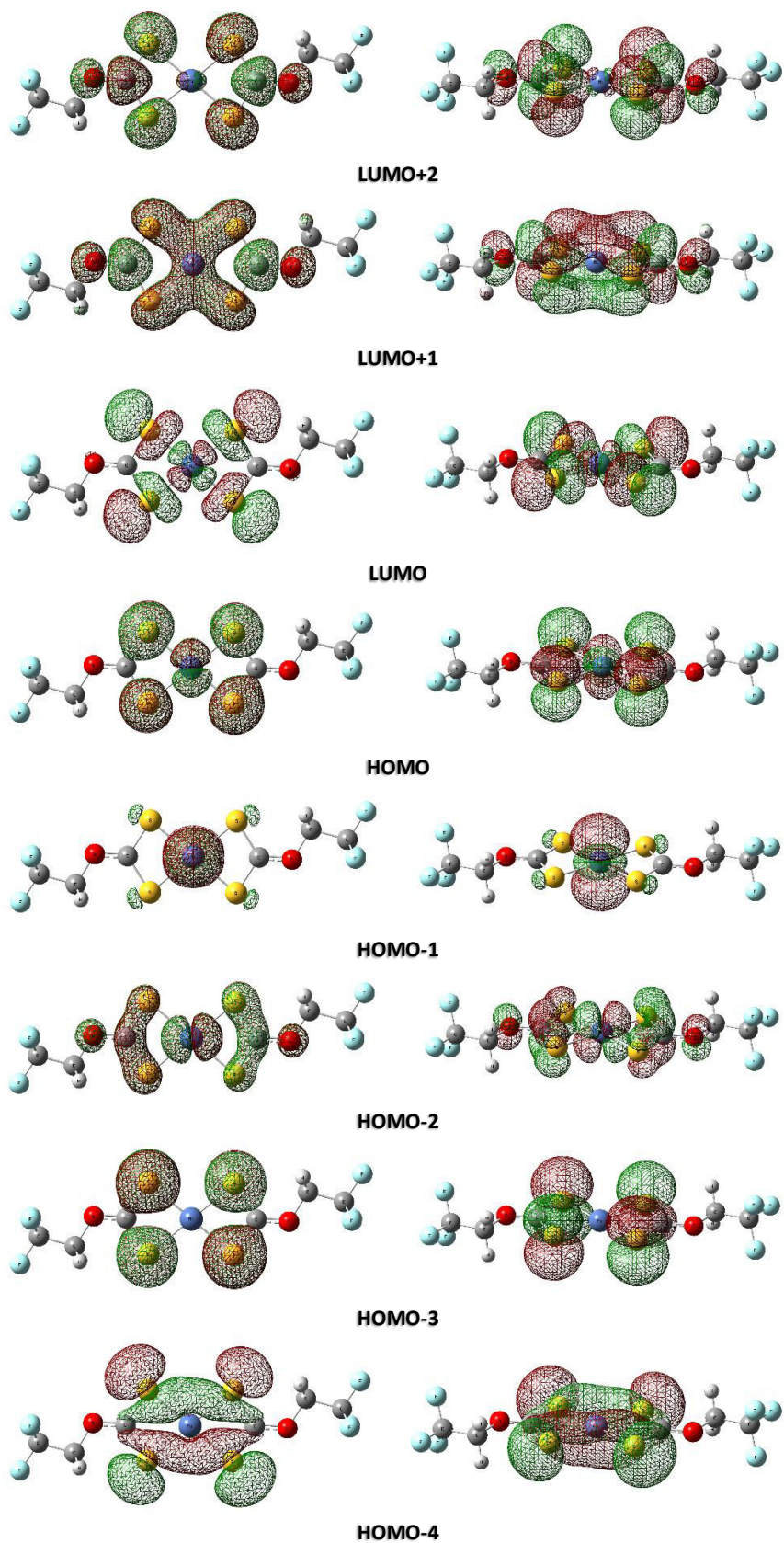
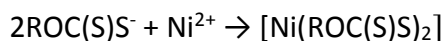
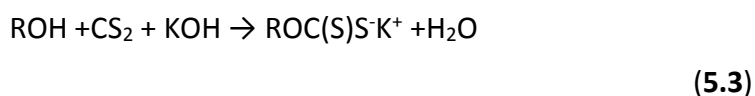


Figura 5.28. Representación esquemática de los orbitales moleculares del complejo $[Ni(CF_3CH_2OC(S)S)_2]$, asociados con las transiciones electrónicas para las bandas de absorción UV.

5.3. [Ni(CH₃OC(S)S)₂], [Ni(CH₃CH₂OC(S)S)₂] y [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂]

La síntesis de los complejos, bisalquilxantato de níquel (II), [Ni(ROC(S)S)₂] (R = CH₃-, CH₃CH₂-, ((CH₃)₂CH-) se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.¹ Primero se preparó el alquilxantato de potasio, ROC(S)SK, a partir del alcohol correspondiente y sulfuro de carbono en medio alcalino. Los complejos [Ni(ROC(S)S)₂] fueron preparados por reacción en relación 2:1 de equivalentes molares de ROC(S)S⁻K y NiCl₂·6H₂O respectivamente, ambos en solución de acetona como solvente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, luego de las cuales se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida verde oscura. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener cristales.



El [Ni(CH₃OC(S)S)₂] se obtuvo como un polvo marrón oscuro, mientras que el [Ni(CH₃CH₂OC(S)S)₂] cristaliza en dos formas diferentes, tanto en forma de agujas (simetría triclinica) o como cuadrados planos (simetría ortorrómbica).^{3,4} Estos dos tipos de cristales se pueden observar en la **Figura 5.29**. El [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂] fue obtenido como cristales rectangulares de color verde oliva. La identificación y el control de la pureza de estos complejos se llevaron a cabo con espectroscopia FT-IR. Los espectros infrarrojos fueron asignados gracias a los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos (B3LYP/6-31+G*) y bibliografía.^{19,20,21,22}



Figura 5.29. Cristales en forma de agujas y cuadrados planos de color verde de [Ni(CH₃CH₂OC(S)S)₂] obtenidos por evaporación lenta del solvente de reacción.

Estos complejos han sido ampliamente estudiados en la literatura, incluyendo sus espectros vibracionales y electrónicos.^{10,11,12,20,21,22,23} Se han incluido en este trabajo de

Tesis Doctoral a modo comparativo y para el estudio de sus propiedades electrónicas con el uso de luz sincrotrón, como se verá en el **Capítulo 7**.

En la **Tabla 5.13** se listan los números de ondas obtenidos por espectroscopia FT-IR de los modos vibracionales más representativos de los complejos con fórmula [Ni(ROC(S)S)₂] preparados en este trabajo. En la **Figuras 5.30** y **5.31** se muestran los espectros FT-IR experimentales para cada complejo, en las zonas de 1600 a 400 cm⁻¹ y de 600 a 100 cm⁻¹. En dichas figuras se marcan con diferentes colores los modos ν (C–O)_[O–C(S)], ν_{as} (S–C–S), ν (O–C)_R, δ (O–C–S) y ν_s (S–Ni–S), donde R corresponde al resto alquílico del ligando xantato, R = CH₃–, CH₃CH₂–, CF₃CH₂–, (CH₃)₂CH–, CH₃(CH₂)₂–. Puede observarse que los modos vibracionales listados no varían significativamente en energía (número de ondas) al comparar los distintos complejos. Pero, como era esperable se puede observar un corrimiento en el número de ondas al comparar los modos vibracionales del grupo xantato y el complejo de Ni(II) correspondiente. Como se vio en el **Capítulo 2**, la banda correspondiente al estiramiento ν (C–O)_[O–C(S)] en el CH₃(CH₂)₂OC(S)SK se encuentra a 1152 cm⁻¹ mientras que en el complejo con Ni(II) se observan dos señales asignadas a este modo vibracional, a 1280 y a 1268 cm⁻¹. La distancia O–C(S) disminuye al formarse el complejo, de 1,349 Å en el xantato a 1,308 Å en el complejo, aumentando el carácter de doble enlace del O–C(S) e incrementando el número de ondas de la banda correspondiente al modo ν (C–O)_[O–C(S)].

Tabla 5.13. Números de ondas experimentales (FT-IR) para [Ni(ROC(S)S)₂], con R = CH₃–, CH₃CH₂–, CF₃CH₂–, (CH₃)₂CH–, CH₃(CH₂)₂–

[Ni(ROC(S)S) ₂]					Asignación
CH ₃ –	CH ₃ CH ₂ –	CF ₃ CH ₂ –	(CH ₃) ₂ CH–	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	
1253	1279	1289		1280	ν (C–O) _[O–C(S)]
1234	1263	1260	1278	1268	
1083	1058	1080		1044	ν_{as} (S–C–S)
1040	1026	1062	1082	1035	
948	999	998	1414	933	ν (O–C) _R
621	662	711		665	ν_s (S–C–S)
578	554	559		558	δ_{oop} (C=S)
548			559		δ (C–O–C)
455	435	452	457	468	δ (O–C–S)
	383	384	362	380	ν (S–Ni–S)
	282		263	282	

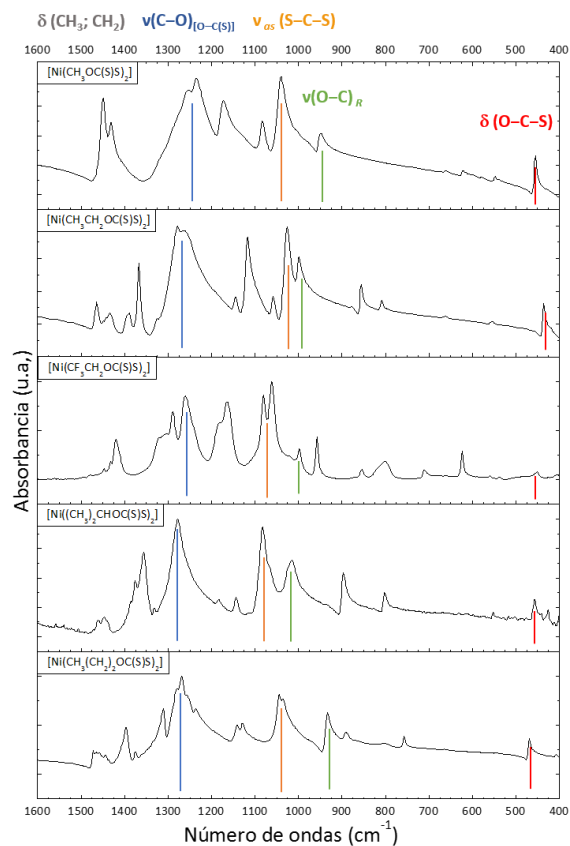


Figura 5.30. Espectros FT-IR de $[Ni(ROC(S)S)_2]$ con $R = CH_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$, y $CH_3(CH_2)_2-$ en la región de 1600 a 400 cm^{-1} .

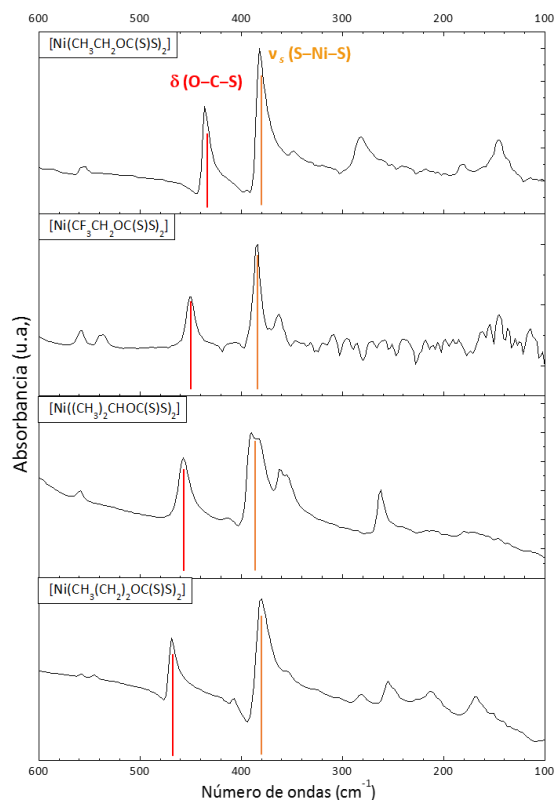


Figura 5.31. Espectros FT-IR de $[Ni(ROC(S)S)_2]$ con $R = CH_3-$, CH_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$, $CH_3(CH_2)_2-$ en la región comprendida entre 600 y 100 cm^{-1} .

5.4. Conclusiones

Se ha realizado la síntesis y posterior estudio de dos complejos de níquel (II) conteniendo sólo ligandos de la familia de los xantatos, el n-propilxantato y el trifluoroetilxantato. Además, se llevó a cabo la síntesis y purificación de otros tres complejos de fórmula [Ni(ROC(S)S)₂], con R = CH₃–, CH₃CH₂– ó (CH₃)₂CH–.

Mediante cálculos computacionales realizados con el programa Gaussian'03W, empleando el funcional B3LYP y las funciones bases 6-31+G*, se optimizaron las estructuras para los complejos presentados aquí, a partir de las cuales se calcularon los espectros vibracionales. Mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) se calcularon las energías de transición a estados electrónicamente excitados, lo cual ayudó en la interpretación de la naturaleza de las bandas de absorción de los espectros UV-visible experimentales.

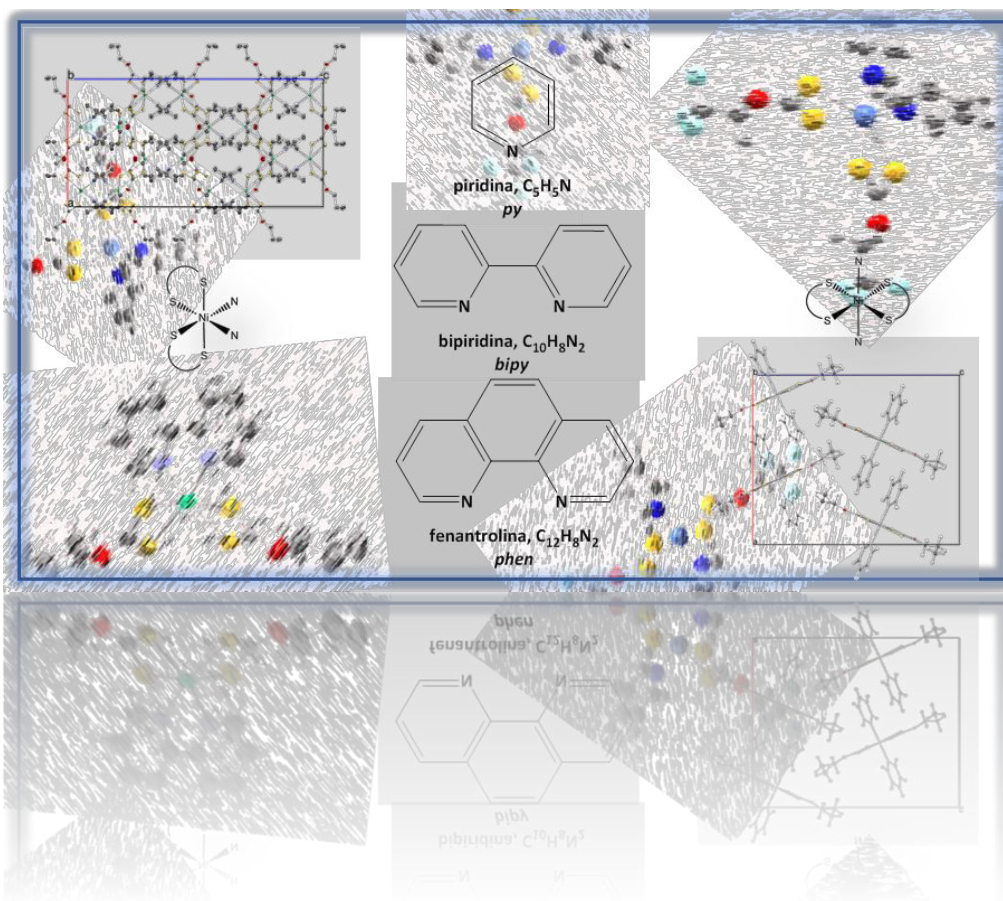
Se obtuvieron cristales del complejo Ni[(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] adecuados para la determinación de la estructura cristalina, por difracción de Rayos X, a pesar de estar reportada previamente, ya que otros ejemplos de este tipo de complejos pueden cristalizar en más de un sistema cristalino. A diferencia del [Ni(CH₃CH₂OC(S)S)₂], que cristaliza tanto en el sistemas triclinico y ortorrómbico (ver **Figura 5.29**)^{2,3} sólo se obtuvo y reportó la estructura con simetría triclinica para el complejo con el xantato de n-propilo como ligando. En la estructura cristalina previamente reportada del [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂] no se observaron las interacciones (contactos cortos) entre diferentes unidades del complejo.¹

Las transiciones observadas en el espectro electrónico del complejo con trifluoroetilxantato como ligando muestran un pequeño desplazamiento a menores energías (mayor longitud de onda) al compararlo con el espectro de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂].

5.5. Bibliografía

- 1 G. W. Watt, B. J. McCormick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 898.
- 2 M. J. Cox, E.R.T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, 111.
- 3 M. Franzini, *Z. Kristallogr.*, 1963, 118, 393.
- 4 T. Mizota, Y. Fujii, H. Asahina, *Techn. Rep. Yamaguchi Univ.*, 1980-12, 2(4), 389.
- 5 A. Bondi, *J. Phys Chem.*, 1964, 68, 441.
- 6 F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press., 2005.
- 7 Weinhold F. and Landis C. R., *Getting Started in Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, 2012 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- 8 S. L. Wei, P. C. Gao, Y. Y. Zhao, H. g. Wang, X. Zheng, *J. Raman Spectrosc.*, 2011, 42, 5, 1025.
- 9 <http://cccbdb.nist.gov/vsf.asp>
- 10 Song-Lin Wei, Ping-Cai Gao, Yan-Ying Zhao, Hui-gang Wang, Xuming Zheng, *J. Raman Spectrosc.*, 2011, 42, 5, 1025.
- 11 F. Drawert, K.H. Reuther, F. Born, *Chem. Ber.*, 1960, 93, 12, 3056.
- 12 H. Isci, Ö. Dag, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3909.
- 13 N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, 2008, 29, 839-845.
- 14 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. (2004).
- 15 L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 953.
- 16 L. A. Kosareva, S. V. Larionov, *B. Acad. Sci. USSR Ch.*, 1975, 5, 1211.
- 17 L. A. Kosareva, S. V. Larionov, *B. Acad. Sci. USSR Ch.*, 1976, 7, 1451.
- 18 G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, *Zh Strukt Khim*, 1987, 28, 1, 98.
- 19 G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, I. A. Baidina, V. V. Bakakin, S. V. Borisov, *Zh Strukt Khim*, 1979, 20, 3, 520.
- 20 G. W. Watt, B. J. McCormick, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 753.
- 21 A. Ray, D. N. Sathyanarayana, G. D. Prasad, C. C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 1973, 29A, 1579.
- 22 K. J. Cavell, C. G. Sceney, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1973, 5, 319.
- 23 K. J. Cavell, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1974, 8, 447.

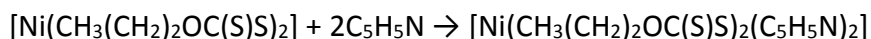
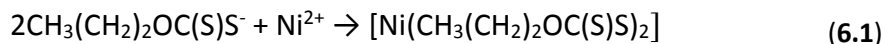
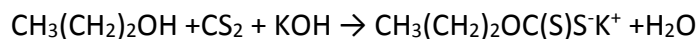
Capítulo 6:



6.1. [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]

6.1.1. Síntesis

El complejo de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] fue preparado por la reacción en relación 2:2:1 de equivalentes molares de n-propilxantato de potasio (CH₃(CH₂)₂OC(S)S⁻K), piridina (C₅H₅N, py) y NiCl₂.6H₂O respectivamente, en solución de acetona, siguiendo la reacción de preparación de complejos similares.^{1,2,3,4,5} La síntesis del bis-n-propilxantato de níquel (II), [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el **Capítulo 5 (Inciso 5.1.1.)**. El complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] fue preparado por reacción en relación 2:1 de equivalentes molares de CH₃(CH₂)₂OC(S)S⁻K y NiCl₂.6H₂O respectivamente, ambos en solución con acetona. Luego de mantener en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, se agregaron gota a gota 2 equivalentes molares de piridina, se dejó en agitación diez minutos, transcurridos los cuales, se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida de color verde esmeralda. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener unos cristales de color verde esmeralda, solubles en solventes orgánicos. La **Ecuación 6.1** detalla las ecuaciones en cada paso de la preparación del complejo.



6.1.2. Estructura cristalina

Los cristales para el análisis de difracción de Rayos X se obtuvieron por evaporación lenta del solvente utilizado en la preparación del complejo. Durante la selección de los cristales para la medida de difracción de Rayos X se encontraron dos tipos de cristales que se diferenciaban en la forma, siendo uno en bloque y el otro plano. Los dos tipos de cristales se midieron por separado resultaron ser dos isómeros del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂], el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] y el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]. Este complejo no ha sido reportado anteriormente, por lo que en este trabajo se detalla la preparación y la estructura cristalina de los isómeros *cis* y *trans*.

Los datos de Rayos X se colectaron en un difractómetro Bruker D8 KAPPA series II con un sistema de detección de área APEX II con el programa Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009, con el que fueron reducidos y corregidos los datos por absorción. La estructura se resolvió por métodos directos empleando el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008 y luego fue completada mediante métodos de Fourier con los átomos diferentes de H refinados anisotrópicamente por métodos de cuadrados mínimos empleando una matriz completa, mediante el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008.

El complejo *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial *Fddd*) conteniendo 16 unidades de complejo en cada celda unidad con las siguientes dimensiones: $a = 14,532(3) \text{ \AA}$, $b = 21,130(4) \text{ \AA}$, $c = 29,148(4) \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Un resumen de los datos cristalográficos obtenidos se muestra en la **Tabla 6.1**. La tabla completa, con los parámetros correspondientes a la recolección de datos y el procesamiento de los parámetros, además de las tablas con las coordenadas atómicas y otros parámetros geométricos se encuentran en el **Anexo, Tablas A.6.1-A.6.5**. En la **Figura 6.1** se muestra la estructura cristalina del compuesto, mientras que en la **Figura 6.2** se presenta una representación del empaquetamiento (*packing*) del complejo estudiado.

Tabla 6.1. Datos cristalográficos para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ Ni O ₂ S ₄	
Peso	487,34 Da	
Densidad (calculado)	1,447 g cm ⁻³	
<i>F</i> (000)	4064	
Temperatura	100(1) K	
Tamaño del cristal	0,28 x 0,25 x 0,18 mm	
Color del cristal	verde	
Descripción del cristal	bloque	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	ortorrómbico	
Grupo espacial	<i>Fddd</i>	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14,532(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21,130(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 29,148(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	8950(3) Å ³	
<i>Z</i>	16	

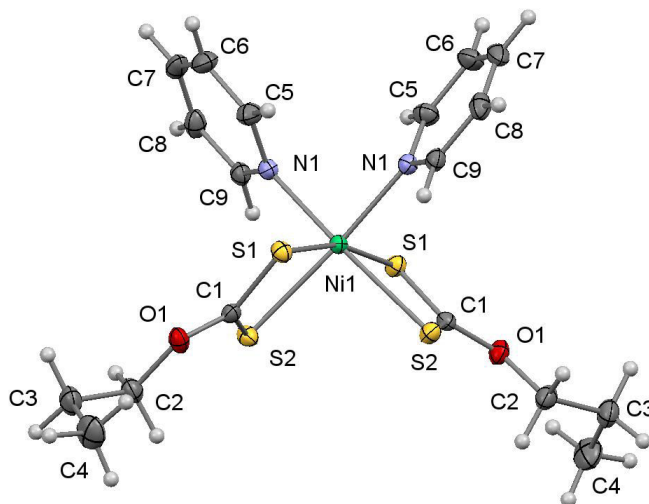


Figura 6.1. Diagrama ORTEP del *cis*-[Ni(CH₃CH₂CH₂OC(S)S)₂(py)₂] mostrando la conformación del ligando, la coordinación al centro metálico y el esquema de numeración de átomos seleccionados. Los desplazamientos elipsoidales de los átomos diferentes al hidrógeno son graficados con un nivel de probabilidad del 50 %.

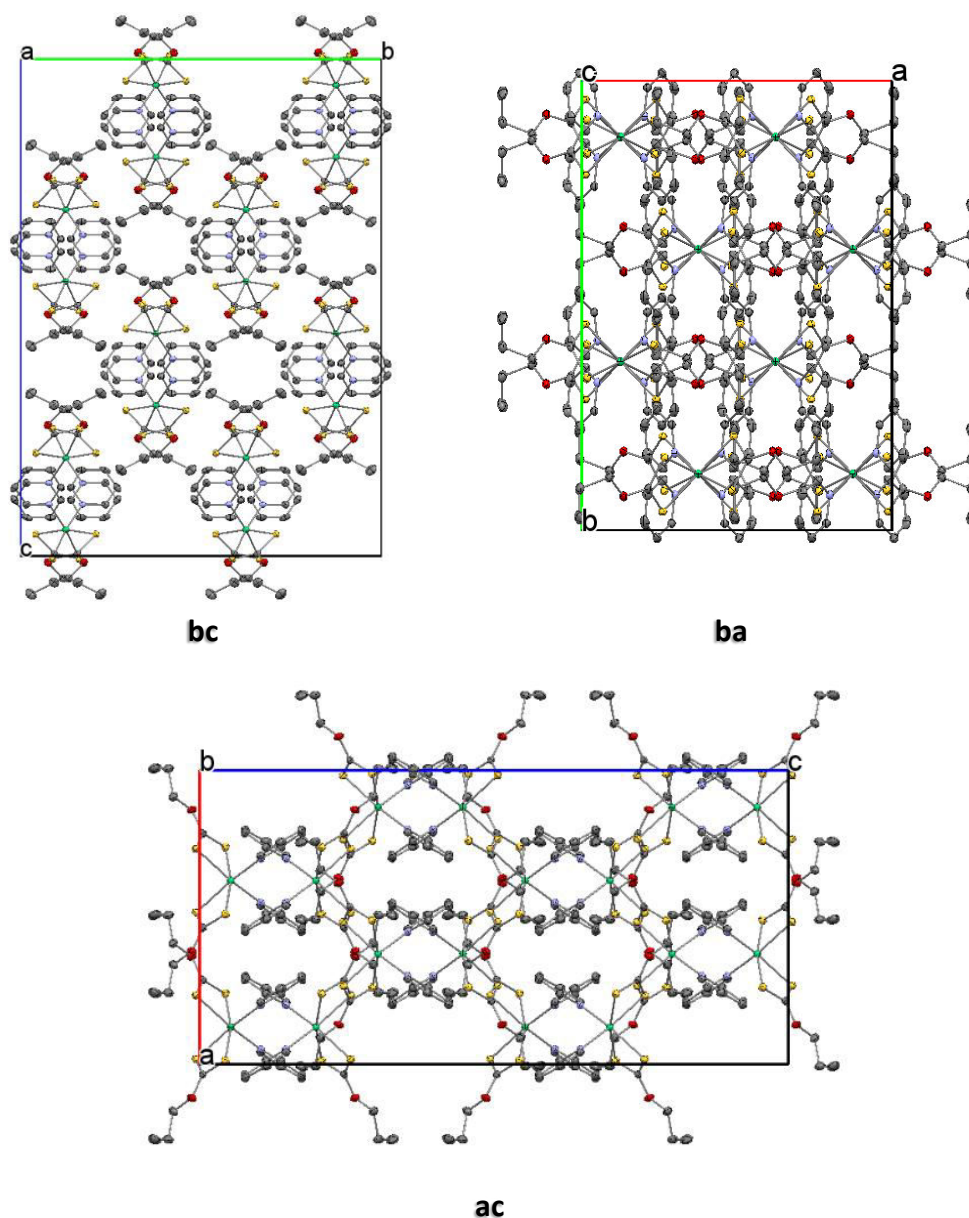


Figura 6.2. Empaquetamiento cristalino (*packing*) de *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] obtenido por cristalografía de Rayos X, vistas a lo largo de los planos bc, ac y ba.

El átomo de níquel está localizado dentro de una esfera de coordinación *cis*-octaédrica (de coordinación seis), *cis*-N₂S₄. Las moléculas se asocian en un arreglo tridimensional supramolecular por una variedad de interacciones $\pi \cdots \pi$, C–H \cdots S y C–H \cdots O, que desempeñan un importante papel en la estabilización de la estructura cristalina. Estas interacciones se muestran en las **Figuras 6.3**. Este tipo de interacciones también se encontraron en complejos similares.^{1-5,6} En la **Tabla 6.2** se resumen las distancias, en Å, encontradas para las distintas interacciones presentes en el cristal.

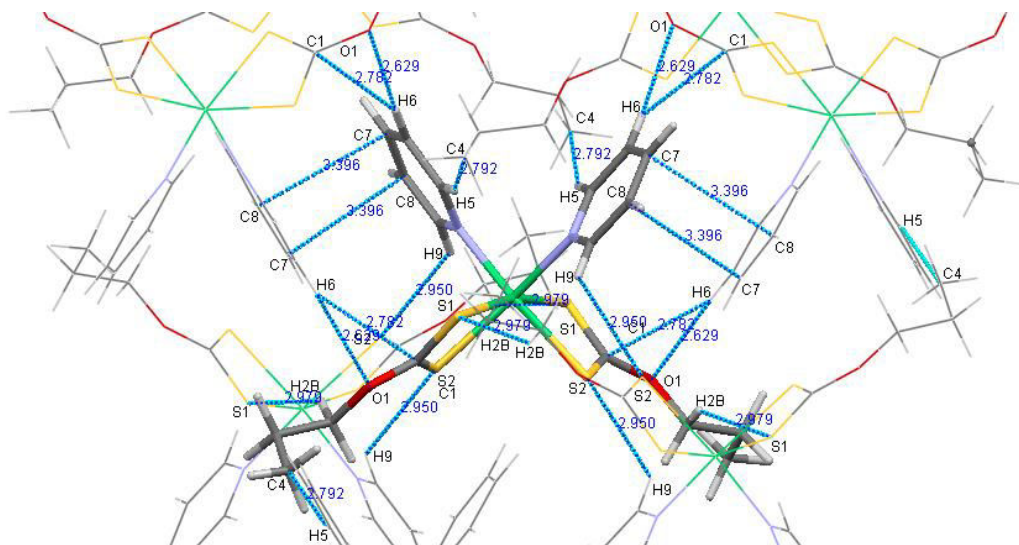


Figura 6.3. Detalle de las interacciones y los contactos intermoleculares presentes en el empaquetamiento cristalino (packing) del *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂].

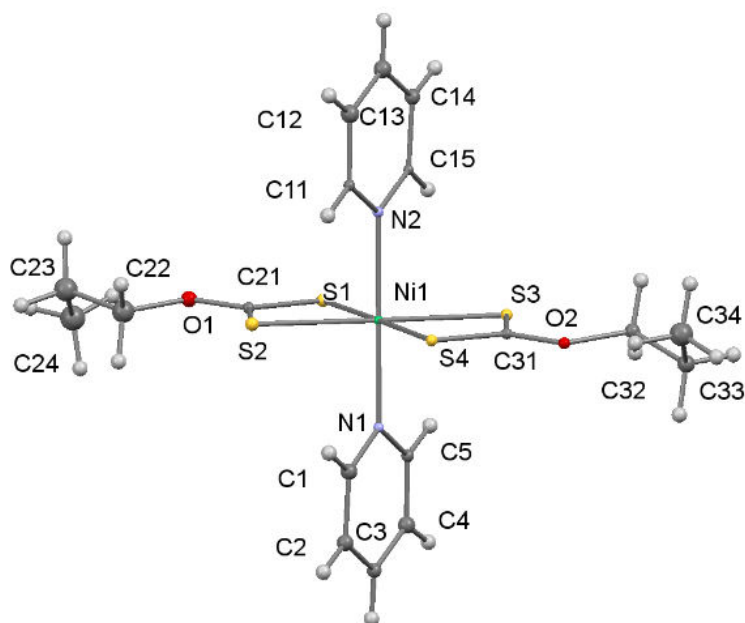
Tabla 6.2. Distancias (Å) encontradas para las interacciones intermoleculares $\pi \cdots \pi$, C–H \cdots S y C–H \cdots O

	$\pi \cdots \pi$	C–H \cdots S	C–H \cdots O
<i>cis</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	3,396	2,950	2,629
suma RdW		2,70	2,35

El complejo *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial *Pna*2₁) conteniendo 4 unidades de complejo en cada celda unidad con las siguientes dimensiones: a = 16,9839(10) Å, b = 6,0656(4) Å, c = 20,7121(14) Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Un resumen de los datos cristalográficos obtenidos se muestra en la **Tabla 6.3**. La Tabla completa, con los parámetros correspondientes a la recolección de datos y el procesamiento de los parámetros, además de las tablas con las coordenadas atómicas y otros parámetros geométricos se encuentran en el **Anexo, Tablas A.6.6-A.6.9**. En la **Figura 6.4** se muestra la estructura cristalina del compuesto, mientras que en la **Figura 6.5** se presenta una representación del empaquetamiento (*packing*) del complejo estudiado.

Tabla 6.3. Datos cristalográficos para el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]

Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ Ni O ₂ S ₄	
Peso Molecular	487,34 Da	
Densidad (calculada)	1,517 g cm ⁻³	
F(000)	1016	
Temperatura	100(1) K	
Tamaño del cristal	0,13 x 0,11 x 0,01 mm	
Color del cristal	verde	
Descripción del cristal	plano	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	<i>Pna</i> 2 ₁	
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 16,9839(10) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 6,0656(4) Å	<i>β</i> = 90°
	<i>c</i> = 20,7121(14) Å	<i>γ</i> = 90°
Volumen	2133,7(2) Å ³	
Z	4	

**Figura 6.4.** Diagrama ORTEP del *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] mostrando la conformación del ligando, la coordinación al centro metálico y el esquema de numeración de átomos seleccionados.

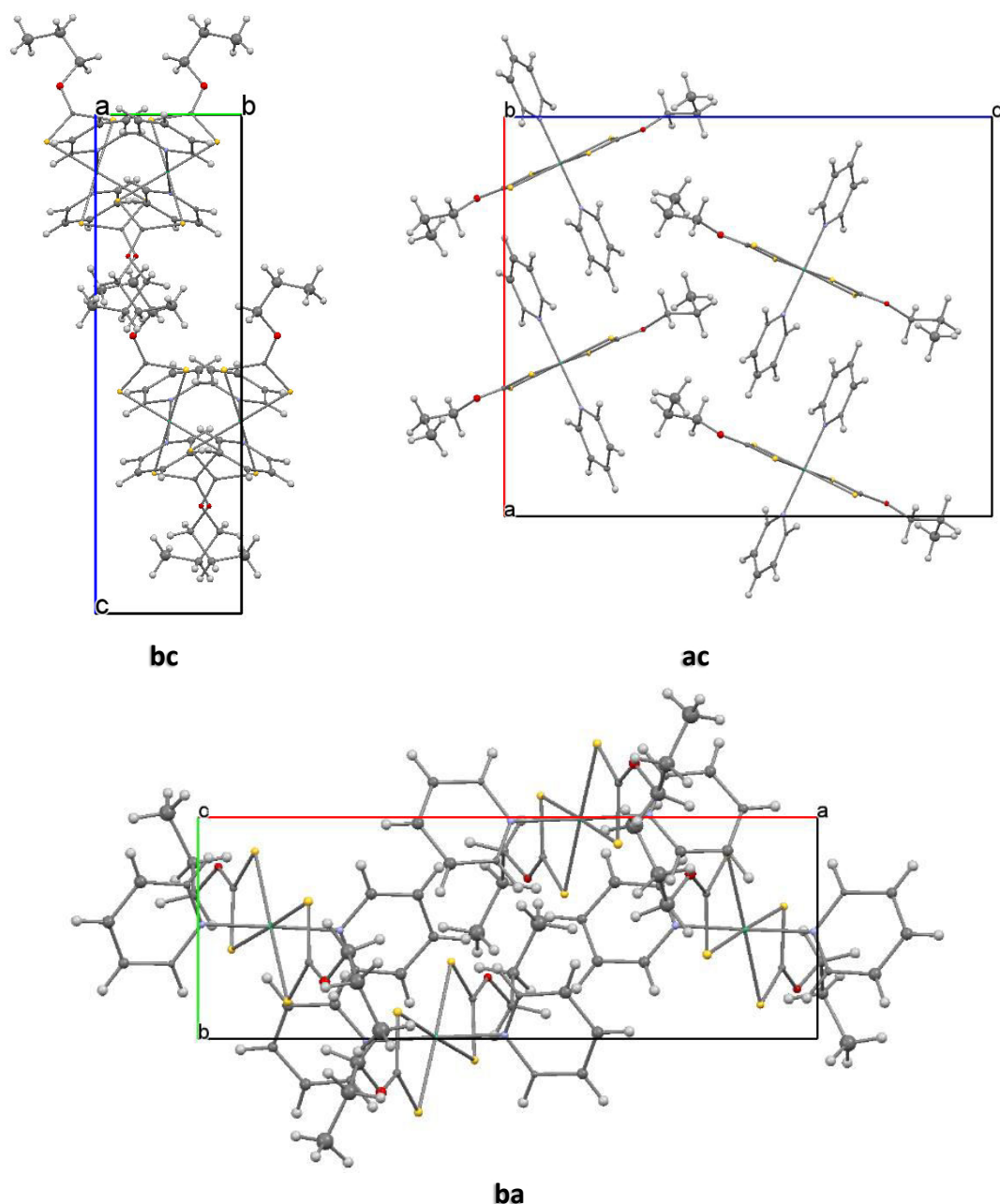


Figura 6.5. Empaquetamiento cristalino (*packing*) de *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] obtenido por cristalografía de Rayos X, vistas a lo largo de los planos bc, ac y ba.

El átomo de níquel está localizado en el centro de inversión y existe dentro de una esfera de coordinación *trans*-octaédrica (de coordinación seis), *trans*-N₂S₄. Las moléculas se asocian en un arreglo tridimensional supramolecular por una variedad de interacciones C–H⋯π, C–H⋯S y C–H⋯O, **Figura 6.6**, que desempeñan un importante papel en la estabilización de la estructura cristalina. Las moléculas forman cadenas por interacciones S⋯S, que se muestran en la **Figura 6.7**. Este tipo de interacciones también se encontraron en complejos similares.^{7,8,9,10,11,12}

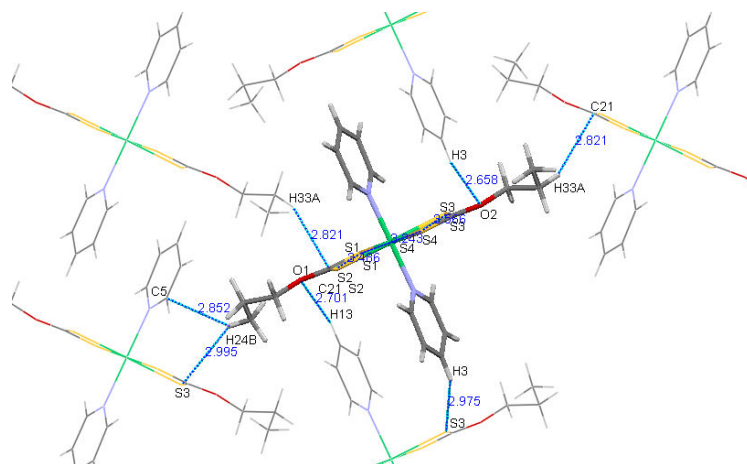


Figura 6.6. Detalle de las interacciones y los contactos intermoleculares presentes en el empaquetamiento cristalino (*packing*) del *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂].

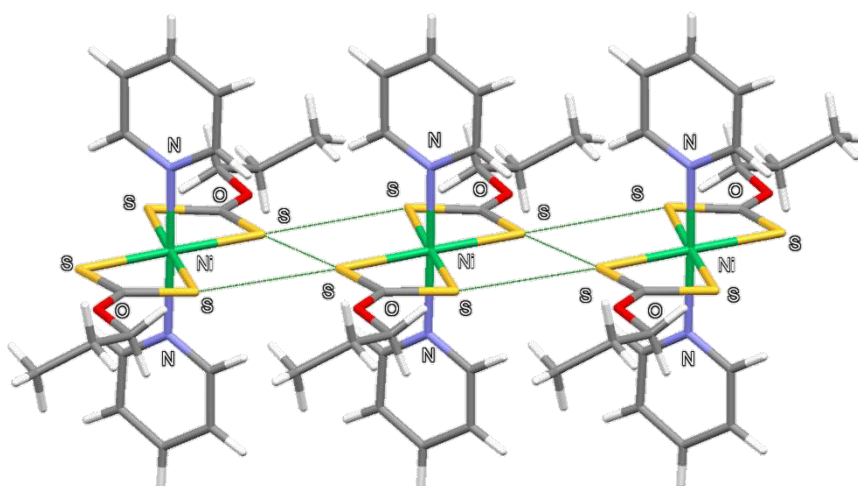


Figura 6.7. Detalle de las interacciones S...S presentes en *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂].

Tabla 6.5. Distancias (Å) encontradas para las interacciones intermoleculares C-H...π, C-H...S, C-H...O y S...S

	C-H...π	C-H...S	C-H...O	S...S
<i>trans</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	2,852	2,975	2,658	3,243
		2,995	2,701	3,486
suma RdW		2,70	2,35	3,40

Al formarse los aductos con piridina, se ven aumentos en las distancias interatómicas Ni-S y una disminución en el ángulo S-Ni-S, comparando con el complejo de partida [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] (**Tablas 6.6 y 6.7**). Estos cambios pueden atribuirse a la transformación de la esfera de coordinación de cuadrada plana a octaédrica. Además, la distancia (S)C-OC para este tipo de complejos es más corta que la distancia (S)CO-C, atribuible a la mayor proporción del carácter π en los enlaces (S)C-OC en comparación con los (S)CO-C.^{1,2,13}

Tabla 6.6. Distancias de enlaces promedio (Å) seleccionados para los dos isómeros del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] y comparación con [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

	d Ni-S	d Ni-N	d C-S	d (S)C-OC	d (S)CO-C
[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂]	2,208 – 2,226	-	1,695	1,304 – 1,308	1,461 – 1,466
<i>trans</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	2,445 – 2,491	2,097 – 2,099	1,696 – 1,705	1,330 – 1,322	1,445 – 1,457
<i>cis</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	2,444 – 2,468	2,089	1,696	1,337	1,448

Tabla 6.7. Ángulos seleccionados para los dos isómeros del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] y comparación con [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

	α S-Ni-S		
[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂]	S(1)-Ni-S(2)	79,32	
	S(1)-Ni-S(4)	174,52	
	S(1)-Ni-S(3)	99,68	
	S(2)-Ni-S(3)	175,05	
	S(2)-Ni-S(4)	101,25	
	S(3)-Ni-S(4)	79,28	
<i>trans</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	S(1)-Ni-S(2)	73,62	
	S(1)-Ni-S(4)	178,95	
	S(1)-Ni-S(3)	107,86	
	S(2)-Ni-S(3)	178,34	
	S(2)-Ni-S(4)	105,37	
	S(3)-Ni-S(4)	73,16	
<i>cis</i> -[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂]	S(1)-Ni-S(2)	73,38	
	S(1)-Ni-S(4)	97,28	
	S(3)-Ni-S(2)	97,28	
	S(1)-Ni-S(3)	166,88	
	S(2)-Ni-S(4)	91,56	
	S(3)-Ni-S(4)	73,38	

6.1.3. Espectroscopia vibracional, FT-IR y Raman

Los espectros FT-IR y Raman se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura, complejos con fórmula general [Ni(ROC(S)S)₂], el n-propilxantato de potasio (Estudiado en el **Capítulo 2**) y el ligando donador de nitrógeno, piridina (C₅H₅N, py), que ayudaron a esclarecer y completar la asignación.^{11,14,15,16,17,18,19,20,21,22} Además, los espectros medidos en la zona baja de energía, comprendida entre 400 y 100 cm⁻¹ fueron asignados comparando con el complejo cuadrado plano, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], estudiado en el **Capítulo 5** y diferentes reportes de complejos conteniendo el grupo NiS₄ en su estructura.^{12,23,24}

En la **Tabla 6.8** se listan los números de ondas (cm⁻¹) encontrados experimentalmente (FT-IR y FTRaman) de los modos vibracionales más representativos y las asignaciones correspondientes. En la **Figura 6.8 y 6.9** se presentan los espectros IR y Raman.

Tabla 6.8. Números de ondas experimentales (cm⁻¹) para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]

Experimental		Asignación propuesta	Experimental		Asignación propuesta
FT-IR	Raman		FT-IR	Raman	
3094					
3079	3076		1152		
3059	3062		1148	1149	δ (CH) _{py}
3051	3053	ν (CH) _{py}	1140		
3043				1122	δ (CH ₂) _{n-propilo}
3028			1109		
3013			1066	1067	δ (CH) _{py}
2966	2960		1055		ν_{as} (C-C-C)
2952			1044		δ (anillo)
2936	2941	ν_{as} y ν_s (CH ₂ ; CH ₃) _{n-propilo}	1038	1038	ν_{as} (S-C-S)
2925			1009	1009	δ (CH) _{py}
2875	2878		1002		
2854			983		δ (anillo) _{en el plano}
1597	1595		949	946	δ (CH) _{py}
1573	1569	ν (anillo)	934	934	ν (O-C) _{npropilo}
1484		ν (anillo)	901		
1464		δ (CH ₂) _{n-propilo}	872	873	ν_s (C-C-C)
1453			774	770	δ (C-C-C) _{npropilo}
1441		ν (anillo)			δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{fuera del plano}
1420		δ (CH) _{py}	757		δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{fuera del plano}
1397					δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{fuera del plano}
1384		δ (CH ₂) _{n-propilo}	699		δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{fuera del plano}
1362		δ (CH) _{py} ; ν (anillo)	668	667	ν_s (S-C-S)
1353			649	651	δ (anillo) _{en el plano}
1346			630	627	δ (anillo) _{en el plano}
1312			573	569	δ_{oop} (C=S)
1280			469		δ (O-C-S)
1270	1274	δ (CH ₂) _{n-propilo}	461	460	δ (O-C-S)
1241			445		δ (anillo) _{fuera del plano}
1216	1220	δ (CH) _{py}		439	δ (S-C-S) _{npropilo}
1205			354	352	ν (S-Ni-S)
1189	1185	ν (C-O) _[O-C(S)]	281		ν (S-Ni-S)
1178			246	243	ν (N-Ni-N)
1162	1163		227		

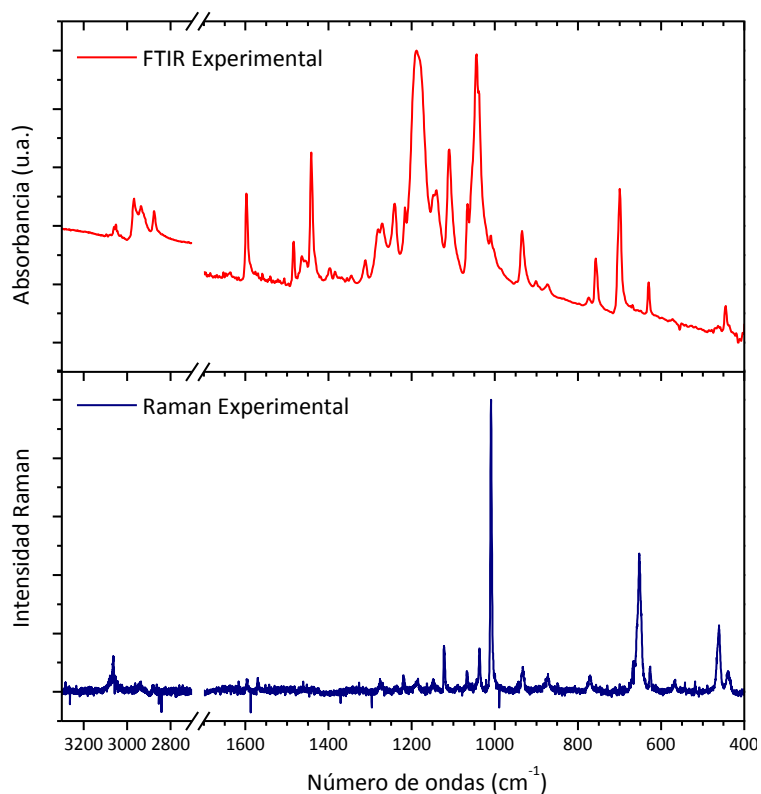


Figura 6.8. Comparación de los espectros FT-IR y Raman experimentales del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ entre 3300 y 400 cm^{-1} .

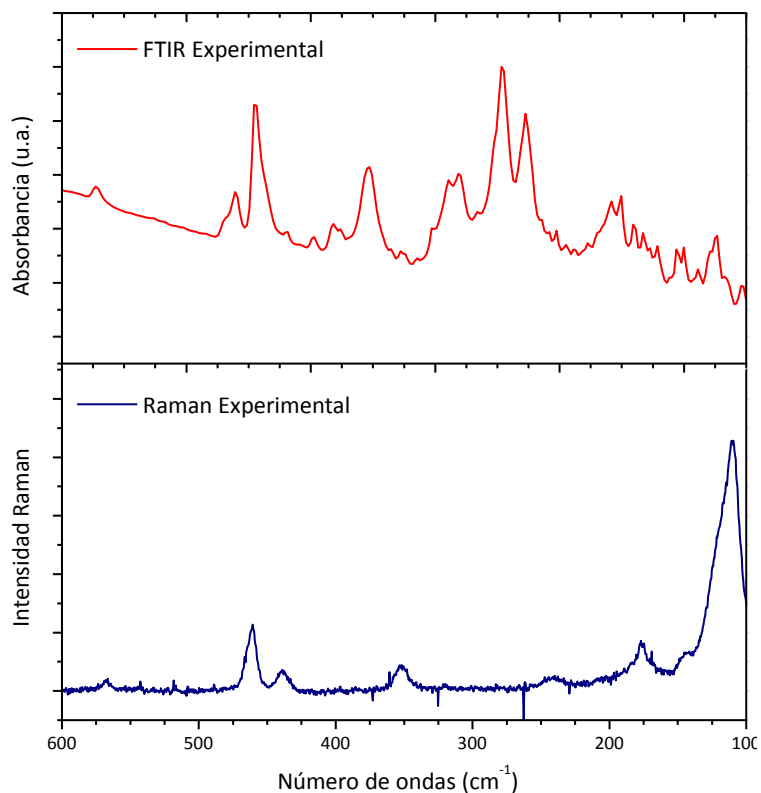


Figura 6.9. Comparación de los espectros FT-IR y Raman experimentales del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ entre 600 y 100 cm^{-1} .

6.1.4. UV-visible

El espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ se midió en soluciones usando solventes con diferentes polaridades, a temperatura ambiente, con un Espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2600 disponible en el CEQUINOR, en la región de 200 a 900 nm. La **Tabla 6.9** resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absortividades molares que pudieron ser calculadas, a partir de la medida de los espectros de diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos. Un ejemplo de esto se representa en la **Figura 6.10**, donde se muestra los espectros correspondientes a soluciones de diferente concentración del complejo con acetonitrilo como solvente. El máximo alrededor de 630 nm se observa en soluciones concentradas ($> 10^{-3}$ M). La **Figura 6.11** muestra los espectros correspondientes a soluciones con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M) en la región de 330 a 800 nm del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$.

Tabla 6.9. Máximos de absorción y absortividades molares (ϵ) para cada máximo, obtenidos por espectroscopia UV-Visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ en solventes con diferentes polaridades

Solvente	CHCl_3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	CH_3CN	Asignación
ϵ_r	4,34	21,01	36,64	
λ_c^{25} [nm]	245	330	190	
			218 (22400)	
			252 (14400)	$n \rightarrow \sigma^*$ Ligando
	318 (33900)		316 (19700)	$n \text{ S} \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$
				$\pi \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$
λ [nm]	390			
(ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])				
	418 (2850)	416 (1980)	414 (1760)	$d \text{ Ni} \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$
	479 (1700)	476 (1020)	474 (970)	$d \text{ Ni} \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$
	646	634		d-d

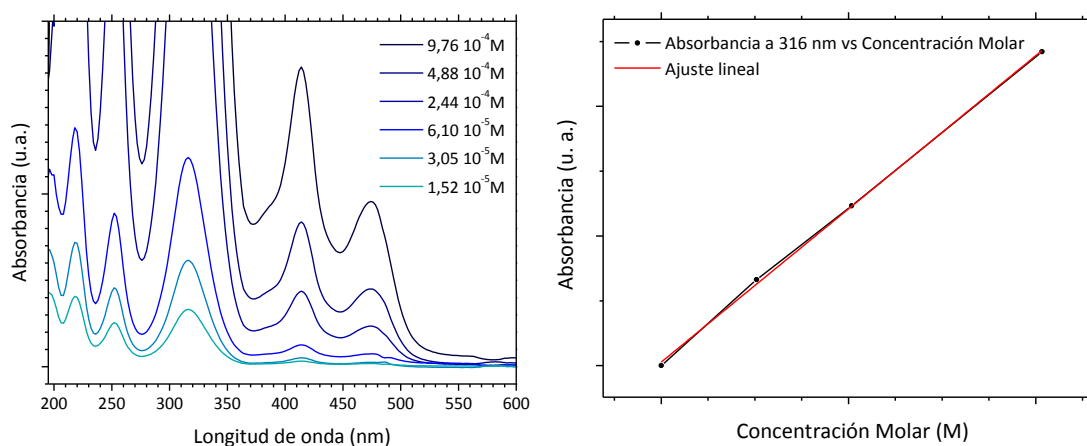


Figura 6.10. Espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ en solución de acetonitrilo en la región de 200 a 600 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar del complejo.

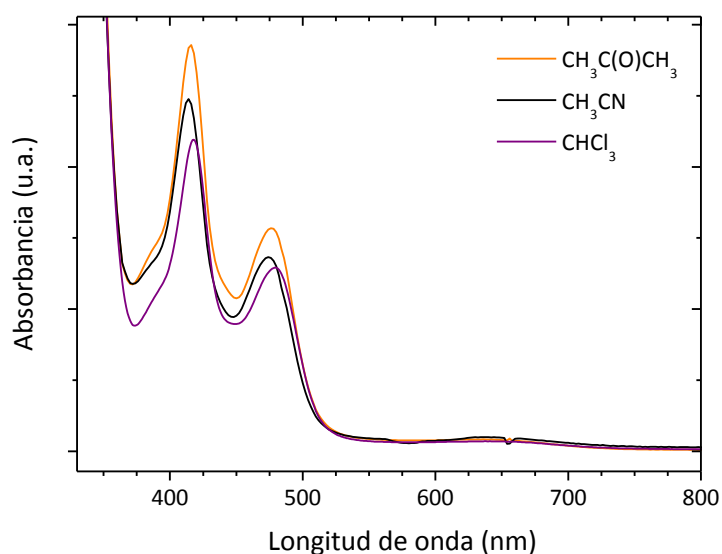


Figura 6.11. Espectros UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3}$ M) en la región de 330 a 800 nm.

La banda de menor intensidad, alrededor de 630 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($>10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones d - d.

En la región de mayor energía, alrededor de 470 y 415 nm, se observan bandas originadas por las transiciones de transferencia de carga $d \text{ Ni} \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$. Cercana a 315 nm se encuentra una de las bandas más intensas, que fue asignada a transiciones $n \text{ S} \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$ y $\pi \rightarrow \pi^* \text{ C}=\text{S}$. En los casos en los que la longitud de onda de corte del solvente lo permite, se observan dos absorciones importantes, la primera cercana a 250 nm y la segunda a 220 nm. La banda alrededor a 250 nm fue asignada a transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ ligando.³

6.1.5. Estabilidad térmica

El análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de oxígeno y a una velocidad de flujo de 50 ml/min, se llevó a cabo para estudiar la estabilidad de los aductos preparados. La temperatura en la que se produce la pérdida de piridina depende del ligando xantato, más específicamente del grupo alquílico del ligando xantato. En el caso del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ la curva termogravimétrica (**Figura 6.12**) se divide en 4 pasos.^{10,11}

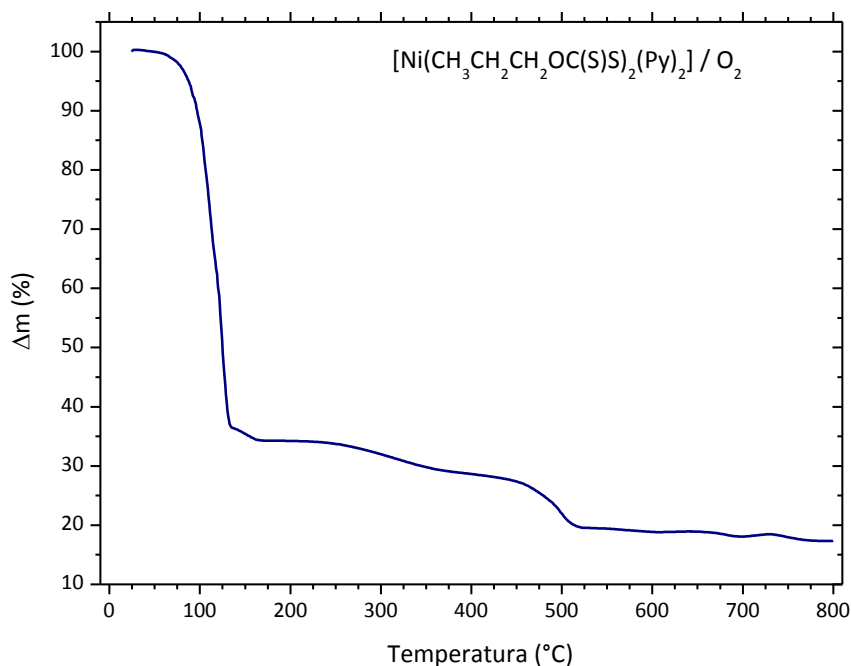


Figura 6.12. Curva termogravimétrica (TGA) del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ en atmósfera de O_2 .

El proceso comienza con una pérdida de peso (37,8 %) que ocurre en el rango de temperatura 40-105 °C y puede ser atribuida a la pérdida de una molécula de piridina (valor calculado %). La segunda etapa ocurre en el rango de temperatura 106-200 °C (29,5%), que corresponde a la pérdida de la segunda piridina. La tercera etapa ocurre en el rango de temperatura 200-400 °C (5,8%), y la cuarta pérdida ocurre por encima de 40 °C y probablemente se deba a la descomposición del ligando xantato. La descomposición completa ocurre a una temperatura mayor a 620 °C. El grupo xantato se descompone para dar NiS, que al encontrarse en una atmósfera oxidante, da como producto final NiO (T=800 °C, %masa pérdida: 82,64%, %masa calculada: 84,6%). Este comportamiento es similar al reportado para el $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y para $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$.^{26,27,28}

6.2. [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy]

6.2.1. Síntesis

La síntesis del complejo *cis* octaédrico, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.^{4,29} Primero se preparó el *n*-propilxantato de potasio, CH₃(CH₂)₂OC(S)SK (la descripción de la preparación se encuentra en el **Capítulo 2**), y después se realizó la preparación del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]. Luego de mantener la mezcla de reacción en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, se agregó gota a gota 1 equivalente molar de bipyridina ((C₅H₄N)₂, bipy), se dejó en agitación diez minutos, transcurridos los cuales, se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida de color verde-marrón. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener unos cristales de color verde oscuro, **Figura 6.13**, solubles en solventes orgánicos. La **Ecuación 6.2** detalla las ecuaciones en cada paso de la preparación del complejo.

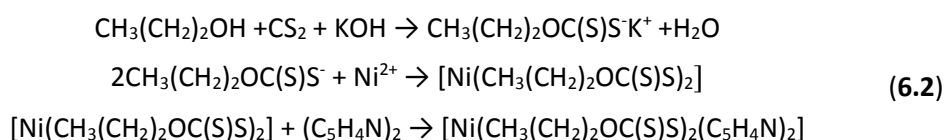


Figura 6.13. Cristales verde oscuro de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] obtenidos por evaporación lenta del solvente de reacción.

La estructura cristalina del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] fue reportada en 2012 por *Singh y colaboradores*.²⁹ Este aducto cristaliza en el sistema cristalino tetragonal (grupo espacial *I42d*) conteniendo 8 unidades de complejo en cada celda unidad.

6.2.2. Espectroscopia vibracional, FT-IR y Raman

Los espectros FT-IR y Raman se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura, el *n*-propilxantato de potasio, y el ligando donador de nitrógeno, bipyridina ((C₅H₄N)₂, bipy), que ayudaron a esclarecer y completar la asignación.^{1,5,11,13,30,31,32,33} Además, los espectros medidos entre 600 y 200 cm⁻¹ fueron asignados comparando con el complejo cuadrado plano, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], estudiado en el **Capítulo 5** y diferentes reportes de complejos conteniendo el grupo NiS₄ en su estructura.^{12,23,24} La **Tabla 6.10** compara los números de ondas encontrados experimentalmente (FT-IR y

Raman) para el complejo, así como las asignaciones tentativas correspondientes. Los espectros se muestran en las Figuras 6.14 y 6.15 se presentan los espectros IR y Raman en dos zonas, comprendidas entre 1800 y 400 cm⁻¹, y 600 y 100 cm⁻¹, respectivamente.

Tabla 6.10. Números de ondas experimentales, en cm⁻¹, obtenidos para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy]

Experimental		Asignación propuesta	Experimental		Asignación propuesta
IR	Raman		IR	Raman	
3106					
3087			1147		
3077			1131	1126	δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano
3066			1118		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>
3059		ν (CH) <i>bipy</i>		1109	
3049				1089	δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano
3032					ν (C-C); ν (C-N) <i>anillo</i> ,
3027			1064	1063	δ (anillo) <i>bipy</i> , en el plano
3008					ν_{as} (S-C-S)
2964			1056		
2942		ν_{as} (CH ₂ ; CH ₃) <i>n-propilo</i>	1041		δ (anillo, CH) <i>bipy</i> , en el plano
2935			1021	1021	δ (anillo, CH) <i>bipy</i> , en el plano
2900			1014		ν (C-C) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>
2877		ν_{as} (CH ₂ ; CH ₃) <i>n-propilo</i>	998		ν (C-C) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>
1602	1599	ν (C-C) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>		987	
1576		ν (C-C); ν (C-N) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>	967		
1565	1565	ν (C-C) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>	960		
1559		ν (C-C); ν (C-N) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>	932	934	ν (O-C) <i>n-propilo</i>
1539			898	896	δ (anillo, CH) <i>bipy</i> ;
1520					δ (C-C-C) <i>n-propilo</i>
1491	1492	ν (C-C); ν (C-N) <i>anillo</i> , <i>bipy</i>	889	891	δ (anillo, CH) <i>bipy</i> fuera del plano
1472		δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano;		842	
		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	758	765	δ (C-C-C) <i>n-propilo</i>
1457		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	734		
1442		δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano;	668	665	ν_s (S-C-S)
		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	652	652	δ (anillo) <i>bipy</i>
1431		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	632	629	δ (anillo) <i>bipy</i>
1420			568	565	δ_{oop} (C=S)
1407		δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano		553	
1396		δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	478		δ (O-C-S)
1378		δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano	469	463	δ (anillo, CH) <i>bipy</i>
1313	1316	δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano	457		τ (anillo) <i>bipy</i>
1299			443		δ (anillo) <i>bipy</i>
1280	1275	δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano	414	419	δ (anillo) <i>bipy</i>
1264	1264	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	381		
1246		ν (C-C) <i>anillo</i> ;	354	360	ν_s (S-Ni-S)
		δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano		323	
1190		ν (C-O) _[O-C(S)]	291	302	ν (N-Ni-N)
	1170		262	258	
1161	1163	δ (CH) <i>bipy</i> , en el plano		247	
			234		ν (N-Ni-N)

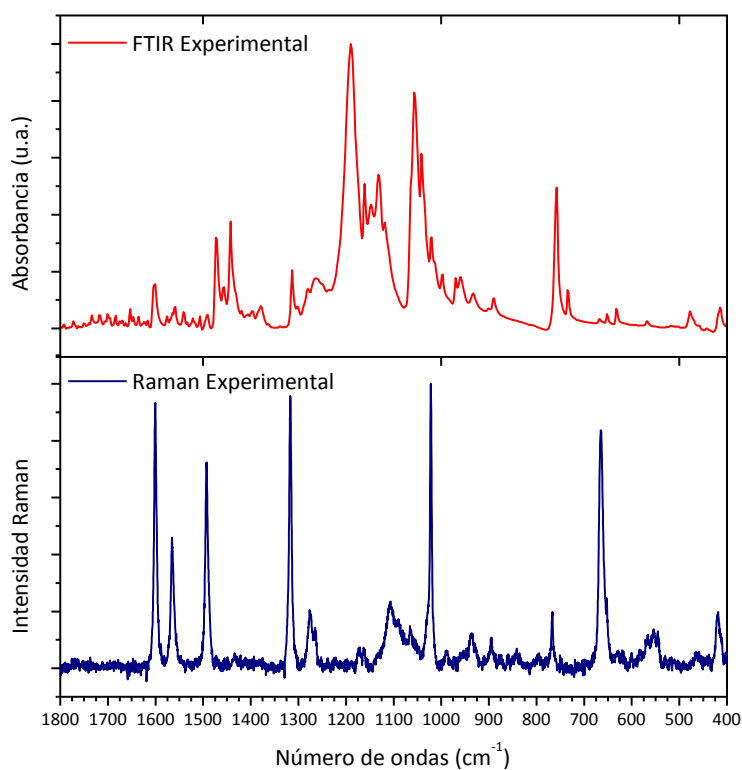


Figura 6.14. Comparación de los espectros FT-IR y Raman experimentales del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{bipy}]$ entre 1800 y 400 cm^{-1} .

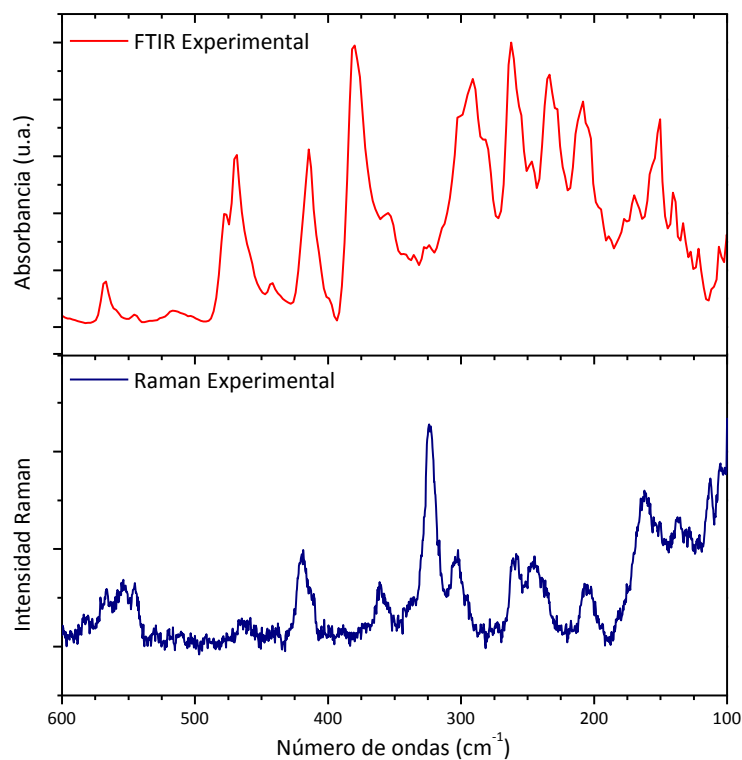


Figura 6.15. Comparación de los espectros FT-IR y Raman experimentales del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{bipy}]$ entre 600 y 100 cm^{-1} .

6.2.3. UV-visible

El espectro UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] se midió en soluciones de diferentes concentraciones usando solventes con diferentes polaridades, a temperatura ambiente. La **Tabla 6.11** resume los máximos de absorción observados con cada solvente, así como las absorptividades molares que pudieron ser calculadas, a partir de la medida de los espectros de diferentes concentraciones del complejo y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos. Un ejemplo de esto se representa en la **Figura 6.16**, donde también se muestran los espectros correspondientes a soluciones de diferente concentración del complejo con acetona como solvente. Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, además de la utilización de la bibliografía correspondiente, se realizó la comparación con los espectros del ligando y de complejos similares.^{1,9,11}

Tabla 6.11. Máximos de absorción y absorptividades molares (ϵ) para cada máximo, obtenidos por espectroscopia UV-Visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] en solventes con diferentes polaridades.

Solvente	CHCl ₃	CH ₃ C(O)CH ₃	Asignación
ϵ_r	4,34	21,01	
λ_c [nm]	245	330	
λ [nm]	415 (2090)	412 (1930)	d Ni \rightarrow π^* C=S
λ [nm]	477 (1183)	474 (1090)	d Ni \rightarrow π^* C=S
(ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹])	570 (310)	650	d - d

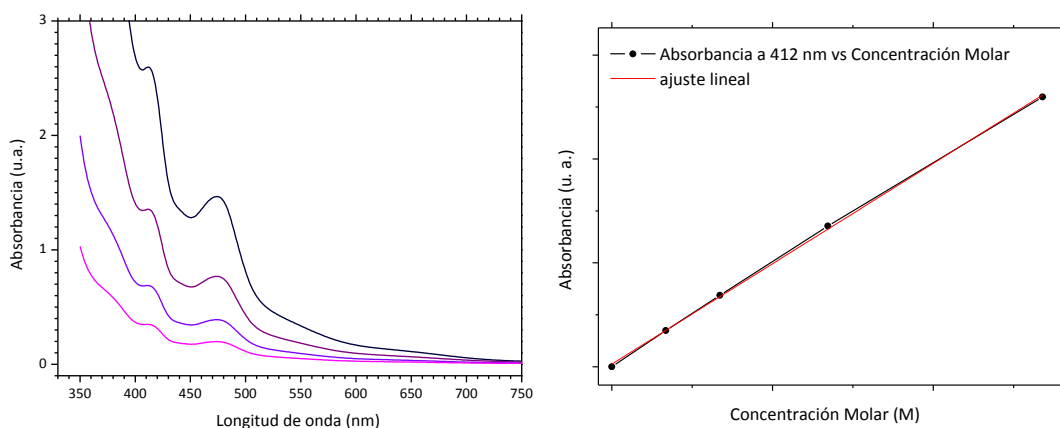


Figura 6.16. Espectros UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] en solución de diferentes concentraciones en acetona en la región entre 330 a 750 nm, y gráfico de absorbancia vs concentración molar.

La banda de menor intensidad, alrededor de 630 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($>10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones d - d. En la región de mayor energía, alrededor 470 y 415 nm, se observan bandas originadas por las transiciones permitidas d Ni \rightarrow π^* C=S.

6.3. [Ni(CH₃CH₂CH₂OC(S)S)₂phen]

6.3.1. Síntesis

La síntesis del complejo cis octaédrico, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.^{4,34} Primero se preparó el n-propilxantato de potasio, CH₃(CH₂)₂OC(S)SK (la descripción de la preparación se encuentra en el **Capítulo 2**), y después se realizó la preparación del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]. Luego de mantener la mezcla de reacción en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, se agregó gota a gota 1 equivalente molar de 1,10-fenantrolina (phen, C₁₂H₈N₂), se dejó en agitación diez minutos, transcurridos los cuales, se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida de color marrón oscuro. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener unos cristales de color marrón oscuro, solubles en solventes orgánicos. La **Ecuación 6.3** detalla las ecuaciones en cada paso de la preparación del complejo.

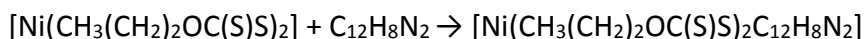
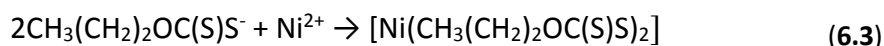
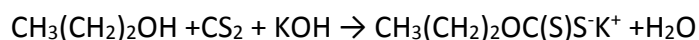


Figura 6.17. Cristales marrón oscuro de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen] obtenidos por evaporación lenta del solvente de reacción.

6.3.2. Espectroscopia vibracional, FT-IR

Los espectros FT-IR en fase sólida para el complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen] se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura, complejos con fórmula general [Ni(ROC(S)S)₂(N-donor)_x], el n-propilxantato de potasio y el ligando donador de nitrógeno, fenantrolina (phen, C₁₂H₈N₂).^{13,31,35} Además, los espectros medidos en la zona comprendida entre 400 y 100 cm⁻¹ fueron asignados por comparación con el complejo cuadrado plano, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] y diferentes reportes de complejos conteniendo el grupo NiS₄ en su estructura.^{12,23,24} En la **Tabla 6.12** se listan los números de ondas

encontrados experimentalmente (FT-IR) para el complejo y las asignaciones tentativas correspondientes a cada banda. Los espectros FT-IR medidos en dos zonas comprendidas entre 3300 y 400 cm⁻¹, y 600 y 200 cm⁻¹, respectivamente, se muestran en la **Figura 6.18**.

Tabla 6.12. Números de ondas experimentales, en cm⁻¹, para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen]

Experimental FT IR	Asignación propuesta	Experimental FT IR	Asignación propuesta
3068		1141	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>
3057	ν (CH) <i>phen</i>	1130	δ (CH) <i>phen</i> ; δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>
3048		1113	
3024		1104	
2966		1054	ν_{as} (S-C-S)
2945	ν_{as} (CH ₂ ; CH ₃) <i>n-propilo</i>	1044	
2933		1035	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>
2899		1009	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>
2876	ν_s (CH ₂ ; CH ₃) <i>n-propilo</i>	963	δ (CH) <i>phen</i>
1710	comb	933	ν (O-C) <i>n-propilo</i>
1626	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	890	ν_s (C-C-C)
1602	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	868	
1587	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	848	ν (C-C) <i>anillo</i> ; δ (CH) <i>phen</i>
1578	ν (C=N) <i>anillo, phen</i>	810	δ (CH) <i>phen</i>
1560		784	δ (anillo) <i>phen</i>
1513	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	756	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>
1494	δ (CH) <i>phen</i>	724	δ (anillo) <i>phen</i>
1471	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	665	ν_s (S-C-S)
1457	δ (CH) <i>phen</i> ; δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	641	δ (anillo) <i>phen</i>
1443	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	568	δ_{oop} (C=S)
1423	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	557	
1410		528	
1397		479	
1376		469	δ (O-C-S)
1361	δ (CH ₂ ; CH ₃) <i>n-propilo</i>	424	δ (anillo) <i>phen</i>
1340		407	
1311	ν (C-C) <i>anillo, phen</i>	380	
1279	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	355	ν (S-Ni-S)
1266	δ (CH) <i>phen</i>	314	
1236	δ (CH ₂) <i>n-propilo</i>	296	ν (N-Ni-N)
1212	δ (CH) <i>phen</i>	282	ν (S-Ni-S)
1197	δ (CH) <i>phen</i>	255	ν (N-Ni-N)
1182	ν (C-O) _[O-C(S)]	235	

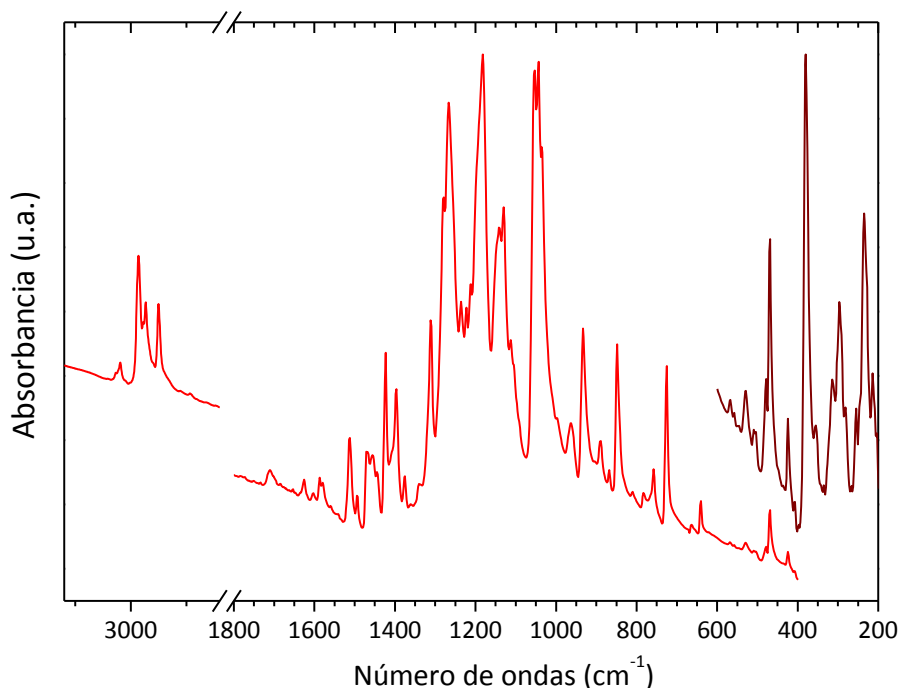


Figura 6.18. Espectros FT-IR experimental del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{phen}]$, entre 3300 y 200 cm^{-1} .

6.3.3. UV-visible

El espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{phen}]$ se midió en solución de diferentes concentraciones usando solventes con diferentes polaridades, acetona y cloroformo, a temperatura ambiente. La **Tabla 6.13** resume los máximos de absorción observadas con cada solvente, así como las absortividades molares que pudieron ser medidas a partir de los espectros de diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos, **Figura 6.19**.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos, además de la utilización de la bibliografía correspondiente, se recurrió a la comparación con los espectros del ligando y de complejos similares.^{1,10,11}

Tabla 6.13. Máximos de absorción y absortividades molares (ϵ) para cada máximo, obtenidos por espectroscopia UV-Visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{phen}]$ en solventes con diferentes polaridades

Solvente	CHCl_3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	Asignación
ϵ_r	4,34	21,01	
λ_c [nm]	245	330	
λ [nm]	270 (48000)		$n \rightarrow \sigma^*$ Ligando
	317 (1600)		$n S \rightarrow \pi^*$ C=S
			$\pi \rightarrow \pi^*$ C=S
ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])		414 (2030)	$d \text{ Ni} \rightarrow \pi^*$ C=S
	476 (150)	477 (980)	$d \text{ Ni} \rightarrow \pi^*$ C=S
	608	625 (70)	d - d

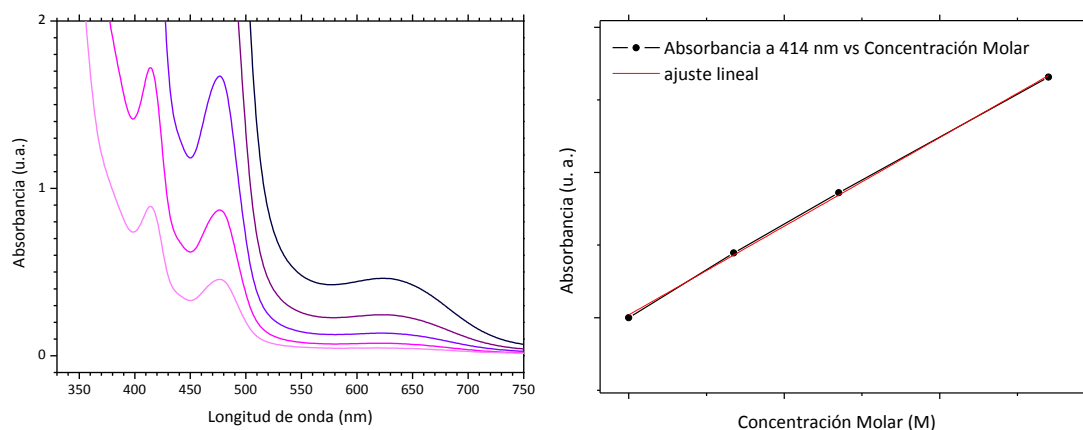


Figura 6.19. Espectros UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen] en solución de diferentes concentraciones en acetona en la región entre 330 a 750 nm y gráfico de absorbancia vs concentración molar.

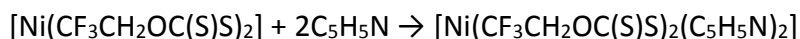
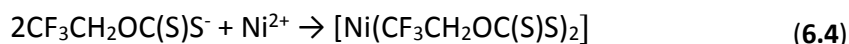
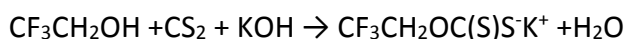
La banda de menor intensidad, observada a 625 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($>10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones d-d.

En la región de mayor energía, alrededor 477 y 414 nm, se observan bandas originadas por las transiciones de transferencia de carga metal – ligando, $d \text{ Ni} \rightarrow \pi^* \text{ C=S}$. Al utilizar cloroformo como solvente, se puede observar una banda a 317 nm ($\epsilon = 1600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), una de las bandas más intensas que fue asignada a transiciones $n \text{ S} \rightarrow \pi^* \text{ C=S}$ y $\pi \rightarrow \pi^* \text{ C=S}$. Asimismo, se puede observar una banda muy intensa ($\epsilon = 4800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) a 270 nm, la misma fue asignada a transiciones $n \rightarrow \sigma^* \text{ Ligando}$.

6.4. [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂]

6.4.1. Síntesis

El complejo de [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂] fue preparado por reacción en relación 2:2:1 de equivalentes molares de CF₃CH₂OC(S)S⁻K⁺, Piridina (C₅H₅N) y NiCl₂·6H₂O respectivamente, los tres en solución, con cloroformo como solvente. La síntesis del bis-trifluoroetilxantato de níquel (II), [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂], se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el **Capítulo 5 (Inciso 5.2.1.)**. El complejo [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂] fue preparado por reacción en relación 2:1 de equivalentes molares de CF₃CH₂OC(S)S⁻K⁺ y NiCl₂·6H₂O respectivamente, ambos en solución de cloroformo, ya que el trifluoroetilxantato descompone rápidamente en otros solventes (**Capítulo 2**), luego de mantener en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas, se agregó gota a gota 2 equivalentes molares de piridina, se dejó en agitación 2 horas, transcurridos las cuales, se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida de color verde esmeralda. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener unos cristales de color verde esmeralda claro, solubles en solventes orgánicos. La **Ecuación 6.4** detalla las ecuaciones en cada paso de la preparación del complejo.



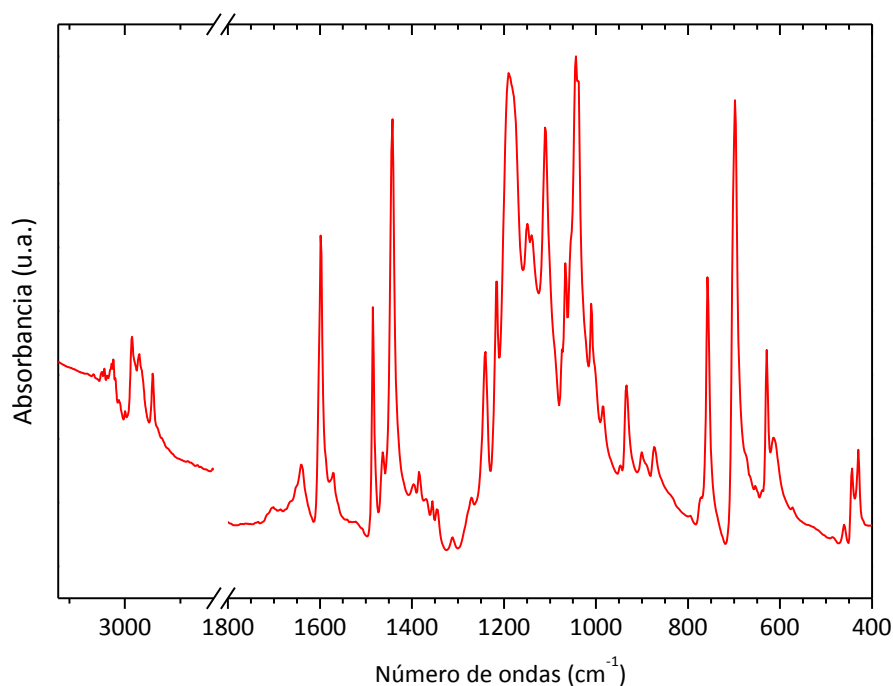
6.4.2. Espectroscopia vibracional, FT-IR

Los espectros FT-IR se midieron como se especificó en el **Capítulo 1**. Los mismos se compararon con los espectros de compuestos similares reportados en la literatura, así como complejos con fórmula general [Ni(ROC(S)S)₂], el trifluoroetilxantato de potasio (CF₃CH₂OC(S)SK, estudiado en el **Capítulo 2**) y el ligando donador de nitrógeno, piridina (C₅H₅N, py), que ayudaron a esclarecer y completar la asignación. Además, se compararon los espectros para este complejo con los obtenidos para los complejos con fórmula general [Ni(ROC(S)S)₂(C₅H₅N)₂], con R = CH₃-, CH₃CH₂-, CF₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃(CH₂)₂-, preparados durante este Trabajo de Tesis.^{11,14-22} Los espectros medidos en la zona comprendida entre 400 y 100 cm⁻¹ fueron asignados comparando con el complejo cuadrado plano, [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂], estudiado en el **Capítulo 5** y diferentes reportes de complejos conteniendo el grupo NiS₄ en su estructura.^{12,23,24}

En la **Tabla 6.14** se listan los números de ondas (cm⁻¹) encontrados experimentalmente (FT-IR) y las asignaciones correspondientes a los modos vibracionales más representativos. En la **Figura 6.20** se presenta el espectro FT-IR obtenido.

Tabla 6.14. Números de ondas experimentales para [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂]

Experimental FT-IR	Asignación propuesta	Experimental FT-IR	Asignación propuesta
3104		1241	ν (C-O) _[O-C(S)]
3093		1216	δ (CH) _{py}
3060	ν (CH) _{py}	1189	ν (C-O) _[O-C(S)]
3052		1178	δ (CH ₂) _{trifluoroetilo}
3028		1149	δ (CH) _{py}
2999		1140	ν_{as} (CF ₃)
2968	ν_{as} (CH ₂) _{trifluoroetilo}	1110	
2936	ν_s (CH ₂) _{trifluoroetilo}	1066	δ (CH) _{py}
2923		1044	ν_{as} (S-C-S)
2875		1037	
2851	2 δ (CH ₂) _{trifluoroetilo}	1010	ν (O-C) _{trifluoroetilo}
1640		985	δ (CH ₂) _{trifluoroetilo}
1598	ν (anillo) _{py}	934	
1571		900	
1485	ν (anillo) _{py}	873	ν_s (CF ₃)
1463		774	
1443	ν (anillo) _{py}	758	δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{py} fuera del plano
1396	δ (CH ₂) _{trifluoroetilo}	698	δ (CH) _{py} ; δ (anillo) _{py} fuera del plano
1384		629	δ_s (CF ₃)
1367		614	δ (anillo) _{py} en el plano
1356	δ (CH) _{py} ; ν (anillo) _{py}	570	δ_{oop} (C=S)
1345		460	δ (O-C-S)
1312	δ (CH ₂) _{trifluoroetilo}	444	
1270	ν (C-C) _{trifluoroetilo}	430	δ (anillo) _{py} fuera del plano


Figura 6.20. Espectro FT-IR experimental del [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂] entre 3300 y 400 cm⁻¹.

6.4.3. UV-visible

El espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ se midió a temperatura ambiente y a diferentes concentraciones en solución de cloroformo en la región de 250 a 900 nm. La **Figura 6.21** muestra los espectros obtenidos y un ejemplo de la medida del valor de la absorptividad molar realizado para cada máximo de absorbancia observado en los espectros, a partir de los espectros de diferentes concentraciones y los gráficos de absorbancia versus concentración para cada uno de los máximos.

En los espectros se pueden observar 6 bandas, a 318, 390, 418, 446, 479 y 642 nm, respectivamente. La banda de menor intensidad, alrededor de 642 nm, se observa para concentraciones relativamente altas ($>10^{-3}$ M) y corresponde, principalmente, a transiciones d - d. En la región de mayor energía se observan bandas a 479 ($\epsilon = 1440 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 418 nm ($\epsilon = 2450 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), originadas por las transiciones permitidas $\text{d Ni} \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$. Cercana a 318 nm ($\epsilon = 25800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) se encuentra una de las bandas más intensas, esta fue asignada a transiciones $\pi(\text{S}_{\text{pz}}) \rightarrow \pi^*(\text{Ligando})$. Las bandas observadas a 446 y 390 nm se presentaron como hombros que no pudieron resolverse completamente.

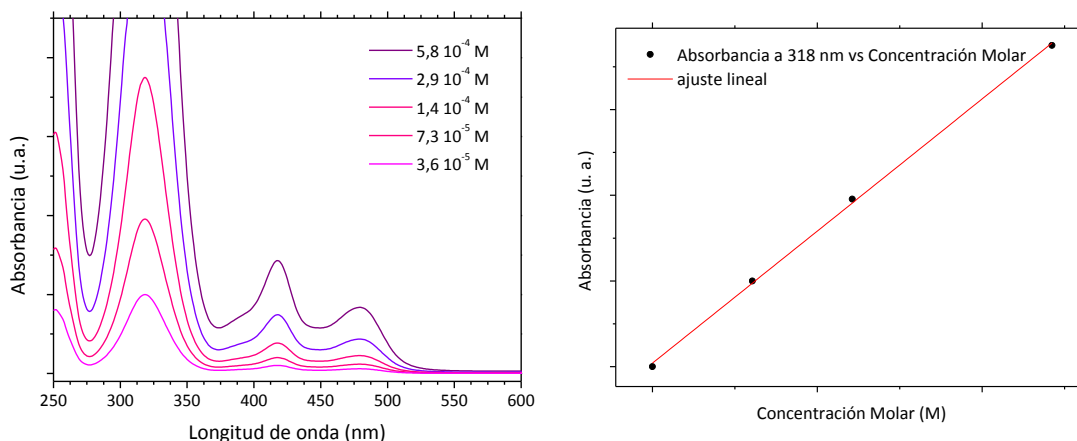
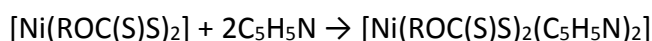
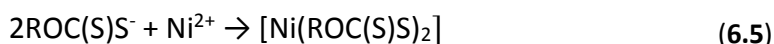
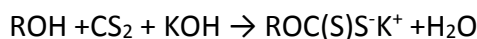


Figura 6.21. Espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ en solución de diferentes concentraciones en cloroformo en la región 240 a 900 nm, y gráfico de absorbancia vs concentración molar.

6.5. [Ni(CH₃OC(S)S)₂(py)₂], [Ni(CH₃CH₂OC(S)S)₂(py)₂] y [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂(py)₂]

La síntesis de los complejos octaédricos con fórmula [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] (R= CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-) se realizó siguiendo el procedimiento descrito en las secciones anteriores de este capítulo. Primero se preparó el alquixantato de potasio, ROC(S)SK, a partir del alcohol correspondiente y sulfuro de carbono en medio alcalino. Una vez obtenido el xantato de potasio, *in situ*, se procedió a la preparación del complejo cuadrado plano correspondiente, [Ni(ROC(S)S)₂], por reacción de ROC(S)S⁻K y NiCl₂.6H₂O en relación 2:1 de equivalentes molares respectivamente. Se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas y se agregaron gota a gota 2 equivalentes molares de piridina. Transcurridos 30 minutos, se filtró la mezcla y se obtuvo una solución translúcida de color verde, cuya tonalidad dependió del resto alquílico del ligando xantato. Se dejó evaporar lentamente el solvente hasta obtener los cristales.



Estos complejos han sido estudiados en la literatura,^{1-4,14,36,37,38,39,40} incluyendo sus espectros vibracionales y electrónicos, por lo tanto se han incluido en este trabajo de Tesis Doctoral a modo comparativo y para el estudio de sus propiedades electrónicas con el uso de luz sincrotrón, como se verá en el **Capítulo 7**. La identificación y el control de la pureza de estos complejos se llevaron a cabo con espectroscopia FT-IR. Los espectros infrarrojos fueron asignados gracias a los resultados obtenidos para los diferentes xantatos de partida (ROC(S)SK, con R = CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-) y sus correspondientes complejos con geometría cuadrada plana alrededor del átomo de níquel (II), [Ni(ROC(S)S)₂], estudiados en los **Capítulos 2 y 5**, respectivamente. Además se tuvieron en cuenta todos los reportes encontrados acerca de este tipo de complejos. En la **Tabla 6.15** se listan los números de ondas obtenidos por espectroscopia FT-IR de los modos vibracionales más importantes de los complejos con fórmula [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] preparado en este trabajo. En la **Figura 6.22** se muestran los espectros FT-IR experimentales para cada complejo, en las zonas de 1600 a 400 cm⁻¹ y de 600 a 100 cm⁻¹. En la figura se marcan con diferentes colores los modos $\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C(S)}]}$, $\nu_{as}(\text{S-C-S})$, $\nu(\text{O-C})_R$, $\delta(\text{O-C-S})$, $\nu(\text{S-Ni-S})$ y $\nu(\text{N-Ni-N})$. Si comparamos los valores para estos modos vibracionales de los complejos cuadrado plano para cada grupo alquílico con el correspondiente complejo octaédrico podemos comprobar el efecto del aumento de la esfera de coordinación alrededor del átomo níquel a través del corrimiento del valor de $\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C(S)}]}$ hacia menores números de ondas (cm⁻¹). Para los complejos derivados del n-propilxantato, $\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C(S)}]}$ toma los valores de 1280/1268 cm⁻¹ para el [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] (**Tabla 5.14** del **Capítulo 5**) y 1189/1178 cm⁻¹ para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂]. La distancia O-C(S) aumenta al formarse el complejo octaédrico, de 1,308 Å para el complejo cuadrado plano ([Ni(ROC(S)S)₂]) a 1,322 ó 1,337

Å en el *trans* ó *cis* [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂], respectivamente. Esto se relaciona con una disminución del carácter de doble enlace del O–C(S), disminuyendo así el número de ondas de modo ν (C–O)_[O–C(S)].

Tabla 6.15. Números de ondas experimentales (FT-IR, cm⁻¹) para [Ni(ROC(S)S)₂py₂], con R = CH₃–, CH₃CH₂–, CF₃CH₂–, (CH₃)₂CH–, CH₃(CH₂)₂–

Ni[(ROC(S)S) ₂ py ₂]					Asignación
CH ₃ –	CH ₃ CH ₂ –	CF ₃ CH ₂ –	(CH ₃) ₂ CH–	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	
1205	1210	1241	1223	1189	ν (C–O) _[O–C(S)]
	1187	1189	1200	1178	
1088					ν_{as} (S–C–S)
1046	1038	1044	1038	1038	
1010	1010	1010		934	ν (O–C) _R
575	574	570	565	573	δ_{oop} (C=S)
466	450	460	470	469/461	δ (O–C–S)
353	316			354	ν (S–Ni–S)
				281	
	247		233	246	ν (N–Ni–N)
	228			227	

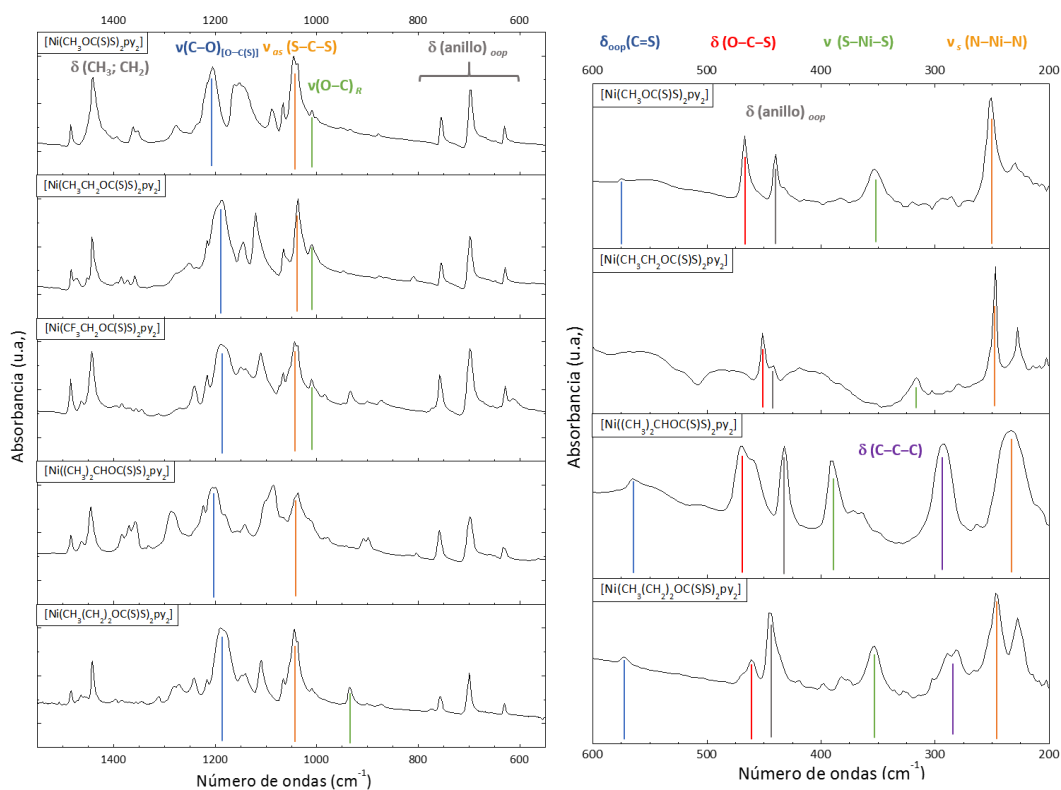


Figura 6.22. Espectros FT-IR de [Ni(ROC(S)S)₂py₂] (R = CH₃–, CH₃CH₂–, CF₃CH₂– (CH₃)₂CH–, CH₃(CH₂)₂–) en la región de 1500 a 500 cm⁻¹ (izquierda) y de 600 a 200 cm⁻¹ (derecha).

6.6. Conclusiones

Se ha realizado la síntesis y posterior estudio de siete complejos de níquel (II) conteniendo sólo ligandos de la familia de los xantatos, (ROC(S))⁻, R = CH₃-, CH₃CH₂-, CF₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃(CH₂)₂-, y tres ligandos donores de nitrógeno, py, bipy y phen.

Se obtuvieron cristales adecuados del complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] para la determinación de la estructura cristalina, por difracción de Rayos X, dando como resultado la determinación de la estructura cristalina de dos isómeros, el *cis*- y *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂].

La identificación y el control de la pureza de estos complejos se llevaron a cabo con espectroscopia FT-IR. Los espectros infrarrojos fueron asignados gracias a los resultados obtenidos para los diferentes xantatos de partida (ROC(S)SK, con R = CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-), y sus correspondientes complejos con geometría cuadrada plana alrededor del átomo de níquel (II), [Ni(ROC(S)S)₂], estudiados en los **Capítulos 2 y 5**, respectivamente.

En el caso de los complejos con fórmula general [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] puede observarse al comparar los espectros infrarrojos del complejo y de los ligandos puros que luego de la formación del complejo, los modos vibracionales asociados a la piridina (C₅H₅N) que se encuentran a mayores números de ondas (cm⁻¹) no se corren apreciablemente. Sin embargo, la banda asignada al estiramiento CN del anillo de piridina a 1584 cm⁻¹ en el espectro del ligando puro, se corre hacia mayores números de onda (alrededor de 1597 cm⁻¹) para los complejos [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂]. A menores frecuencias, las bandas a 602 y 407 cm⁻¹, asignadas a deformaciones del anillo piridínico en el plano y fuera del plano, respectivamente, se corren a mayores números de ondas al formarse el complejo, observándose alrededor de 630 y 440 cm⁻¹ en los espectros IR de los complejos con piridina como ligando donador de nitrógeno.¹⁴ Estos corrimientos son indicativos de la formación de un complejo donde la molécula de piridina liga a través del átomo de nitrógeno. La **Tabla 6.16** lista los números de ondas experimentales obtenidos para cada uno de los complejos con piridina como ligando donador de nitrógeno obtenidos durante este trabajo de Tesis Doctoral. Asimismo se listan los valores correspondientes para el ligando puro, piridina, medidos en fase líquida. Para los ligandos fenantrolina (**Tabla 6.17**) y bipyridina (**Tabla 6.18**), se observó el mismo efecto para los modos vibracionales relacionados con el enlace CN o las deformaciones de los anillos aromáticos en la formación de los complejos. Se observaron corrimientos a mayores energías al comparar los ligandos puros con los complejos octaédricos de níquel (II).

Tabla 6.16. Números de ondas experimentales (FT-IR, cm⁻¹) para los modos vibracionales correspondientes al ligando donador de nitrógeno en [Ni(ROC(S)S)₂py₂], con R= CH₃-, CH₃CH₂-, CF₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃(CH₂)₂-

C ₅ H ₅ N	Ni[(ROC(S)S) ₂ py ₂]					Asignación
	CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	
1581/1584	1597	1597	1598	1599	1597	v (anillo, CN)
602	630	628	629	632	630	δ (anillo) en el plano
407	440	442	430	432	445	δ (anillo) fuera del plano

Tabla 6.17. Números de ondas experimentales (FT-IR, cm⁻¹) para los modos vibracionales correspondientes al ligando donador de nitrógeno en [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen]

phen	Ni[(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ phen]	Asignación
1502	1512	v (anillo, C=N)
622	641	δ (anillo)
411	424	δ (anillo)

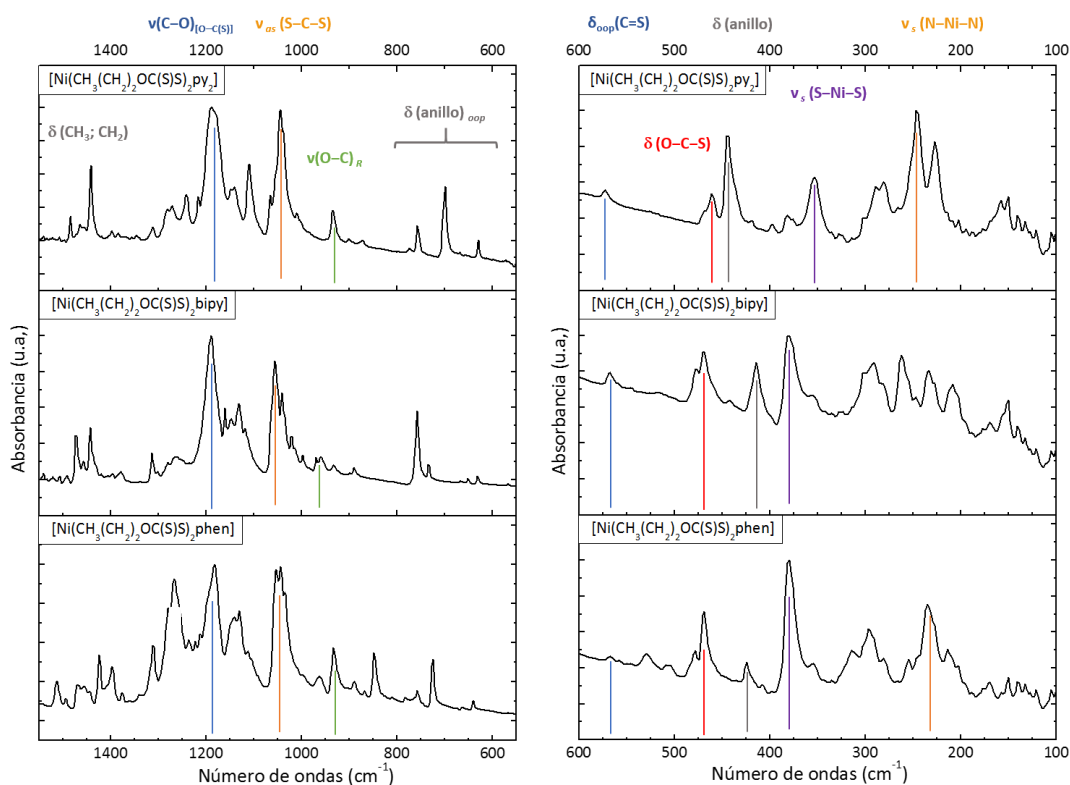
Tabla 6.18. Números de ondas experimentales (FT-IR, cm⁻¹) para los modos vibracionales correspondientes al ligando donador de nitrógeno en [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy]

bipy	Ni[(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ bipy]	Asignación
619	632	v (anillo)
428	443	δ (anillo)
401	414	δ (anillo)

El complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] fue obtenido en dos formas, *cis* y *trans*, durante la misma síntesis, y no se han podido separar, salvo para las medidas de difracción de Rayos X. Por lo tanto, todos los estudios realizados y expuestos en este capítulo representan la mezcla de las dos formas. El espectro infrarrojo es el resultado de la presencia de las dos formas del complejo en la muestra, lo que dificultó la asignación de las bandas más importante en los espectros vibracionales. Para poder analizar mejor el espectro infrarrojo resultaron de suma importancia los complejos con biperidina y fenantrolina como ligandos donores de nitrógeno, ya que estos ligandos, y debido a la geometría que poseen, sólo pueden dar lugar a complejos *cis*-octaédricos. Si analizamos los números de ondas correspondientes a los modos más importantes de los complejos [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂], [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] y [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen] (**Tabla 6.19**) puede observarse que salvo la banda asociada al estiramiento $\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C(S)}]}$, el resto no presenta corrimientos significativos en energía o diferencias que puedan ser atribuidas a las diferentes formas del complejo con piridina. El complejo [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] presenta dos bandas asociadas a $\nu(\text{C-O})_{[\text{O-C(S)}]}$, a 1189 y 1178 cm⁻¹, mientras que los complejos con biperidina o fenantrolina sólo presentan una banda.

Tabla 6.19. Números de ondas experimentales (FT-IR, cm⁻¹) para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂N-donor], con N-donor: py, bipy, phen

Ni[(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ N-donor]			
py	bipy	phen	Asignación
1189	1190	1182	v (C-O)_[O-C(S)]
1178			
	1056	1054	v_{as} (S-C-S)
1038		1044	
934	932	933	v (O-C)_R
668	668	665	v_s (S-C-S)
573	568	568	δ_{oop}(C=S)
469	478	469	δ (O-C-S)
	381	380	
354	354	355	v_s (S-Ni-S)
281		282	
246	291	296	v (N-Ni-N)
227	234	255	

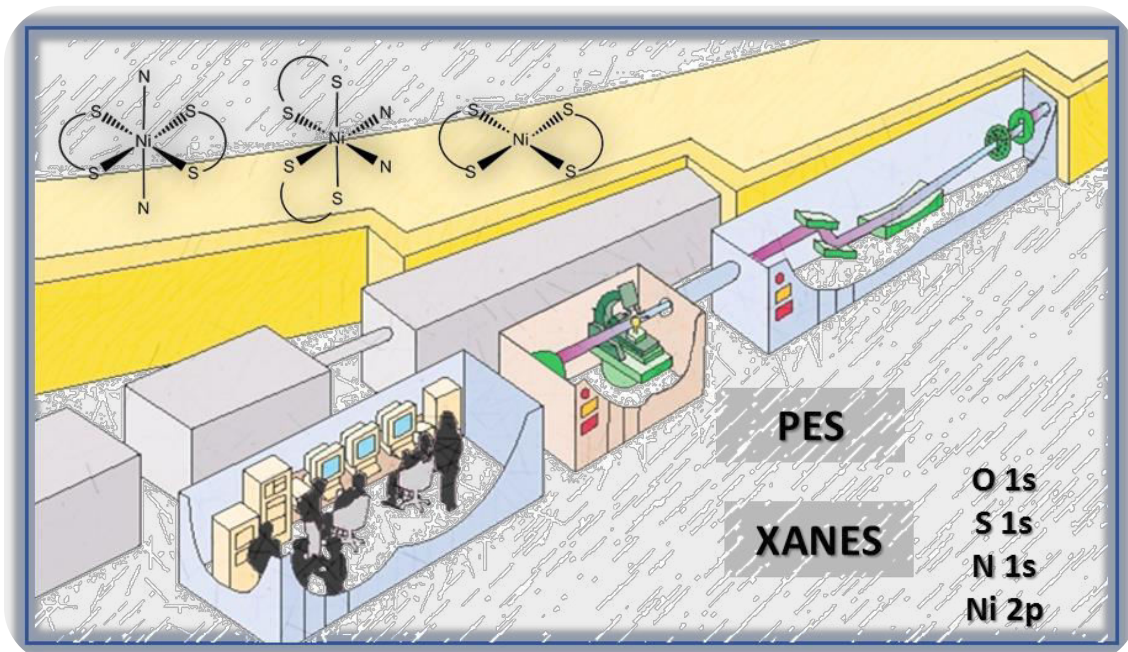

Figura 6.23. Espectros FT-IR de [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂N-Donor_x] (N-Donor= py, bipy o phen) en la región de 1500 a 500 cm⁻¹ (izquierda) y de 600 a 200 cm⁻¹ (derecha).

6.7. Bibliografía

- 1 Z. Trávníček, R. Pastorek, Z. Sindelár, *Transition Met. Chem.*, 1995, 20, 67.
- 2 Z. Trávníček, R. Pastorek, Z. Sindelár, R. Klicka, *Polyhedron*, 1995, 14, 23-24, 3627.
- 3 D. Coucouvanis, J.P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 11, 2047.
- 4 D. G. Holah, C. N. Murphy, *Can. J. Chemistry*, 1971, 49, 2726.
- 5 I. Haiduc, R. Micu-Semeniuc, R. F. Semeniuc, M. Campian, A. Fischer, F. T. Edelmänn., *Rev. Roum. Chim.*, 2004, 49,3-4, 117.
- 6 E.R.Tiekink, I. Haiduc, *Prog. Inorg. Chem.*, 2005, 54, 127.
- 7 M. Campian, I. Haiduc, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.*, 2006, E62, m3516.
- 8 N. Alam, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, M. Zeller, M. Mazhar, K. C. Molloy, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6157.
- 9 K. Singh, I. Kour, G. Kour, R. Sachar, V. K. Gupta, Rajnikant, *Can. J. Chemistry*, 2012, 28, 69.
- 10 I. Kaur, K. Singh, G. Kaur, R. Sachar, V. K. Gupta, Rajnikant, *Journal of Crystallography*, 2014, 2014,1.
- 11 S. Kapoor, R. Sachar, K. Singh, V. K. Gupta, Rajnikant, *J. Chem. Crystallogr.*, 2012, 42, 458.
- 12 S. Kapoor, R. Kour, R. Sachar, Rajnikant, V. K. Gupta, K. Kapoor, *Acta Crystallogr. E*, 2012, E68, m58.
- 13 M. Franzini. *Z. Kristallogr.*, 1963, 118, 393.
- 14 K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry", Sixth Edition, ISBN: 9780471744931
- 15 M. Szafran, J. Koput, *J. Mol. Struct.*, 2001, 565-566, 439.
- 16 K. K. Zhuravlev, K. Traikov, Z. Dong, S. Xie, Y. Song, Z. Liu, *Phys. Rev. B*, 2010, 82, 064116.
- 17 C. W. Frank, L. B. Rogers, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 4, 615.
- 18 D. B. Cunliffe-Jones, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 747.
- 19 D. A. Thornton, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 104, 251.
- 20 I. López Tocón, M. S. Woolley, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, 1998, 470, 241.
- 21 F. Partal Ureña, M. Fernández Gómez, J. J. López González, E. Martínez Torres, *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59, 2815.
- 22 J. F. Arenas, I. López Tocón, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, 1997, 410-411, 443.
- 23 I. M. Chemirisina, S. V. Larionov, *B. Acad. Sci. Ussr. Ch.*, 1971, 10, 2150.
- 24 I. M. Chemirisina, E. V. Khlystunova, V. L. Varand, *B. Acad. Sci. Ussr. Ch.*, 1972, 12, 2672.
- 25 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. (2004).
- 26 Z. Trávníček, D. Krausová, Z. Sindelár, T. Ondrůšek, *Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur.*, 1999, 38, 75.
- 27 K. J. Cavell, C. G. Sceney, J.O. Hill, R.J. Magee, *Thermochim. Acta*, 1973, 5, 319.
- 28 Y. B. Bava, "Preparación, estudios estructurales, espectroscópicos y derivados del uso de radiación sincrotrón de compuestos moleculares y complejos de metales de transición" Tesina de grado, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de La Plata, Bs. As., Argentina, 2013.
- 29 K. Singh, S. Kapoor, R. Sachar, V. K. Gupta, Rajnikant, *X-ray Structure Analysis Online*, 2012, 28, 43.
- 30 T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 1787.
- 31 D. A. Thornton, G. M. Watkins, *J. Coord. Chem.*, 1992, 25, 4, 299.
- 32 E. Castellucci, L. Angeloni, N. Neto, G. Sbrana, *Chem. Phys.*, 1979, 43, 365.
- 33 J. S. Strukl, J. L. Walter, *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 209.
- 34 Y. H. Guo, Y. Q. Xue, R. G. Xiong, J. L. Zuo, X. Z. You, X. Y. Huang, *Acta Cryst.*, 1996, C52, 523.
- 35 K. Xu, W. Ding, W. Meng, F. Hu, *J. Coord. Chem.*, 2003, 56, 9, 797.
- 36 M. R. Hunt, A. G. Krüger, L. Smith, G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 1971, 24, 53.
- 37 A. G. Krüger, G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 1972, 25, 2497.
- 38 G. Krüger, G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 1971, 24, 161.
- 39 M. Cusumano, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 12, 3612.
- 40 G. N. Natu, S. B. Kulkarni, P. S. Dhar, *Thermochim. Acta*, 1982, 54, 297.

Capítulo 7

Estudios en Sincrotrón

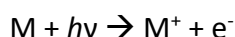


7.1. Espectroscopia Fotoelectrónica (PES, *Photoelectron Spectroscopy*)

En este trabajo de Tesis Doctoral se utilizó la línea de luz ANTARES, del sincrotrón SOLEIL, que fue diseñada para medidas de Nano-ARPES (*Nanoscale Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy*) mediante espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia de absorción de Rayos X (*XAS, X Ray Absorption Spectroscopy*) en el intervalo de energía entre 10 y 1000 eV, haciendo uso de la intensa radiación emitida por dos onduladores instalados en una configuración en tándem. Esta línea cuenta con dos detectores, un analizador de electrones de alta resolución (R4000 Scienta) y un detector de fluorescencia de baja energía. En el **Capítulo 1** se encuentran los detalles sobre la línea utilizada.^{1,2}

Compuestos de la familia de los xantatos y xantógenos son habitualmente utilizados en procesos de flotación de metales. La acción básica de los xantatos (ROC(S)S⁻) es adsorberse fuertemente en la superficie del mineral y cambiar las propiedades de humectabilidad. Sin embargo, los mecanismos de interacción que permitirían comprender el proceso de flotación no han sido aún dilucidados. Para poder entender la interacción de xantatos con superficies minerales, es importante caracterizar primero los xantatos y algunos de los complejos de metales de transición desde un punto de vista estructural y electrónico. La espectroscopia fotoelectrónica es especialmente adecuada para estudiar propiedades de superficie y la interacción de diferentes compuestos con la superficie, así como la capacidad como colector de diferentes compuestos, entre ellos, los xantatos.^{3,4,5,6,7,8}

Como se describió en el **Capítulo 1**, la espectroscopia fotoelectrónica (*Photoelectron Spectroscopy*, PES)^{9,10} permita determinar la energía de ionización de átomos o moléculas cuando sus electrones son eyectados como consecuencia de la interacción con radiación electromagnética. Los electrones eyectados son llamados fotoelectrones. El efecto fotoeléctrico se produce cuando la energía de los fotones incidentes ($h\nu$, energía variable proveniente de la radiación sincrotrón) supera la energía de enlace de los electrones (E_{binding} , E_b) y la función trabajo (Φ). Cuando esto sucede, el exceso de energía se transforma en energía cinética de los electrones eyectados.



$$E_c = h\nu - E_b - \Phi_{sp}$$

E_c = Energía cinética de los electrones eyectados

$h\nu$ = Energía incidente (energía de excitación)

E_b = Energía de Enlace (*Binding Energy*)

ϕ = Función trabajo

Las medidas se realizaron en las zonas de energías correspondientes a la ionización de átomos de C, N, Ni, S y O. Se compararon los resultados obtenidos para los niveles electrónicos internos (*core levels*) en función de la variación de la cadena alquílica. Los resultados fueron además analizados comparando, para un mismo grupo R, las diferencias en la estructura electrónica para las especies ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂] donde R puede ser CH₃-, CH₃(CH₂)₂- ó (CH₃)₂CH-. Se midieron los espectros fotoelectrónicos a diferentes energías de excitación en el rango entre 1000 y

100 eV. Las medidas se realizaron a baja temperatura, 6 °C, debido a la carga de la superficie a mayores temperaturas (21°C).¹¹ Los materiales aislantes no pueden disipar la carga generada por el proceso de fotoemisión, por lo que la superficie adquiere un exceso de carga positiva y todos los picos presentan un corrimiento a menores energías cinéticas, debido a un aumento de la función trabajo a medida que aumenta la carga de la superficie.¹² Este proceso puede evitarse de diferentes formas: se puede conectar a tierra el soporte de la muestra, exponer la superficie a un flujo de electrones de baja energía (2-20 eV), medir una referencia o un estándar interno, o se puede variar la temperatura de medida.^{13,14,15,16} En la **Figura 7.1** se muestran 3 acumulaciones para el espectro fotoelectrónico del etilxantato de potasio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$) medido con una energía de excitación de 1000 eV, en el que puede observarse el corrimiento de las señales de los fotoelectrones hacia menores energías cinéticas a medida que aumenta la carga de la superficie.

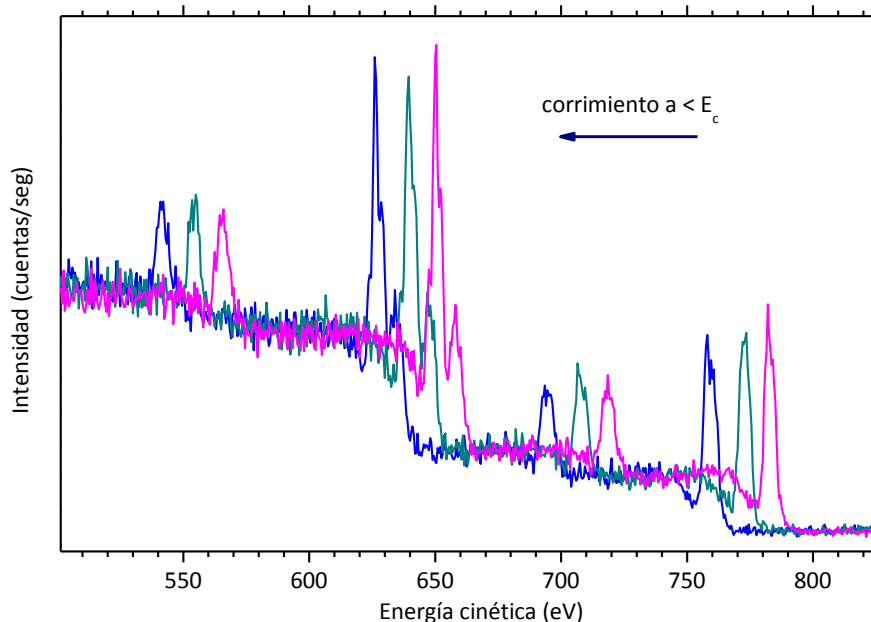


Figura 7.1. Espectros fotoelectrónicos del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ tomados a distintos tiempos con una energía de excitación de 1000 eV. Espectro rosa $t = 0$ min, verde $t = 2,9$ min, azul $t = 5,8$ min.

En este trabajo se estimó el valor de la función trabajo (ϕ) para cada uno de los espectros medidos a partir de los gráficos de intensidad de los electrones (cuentas/seg) versus la Energía cinética (en eV) de los mismos. Como se ejemplifica en la **Figura 7.2** la función trabajo se estimó a partir del corte de las tangentes a la línea de base y al pico que se observa con una energía cinética cercana a la energía de excitación.

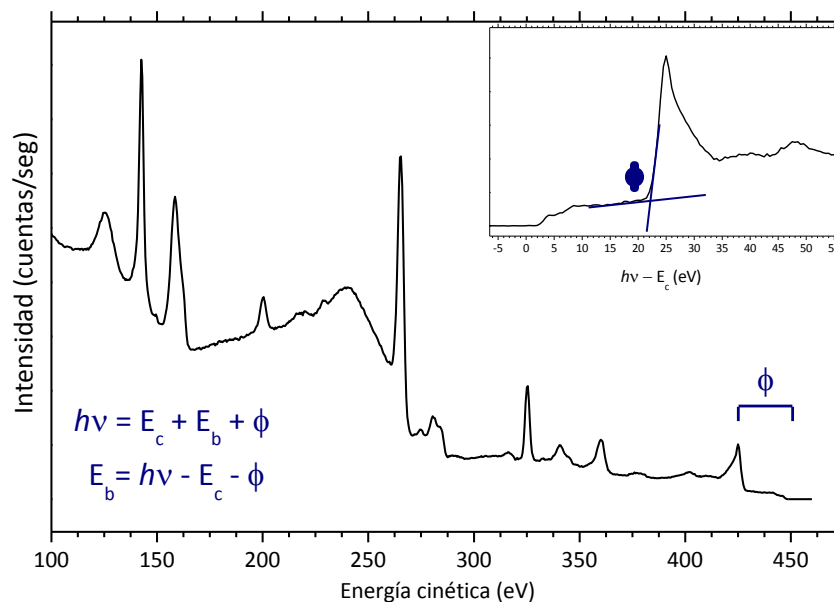


Figura 7.2. Espectro fotoelectrónico del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ medido con una energía de excitación de 450 eV. En el recuadro superior se ejemplifica el método empleado para estimar la función trabajo.

Para poder realizar una asignación correcta de los picos observados en los espectros se identificaron en primer lugar las señales debidas a electrones Auger, teniendo en cuenta que los mismos presentan la misma energía cinética al cambiar la energía de ionización ($h\nu$), ya que la energía del electrón Auger es independiente de la energía del fotón que generó la primera vacancia. Como se discutió en el **Capítulo 1**, en la emisión de electrones Auger, un electrón de una capa externa ocupa la vacancia generada por un electrón interno excitado o ionizado y el exceso de energía es disipado con la emisión de otro electrón (eventualmente puede ser el electrón excitado que generó la vacancia en el orbital interno), denominado electrón Auger, dejando al átomo o molécula doblemente cargado. Este esquema de relajación Auger corresponde a una descripción general del proceso, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso.^{17,18,19} En la **Figura 7.3** se muestran las distintas formas de relajación electrónica de tipo Auger posibles.

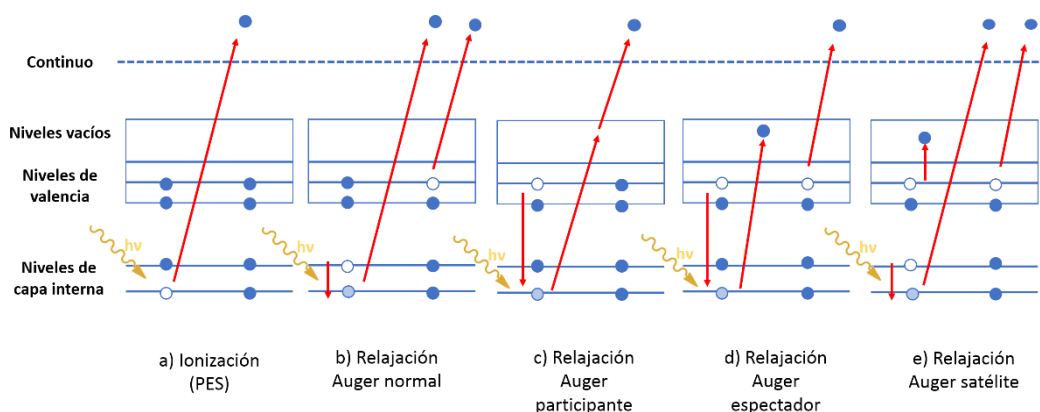


Figura 7.3. Esquemas de los diferentes procesos de tipo Auger.

La energía cinética de los electrones Auger se mantiene fija e independiente de la energía de excitación). Por lo tanto, cuando el espectro se grafica en función de la energía de enlace de los fotoelectrones haciendo uso de la ecuación $E_b = h\nu - E_c - \phi$, las señales originadas por electrones Auger aparecen en diferentes regiones del espectro, dependiendo de la energía incidente. Gracias a esto podemos distinguir los electrones Auger de los fotoelectrones midiendo los espectros fotoelectrónicos a diferentes energías de excitación. Cuando los espectros son graficados en función de la energía de enlace de los electrones, las bandas debidas a electrones Auger aparecen a distintas energías, manteniendo además la forma de la banda. El procedimiento utilizado aquí, se ejemplifica en la **Figura 7.4**, analizando los espectros del $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S})_2]$ tomados a diferentes energías de excitación entre 200 y 1000 eV. En los espectros registrados en función de la energía cinética de los fotoelectrones puede observarse claramente como los electrones Auger, señalados en diferentes colores, se observan siempre a la misma energía cinética. Por otra parte, en los espectros expresados en función de la energía de enlace, estas señales se van corriendo a medida que cambia la energía incidente.

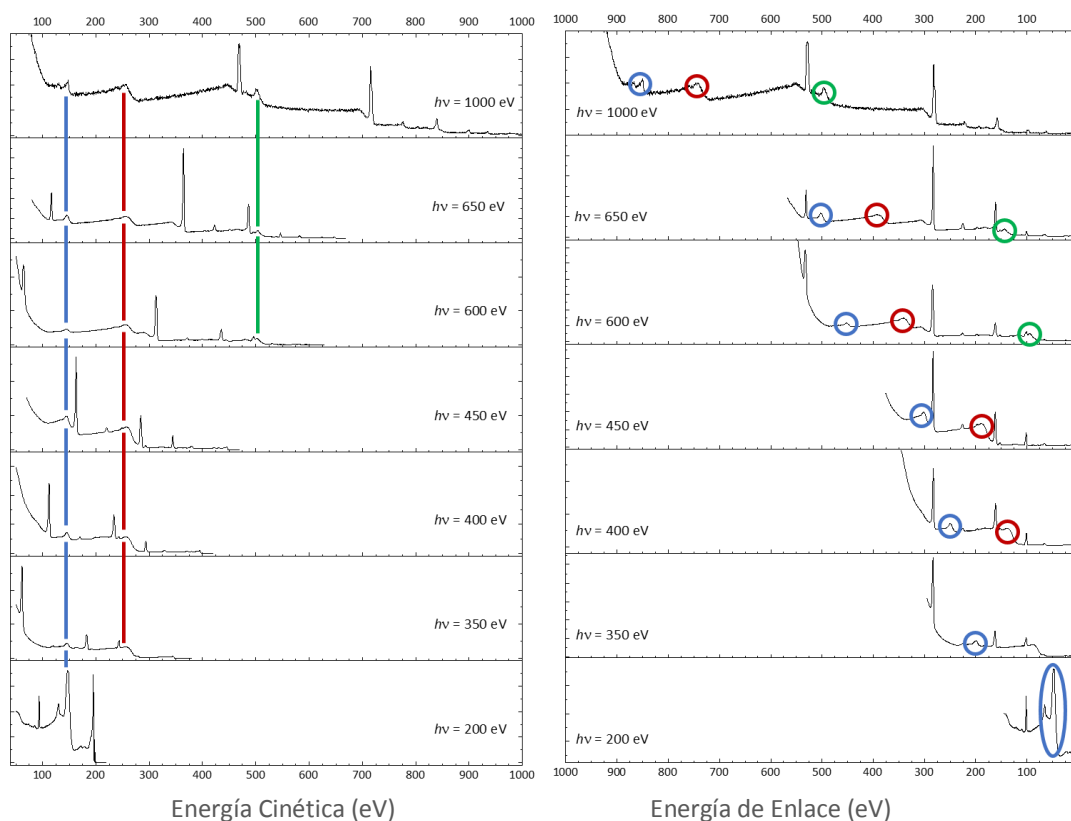


Figura 7.4. Espectros fotoelectrónicos del $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S})_2]$ tomados con distintas energías de excitación comprendidas entre 1000 y 200 eV. A la izquierda, Intensidad en unidades arbitrarias de los electrones versus la Energía cinética de los mismos. A la derecha, Intensidad en unidades arbitrarias de los electrones versus la Energía de enlace de los mismos. Las señales provenientes de electrones Auger se indican con diferentes colores.

Los espectros fotoelectrónicos de compuestos similares a los estudiados en esta Tesis sólo han sido reportados utilizando como fuente de fotones, la radiación proveniente

de fuentes de Rayos X suaves de ánodos metálicos, por ejemplo radiaciones K_{α} de Mg y Al, con energías de ionización de 1254 y 1487 eV, respectivamente. En cambio, los compuestos estudiados aquí han sido medidos con radiación sincrotrón como fuente de fotones, aprovechando las diferentes ventajas que este tipo de radiación presenta sobre la primera, como se resume en la **Tabla 7.1**.

Tabla 7.1. Comparación de las ventajas de las dos fuentes de fotones utilizadas en espectroscopia fotoelectrónica

Fuentes de fotones	
Fuentes de Rayos X suaves de ánodos metálicos, K_{α} de Mg (1254 eV) y Al (1487 eV)	Sincrotrón
Ancho de picos XPS delgados	Amplio rango espectral, energía variable
Reduce el background	Haz de luz de alta intensidad
No hay picos satélites en XPS ni picos fantasma	Direccionalidad alta
	Polarización definida
	Estructura temporal

En 1975 *Frost y colaboradores* reportaron el estudio por espectroscopia fotoelectrónica de complejos con ditiocarbamatos como ligandos utilizando diferentes metales de transición, entre los que se encontraron Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Hg(II) y Pb (II). Para estos complejos las energías de enlace de electrones de N 1s, S 2p y S 2s fueron alrededor de 400, 162,5 y 226 eV, respectivamente.²⁰ Diez años más tarde, se publicó uno de los trabajos más importantes sobre el estudio de los espectros XPS de diferentes complejos de níquel con xantatos como ligandos.²¹ En este trabajo *Payne y colaboradores* estudiaron los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$. Los corrimientos de la energía de enlace de Ni 2p y S 2p para estos complejos muestran una correlación lineal con las frecuencias de los estiramientos Ni-S correspondientes. Estos corrimientos fueron estudiados basándose en la variación del efecto inductivo del grupo R terminal del grupo xantato.^{22,23} Las energías de los niveles internos dependen de la densidad electrónica localizada sobre un átomo determinado, por lo que, a medida que disminuye la densidad electrónica sobre un átomo, la magnitud de la energía de enlace del nivel interno aumenta. Del estudio y análisis de los espectros fotoelectrónicos de los xantatos y los diferentes complejos y al comparar las energías de enlace de los niveles internos de un átomo determinado, podemos estimar el cambio en la densidad electrónica sobre dicho átomo.

En la **Tabla 7.2** se listan los valores de Energía de enlace de los niveles internos (en eV) para el átomo de níquel y los átomos de los ligandos obtenidos a partir de los espectros obtenidos en ese trabajo, para cada uno de los compuestos estudiados. Estos resultados son similares con los reportados para el etilxantato de potasio y el isopropilxantato de sodio en 1990 por *Szépölygyi y colaboradores*,²⁴ y para diferentes complejos de níquel (II) y ligandos conteniendo el grupo CS_2^- .²⁵

Tabla 7.2. Energía de enlace, en eV, de los electrones internos para ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂] donde R = CH₃–, CH₃(CH₂)₂– o (CH₃)₂CH–

ROC(S)SK		[Ni(ROC(S)S) ₂]		[Ni(ROC(S)S) ₂ (py) ₂]		Asignación propuesta	E _b ^{a, 26}
CH ₃ (CH ₂) ₂ –	(CH ₃) ₂ CH–	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	(CH ₃) ₂ CH–	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	CH ₃ –		
-	-		872/866	883	866	Ni 2p _{1/2}	870,0
		860	854/848	866/872	849	Ni 2p _{3/2}	852,7
530	528	531	531	525	527	O 1s	543,1
-	-	-	-	396	-	N 1s	409,9
375	375	-	-	-	-	K 2s	378,6
298	297	300	300	300	301	C 1s shake up	
293	293	-	-	-	-	K 2p _{1/2}	297,3
290	290	-	-	-	-	K 2p _{3/2}	294,6
282	281	282	283	283	283	C 1s	284,2
223	224	224	225	226	225	S 2s	230,9
159	159	160	161	162	161	S 2p _{1/2}	163,6
			160	160	160	S 2p _{3/2}	162,5
-	-	109	110	110	110	Ni 3s	110,8
100	100	100	101	101	101	Si 2p _{1/2, 3/2} ?	99,8-99,4
-	-	65	66	66	66	Ni 3p _{1/2}	68,0
						Ni 3p _{3/2}	66,2
30	30	-	-	-	-	K 3s	34,8
14	14	-	-	-	-	K 3p _{1/2, 3/2}	18,3

^a Energías de enlace (E_b) en eV para los elementos en su estado natural

En la **Figura 7.5** se muestran los espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones 1s de los átomos de carbono, para las sales de potasio estudiadas y los complejos con las fórmulas [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂]. En los espectros se pueden observar 2 señales, la primera alrededor de 282 eV, fue asignada a los electrones 1s de todos los átomos de carbono presentes en los diferentes compuestos; no se ha podido resolver ó discriminar los diferentes átomos de carbono presentes en los complejos. La segunda señal, encontrada alrededor de 300 eV, una banda poco intensa y ancha, se encuentra en todos los compuestos estudiados y fue asignada como un satélite *shake-up* del C 1s. Esta asignación fue realizada teniendo en cuenta que no todos los procesos fotoelectrónicos conducen a la formación de iones en el estado fundamental. Existe una probabilidad finita que el electrón quede en un estado excitado a unos pocos eV del estado fundamental. En estos eventos, la E_c del fotoelectrón que se emite es menor, con una diferencia correspondiente a la energía entre el estado fundamental y el estado excitado. Se forma un pico satélite a unos pocos eV, a menores energías cinética (que aparece por lo tanto a mayor energía de enlace) que el pico mayoritario, llamado satélite *shake-up* como se vio en la **sección 1.9.4 del capítulo 1**. En la **Figura 7.6** se comparan los espectros para los compuestos derivados del n-propilxantato. En los espectros de las sales de potasio pueden observarse, entre los picos mencionados anteriormente correspondientes a electrones C 1s y a satélites *shake-up*, las señales provenientes de la ionización de electrones 2p_{1/2} y 2p_{3/2} del átomo de potasio.

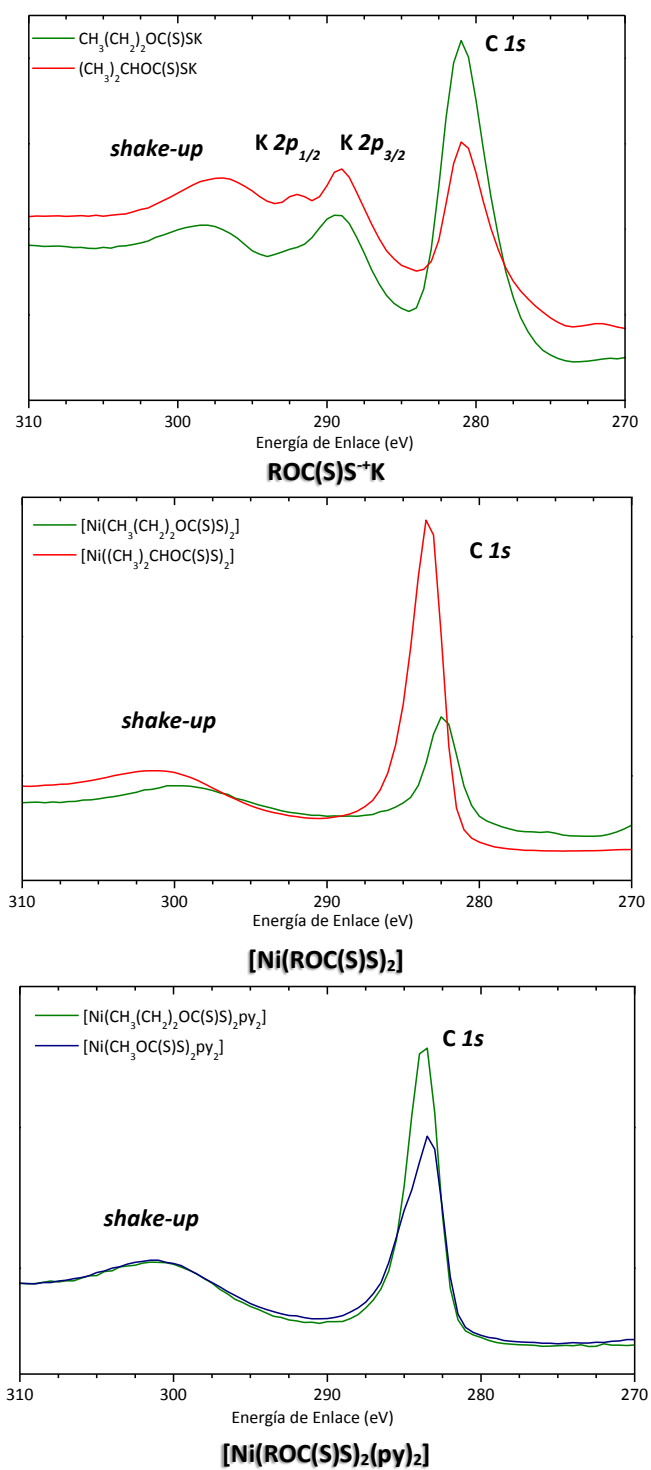


Figura 7.5. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización los electrones C 1s, para ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] donde R = CH₃–, CH₃(CH₂)₂– o (CH₃)₂CH–, en la zona de 270 a 310 eV.

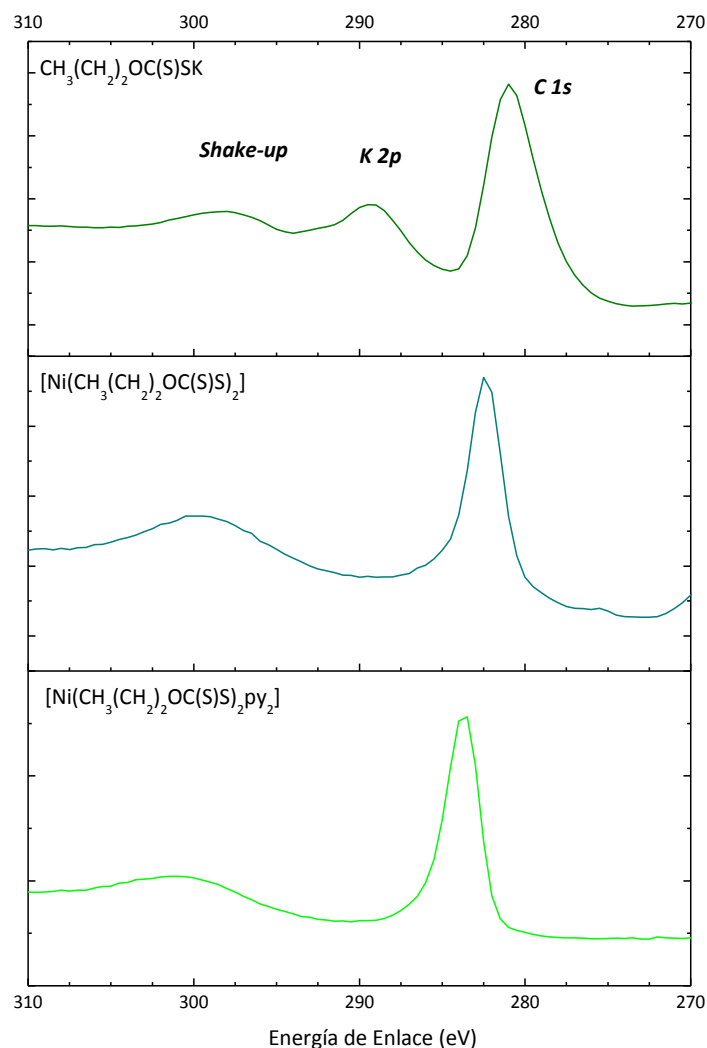


Figura 7.6. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones C 1s, para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$, en la zona de 270 a 310 eV.

La región de los electrones 1s del oxígeno se muestra en la **Figura 7.7**, para los distintos compuestos estudiados, donde puede observarse sólo una señal. En la **Tabla 7.3** se listan y comparan las distancias de enlace O–C para los compuestos derivados del n-propilxantato, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$.²⁷ Al disminuir la distancia de enlace, d O–C(S), debido a un aumento del carácter de doble enlace para el grupo O–C(S), se estabiliza el orbital interno 1s del átomo de oxígeno, aumentando la energía de ionización de los electrones. Este efecto se observa en la **Figura 7.8**, donde pueden verse los corrimientos de la señal asignada a la ionización de los electrones 1s del oxígeno. Al comparar el $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ con el complejo $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ puede observarse un corrimiento a mayor energía (de 530 a 531 eV), pero al comparar con el complejo con piridina ($[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$), el corrimiento encontrado no es el esperado, la energía de enlace de los electrones 1s del oxígeno disminuye en vez de aumentar con la disminución del valor de d O–C(S). El mismo efecto puede observarse en los demás compuestos.

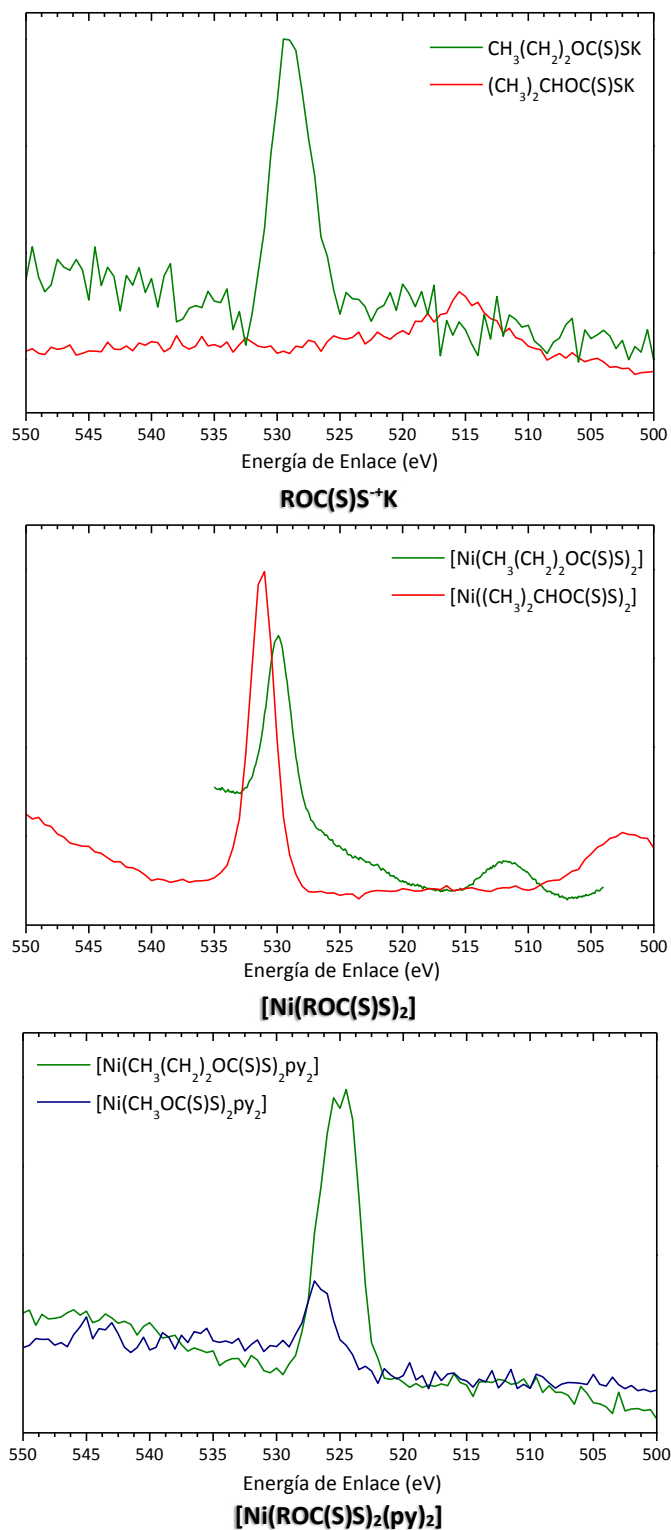


Figura 7.7. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones O 1s, para ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂] donde R = CH₃-, CH₃(CH₂)₂- o (CH₃)₂CH-, en la zona de 500 a 570 eV.

Tabla 7.3. Distancias de enlace experimentales O–C_R y O–C(S), en Å, para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂], [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(py)₂] y CH₃(CH₂)₂OC(S)SK

	O–C(S)	O–C _R	Energía de enlace O 1s (eV)
CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S ⁺ K ^a	1,349	1,459	530
[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂] ^b	1,308	1,461-1,466	531
[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (py) ₂] ^c	<i>cis</i>	1,337	525
	<i>trans</i>	1,322	

^a Ref. 27; ^b Capítulo 5; ^c Capítulo 6;

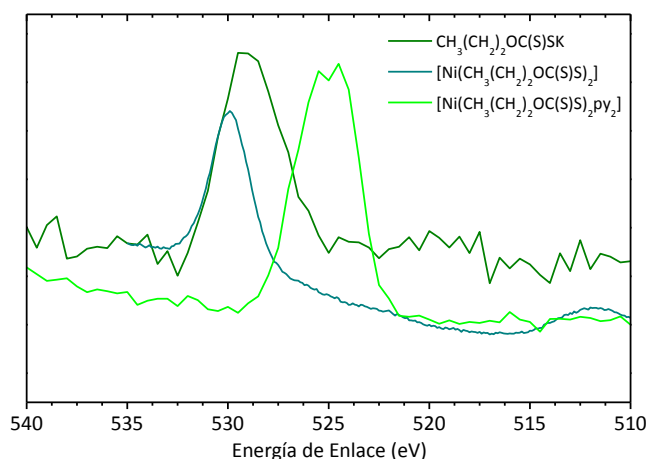


Figura 7.8. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones 1s del átomo de oxígeno para CH₃(CH₂)₂OC(S)SK, [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂] y [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂py₂], en la zona de 500 a 570 eV.

Además, se midió la zona de ionización de los electrones 2s y 2p del átomo de azufre. Los espectros correspondientes para los compuestos ROC(S)S⁺K, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂], donde R = CH₃–, CH₃(CH₂)₂– y (CH₃)₂CH–, se muestran en la **Figura 7.9**. En 1980, *Walton* encontró que la energía de enlace de los electrones 2p de los átomos de azufre de diferentes complejos de ditiocarbamatos, xantatos y ditioposfatos, cuyo valor se encuentra entre 162,9 y 161,7 eV, no muestra ninguna relación con la naturaleza del ión metálico coordinado. En base a estos resultados se determinó que las energías de enlace de los electrones S 2p tienen poco valor diagnóstico y que no se debe esperar que los estudios fotoelectrónicos de electrones S 2p revelen más que un doblete ancho S 2p_{1/2, 3/2}.²⁸ En este trabajo de Tesis Doctoral, la señal debida a los electrones 2p aparece como una banda ancha, que no llega a resolverse en el doblete originado por el acoplamiento espín-órbita, en todos los espectros medidos excepto en los correspondientes a los complejos [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂] y [Ni(CH₃OC(S)S)₂(py)₂], donde sí se observa el desdoblamiento en dos señales, S 2p_{1/2} y S 2p_{3/2}, como se muestra en la **Figura 7.10**. En ambos casos la diferencia de energía entre las dos señales es de 1,2 eV.

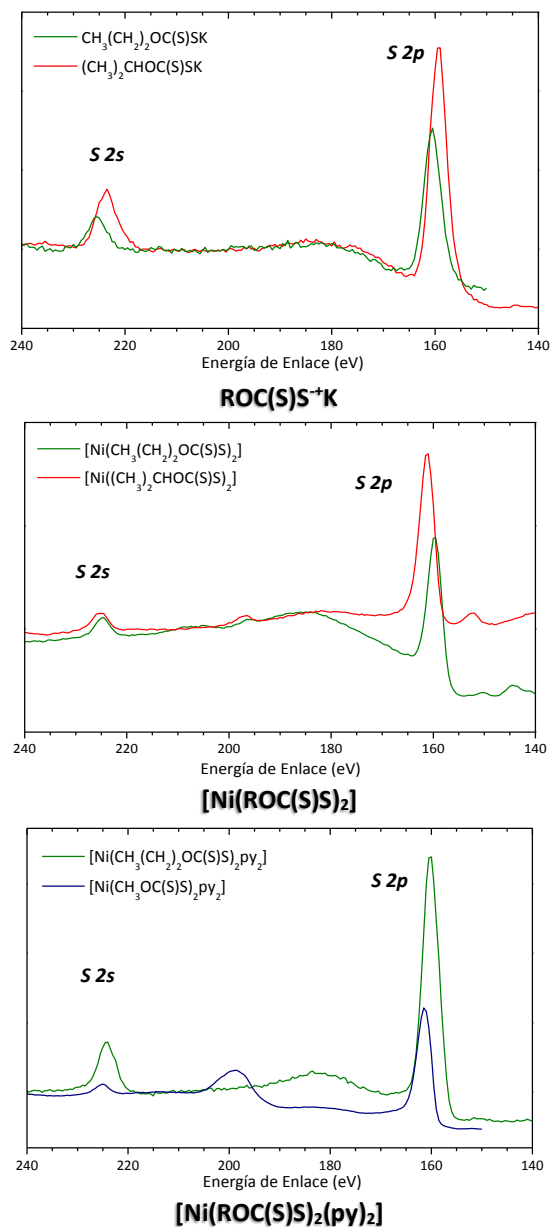


Figura 7.9. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones S 2s y S 2p, para ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂] donde R = CH₃-, CH₃(CH₂)₂- o (CH₃)₂CH-, en la zona de 150 a 240 eV.

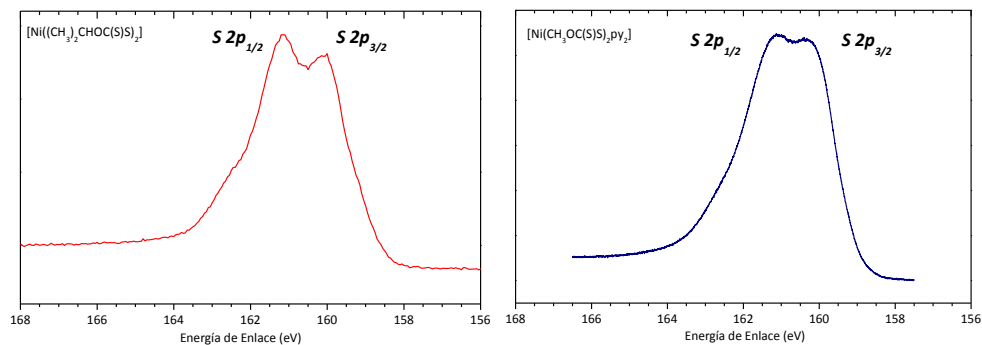


Figura 7.10. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones S 2p_{3/2,1/2} donde se evidencia el doblete, en la zona de 156 a 168 eV, para [Ni((CH₃)₂CHOC(S)S)₂] y [Ni(CH₃OC(S)S)₂py₂].

La **Figura 7.11** muestra los espectros fotoelectrónicos en la región de ionización de los electrones 2p del átomo de níquel para los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$. En la **Figura 7.12** se observan las señales debidas a la ionización de los electrones 3s (110 eV) y 3p (66 eV) del átomo de níquel. Estas señales no presentan corrimientos significativos al variar la longitud de la cadena alquílica del ligando xantato.

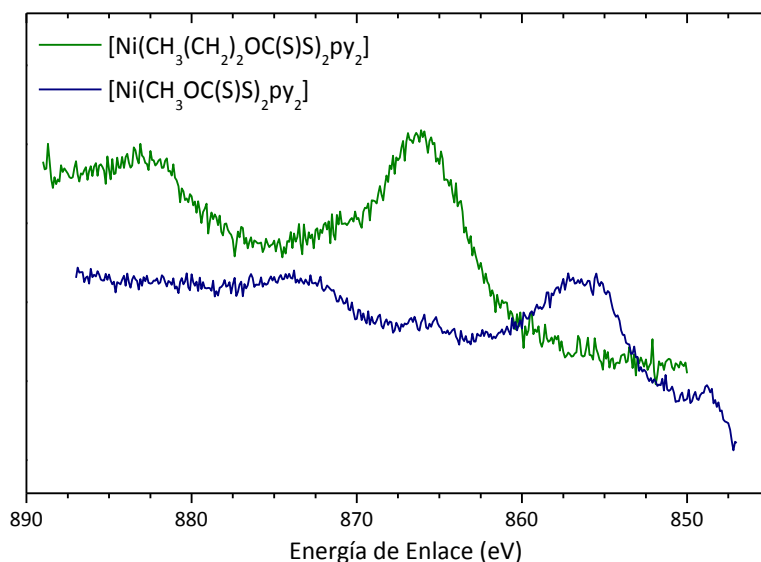


Figura 7.11. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones del Ni $2p_{3/2,1/2}$ donde se evidencia el doblete, en la zona de 850 a 890 eV, para $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$.

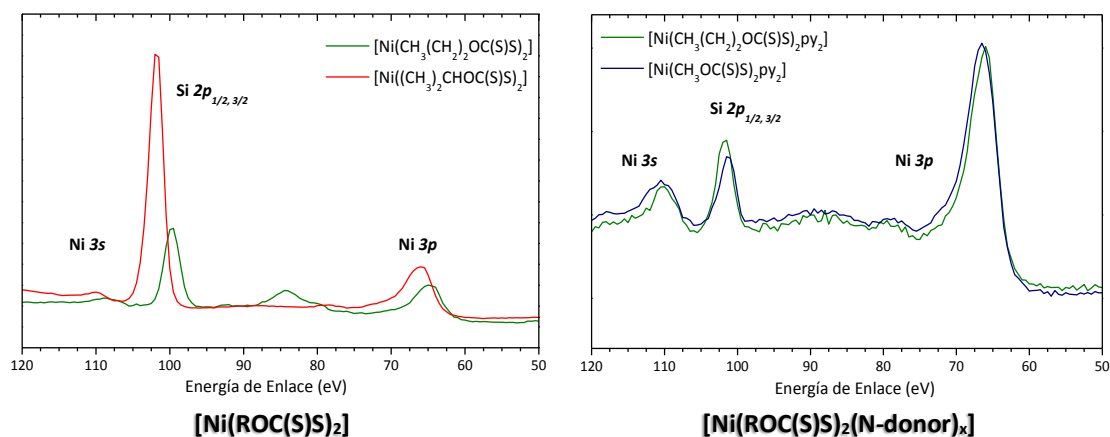


Figura 7.12. Espectros fotoelectrónicos correspondientes a la ionización de los electrones Ni 3s y Ni 3p, para los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2\text{py}_2]$ donde $\text{R} = \text{CH}_3-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ o $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, en la zona de 50 a 120 eV.

7.2. Espectroscopia de absorción de Rayos X (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure)

Las medidas de absorción de Rayos X se realizaron en la línea ANTARES del Sincrotrón SOLEIL, en las zonas de energías correspondientes a la ionización de los electrones 1s de los átomos de N y O, y en la zona de excitación de los orbitales 2p de los átomos de Ni. En la línea SXS del Sincrotrón del LNL se midieron los espectros XANES en la región de excitación de los electrones 1s de los átomos de potasio y azufre. Se compararon los resultados obtenidos para los niveles electrónicos internos, así como también para la región de valencia, en función de la variación de la cadena alquílica. Los resultados fueron además analizados comparando, para un mismo grupo R, las diferencias en la estructura electrónica para las especies $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$ donde $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$.

Los espectros XANES se registraron en el modo de rendimiento total de electrones (*Total Electron Yield*, TEY) para cada muestra. Los espectros que se muestran en este trabajo son un promedio de todas las acumulaciones realizadas. Los datos obtenidos fueron promediados y el background fue corregido en todos los espectros mediante el ajuste de un polinomio en la región previa al umbral de ionización y restando este polinomio a todo el espectro. La normalización de los datos se llevó a cabo mediante el ajuste de una línea recta o polinomio plano en la región post-umbral y normalizando el salto a 1,0 haciendo uso del programa ATHENA, incluido en el software de FDMNES.^{29,30}

En una primera aproximación, los orbitales moleculares desocupados ó virtuales relevantes pueden ser identificados a partir de los resultados de cálculos teóricos del sistema en estudio en el estado fundamental. Se puede correlacionar las energías de excitación experimentales con las diferencias de energía (ΔE) entre los valores de energía de los orbitales internos (de los elementos estudiados) y los orbitales virtuales correspondientes.^{31,32} Las señales más intensas de los espectros fueron asignadas con la ayuda de cálculos teóricos de orbitales moleculares de las especies estudiadas con la aproximación NBO B3LYP/6-311+G*.

Región de excitación de los electrones 1s del oxígeno

Los espectros XANES tomados en la región donde se produce la excitación de los electrones internos (1s) del átomo de oxígeno involucran transiciones a los estados con carácter 2p desocupados del oxígeno debido a que se cumple la regla de selección de dipolo, donde el cambio del número cuántico momento angular, ΔL , es igual a ± 1 . Por lo tanto, para la excitación de los electrones 1s del oxígeno ($L = 0$) sólo los orbitales con carácter p ($L = 1$) del oxígeno pueden ser alcanzados al promover un electrón 1s del átomo de oxígeno por la absorción de Rayos X. En la **Tabla 7.4** se listan las energías de las bandas que se observan en el espectro en la zona correspondiente a los electrones 1s del oxígeno, y que fueron asignadas a las transiciones $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ O-C}$. Por debajo de la energía de ionización de los electrones 1s del átomo de oxígeno, se pueden apreciar dos resonancias (transiciones) en todos los compuestos estudiados, a $528,5 \pm 0,1$ y $530,9 \pm 0,1$ eV. Estas resonancias fueron asignadas con la ayuda de cálculos teóricos NBO a transiciones a los orbitales antienlazantes $\sigma^* \text{ O-C}_R$ y $\sigma^* \text{ O-C(S)}$, respectivamente.

Los espectros XANES de los diferentes compuestos estudiados, $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ medidos en la región de energía de excitación de los electrones 1s del átomo de oxígeno se muestran en la **Figura 7.13**. En esta figura se puede observar que un cambio en el sustituyente alquílico no produce corrimientos importantes en las señales. Además, la relación de intensidades de las dos señales presentes en la zona anterior al umbral de ionización es similar para cada tipo de compuesto, ya sea la sal potásica, o los complejos de níquel (II). Al pasar del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)SK}$ al complejo $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)S})_2]$, y por último al complejo con piridina ($[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)S})_2(\text{py})_2]$), no se observan desplazamiento importantes en las señales a aproximadamente 528 y 531 eV, pero si es evidente un cambio en la relación de intensidades de los picos en el espectro. La **Figura 7.14** muestra una comparación de los espectros TEY de $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$). Es evidente un aumento de la intensidad de la transición $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ O-C(S)}$ en los complejos de Ni (II), $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$, en comparación con los xantatos de potasio correspondientes.

Tabla 7.4. Energías (eV) y asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros XANES de $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ en la región de excitación de los electrones 1s del oxígeno

ROC(S)S ⁺ K								
CH ₃ -		CH ₃ CH ₂ -		CH ₃ (CH ₂) ₂ -		(CH ₃) ₂ CH-		Asignación tentativa
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	
528,8	522,7	528,6	523,2	528,6	523,1	528,5	522,8	O 1s → σ* O-C _R
531,2	525,5	531,0	524,2	531,2	524,2	531,0	524,1	O 1s → σ* O-C(S)

[Ni(ROC(S)S) ₂]						
CH ₃ CH ₂ -		CH ₃ (CH ₂) ₂ -		(CH ₃) ₂ CH-		Asignación tentativa
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	
528,4	522,5	528,4	522,6	528,4	522,0	O 1s → σ* O-C _R
530,9	526,4	530,9	526,4	530,9	526,5	O 1s → σ* O-C(S)

[Ni(ROC(S)S) ₂ (py) ₂]				
CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	Asignación tentativa
Experimental				
528,7	528,1	528,4	528,6	O 1s → σ* O-C _R
530,9	530,8	530,9	530,8	O 1s → σ* O-C(S)

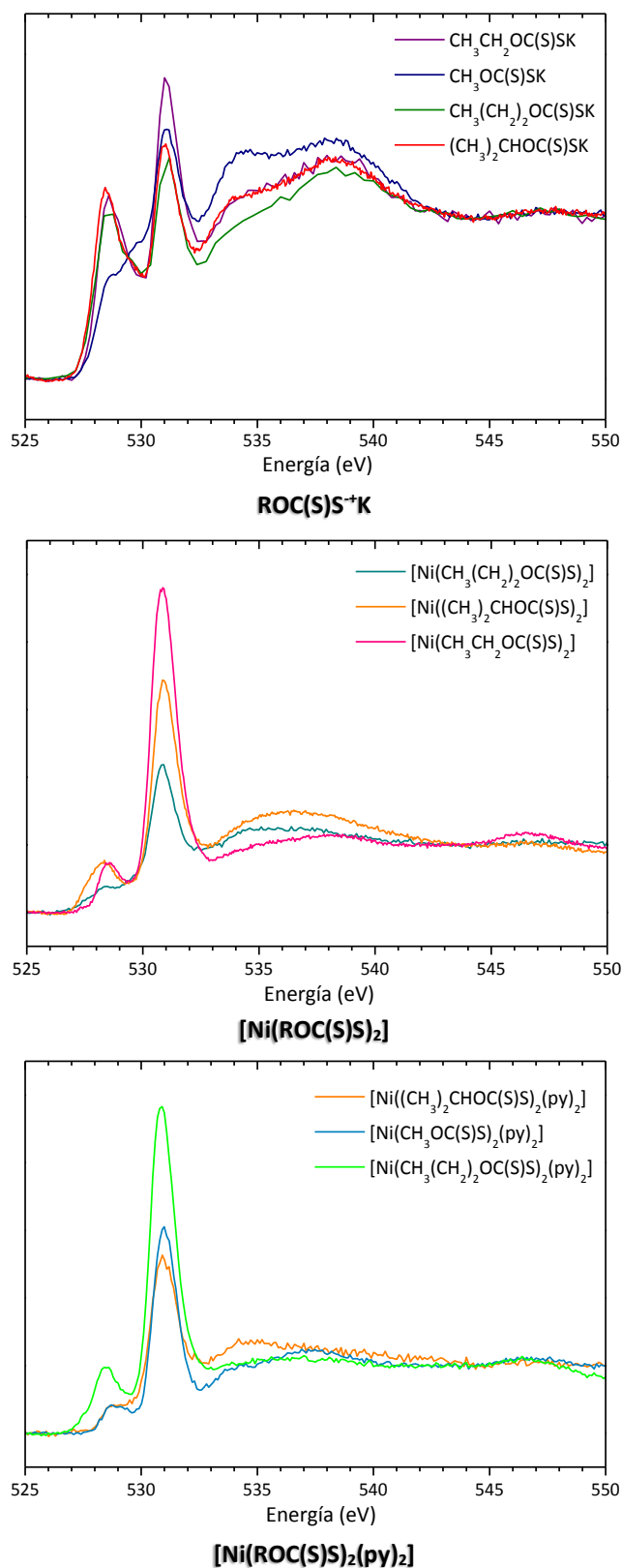


Figura 7.13. Espectros TEY de ROC(S)S⁺K, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] con R = CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂- y (CH₃)₂CH- medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de oxígeno.

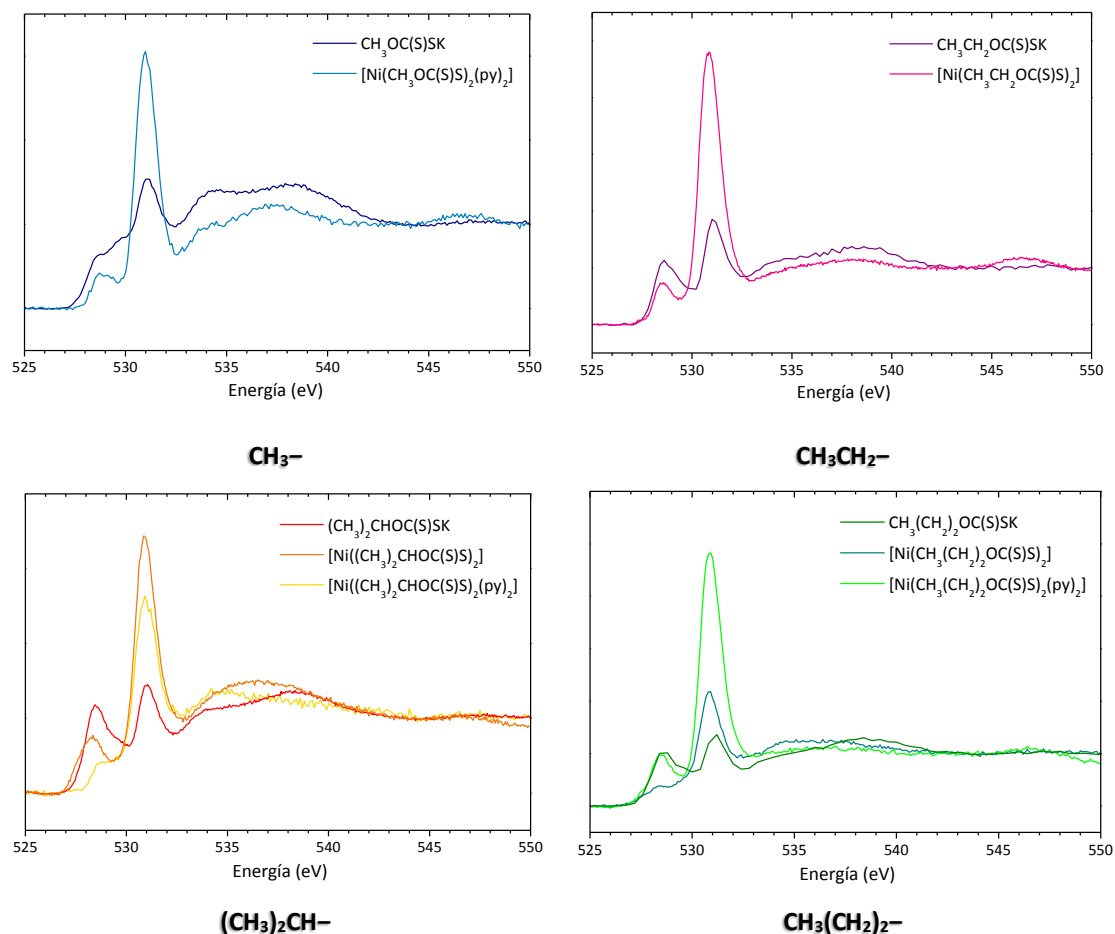


Figura 7.14. Comparación de los espectros TEY de $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3^- , CH_3CH_2^- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2^-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$) medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de oxígeno.

Región de excitación de los electrones 1s del nitrógeno

Así como para los espectros XANES de los electrones 1s del oxígeno, al aplicar las reglas de selección de dipolo, para la excitación de los electrones 1s del nitrógeno ($L = 0$) sólo los orbitales con carácter p ($L = 1$) del nitrógeno pueden ser alcanzados al promover un electrón 1s del átomo de nitrógeno por la absorción de Rayos X. Los estados finales para las transiciones electrónicas a partir del orbital interno 1s del átomo de nitrógeno pueden ser considerados como orbitales moleculares con una contribución importante de funciones p del nitrógeno.³³

En todos los espectros en la región de absorción de los electrones 1s del nitrógeno de los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{py})_2]$, con $\text{R} = \text{CH}_3^-$, CH_3CH_2^- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2^-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$, se observaron sólo dos señales, a 424 y 433 eV aproximadamente, como se muestra en la **Figura 7.15**. No se observaron diferencias significativas en las señales, por lo que podemos inferir que el entorno químico del nitrógeno es similar para los diferentes complejos estudiados. En la **Tabla 7.5** se listan las energías correspondientes a las bandas observadas en los espectros XANES medidos, que fueron tentativamente

asignadas a las transiciones $N\ 1s \rightarrow \pi^* N-C$, $N\ 1s \rightarrow \sigma^* N-Ni$, $N\ 1s \rightarrow \sigma^* N-C$. Los espectros obtenidos aquí difieren de los espectros XANES de la región de excitación de los electrones 1s del nitrógeno reportados para compuestos inorgánicos o con ligandos aromáticos conteniendo un átomo de nitrógeno, como piridina, pirazina, entre otros.^{33,34,35,36}

Tabla 7.5. Energías (eV) y asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros XANES de los complejos con fórmula $[Ni(ROC(S)S)_2(py)_2]$ con $R = CH_3-$, CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_2-$ y $(CH_3)_2CH-$, en la región de excitación de los electrones 1s del nitrógeno

$[Ni(ROC(S)S)_2(py)_2]$				Asignación propuesta
CH_3-	CH_3CH_2-	$CH_3(CH_2)_2-$	$(CH_3)_2CH-$	
424,6	424,4	424,6	424,4	$N\ 1s \rightarrow \pi^* N-C$
				$N\ 1s \rightarrow \sigma^* N-Ni$
433,3	433,2	433,2	433,2	$N\ 1s \rightarrow \sigma^* N-C$

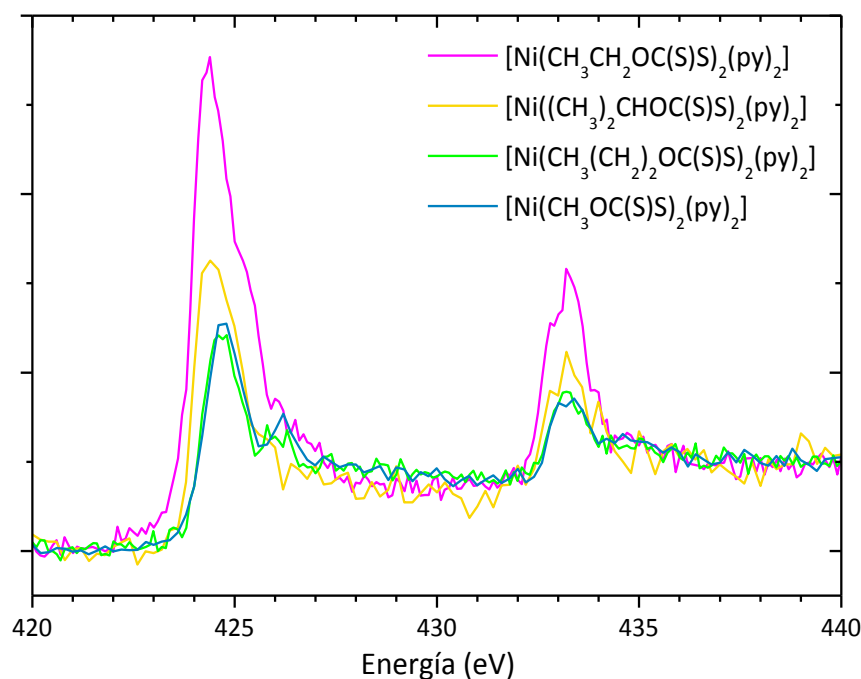


Figura 7.15. Comparación de los espectros TEY de $[Ni(ROC(S)S)_2(py)_2]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_2-$ y $(CH_3)_2CH-$) medidos en la región de energía para los electrones 1s del nitrógeno.

Región de excitación de los electrones 2p del níquel

Los espectros de la región de excitación de los electrones 2p ($L_{2,3}$) surgen de la excitación de electrones 2p a los orbitales desocupados de carácter 3d o 4s, siempre cumpliendo con la regla de selección $\Delta L = \pm 1$. Para metales de transición, el espectro está dominado por transiciones permitidas muy intensas $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$. Mientras que las transiciones $2p \rightarrow 4s$ también son permitidas por dipolo, sólo tienen alrededor de 1/30 de la intensidad de las transiciones $2p \rightarrow 3d$, debido a la gran superposición de las funciones de onda 3d y 2p en comparación con la de 2p y 4s.³⁷ La fuerte interacción entre los orbitales internos 2p y los orbitales de valencia 3d tiene como consecuencia que el espectro específico del elemento sea muy sensible al estado de oxidación, el espín, el campo de ligandos y el entorno local. Por lo tanto, el análisis del borde $L_{2,3}$ contiene información sobre el estado de oxidación y la simetría del ión metálico.³⁸

Los espectros del borde $L_{2,3}$ del níquel compuestos por dos señales, L_3 ($2p_{3/2}$) y L_2 ($2p_{1/2}$), debido al acoplamiento espín-órbita, que da una separación de 16 eV en el espectro para níquel.^{39,40} Las regiones espectrales en las que se encuentran las ramas L_3 y L_2 fueron desde 845 hasta 855 eV y de 860 a 870 eV, respectivamente. También se calculó la relación entre las intensidades de cada rama (*Branching ratio*) como $L_3/(L_3+L_2)$. Se han reportado modelos teóricos que predicen que un aumento en esta relación indica un aumento en el estado de espín del átomo absorbente. Los anchos de banda a mitad de la altura para las resonancias $L_{2,3}$ de los metales 3d son del orden de 0,5 eV, por lo tanto la estructura fina se puede utilizar para obtener información detallada sobre la estructura electrónica.⁴¹

Estudios anteriores de las resonancias L del átomo de níquel han indicado que las diferentes transiciones $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ que surgen de diferentes estados de oxidación y geometrías se manifiestan como:⁴²

- Corrimientos en energía de las señales (debido a cambios tanto en la energía de enlace 2p como en la diferencia de energía entre el nivel interno 2p y los orbitales 3d desocupados);
- Cambios en el ancho de los picos L_3 y L_2 (debido al número de transiciones permitidas);
- Cambios en la relación de intensidades, *branching ratio*, $L_3/(L_3+L_2)$, que está relacionada con la degeneración y el estado de espín de los estados fundamental y excitado.^{43,44,45}

En general, un estado de oxidación formal mayor del metal resulta en un corrimiento de las señales L_3 y L_2 a mayores energías (debido a la mayor energía de enlace de los electrones 2p), y en un aumento en la intensidad integrada del pico (debido al cambio en el número de huecos en el nivel d). Además de los cambios en la geometría y el estado de oxidación, el grado de covalencia en el sistema también puede afectar considerablemente los espectros. Un aumento en la covalencia del enlace metal-ligando generalmente resulta en una disminución de la resolución de la estructura de los picos L_3 y L_2 .

En la **Tabla 7.6** se listan las energías de las resonancias que se observan en los espectros XANES de Ni- $L_{2,3}$ para los dos grupos de complejos, $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$, con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, y que fueron asignadas a las transiciones $2p^6 3d^8 \rightarrow 2p^5 3d^9$. Los espectros se presentan en la **Figura**

7.16. Los principales picos muestran hombros a mayores energías, debido al desdoblamiento originado por el campo de ligandos que divide los niveles d en orbitales en t_{2g} y e_g . El hombro del borde L_3 (transición $Ni\ 2p_{3/2} \rightarrow n\ s, n\ d$) es más intenso que para el borde L_2 (transición $Ni\ 2p_{1/2} \rightarrow n\ s, n\ d$), y ambos aparecen a mayores energías. Los valores determinados para la relación $L_3/(L_3+L_2)$ varían entre 0,64 y 0,74, que concuerdan con los esperado para complejos cuadrado planos y octaédricos de $Ni(II)$.⁴³ Se puede apreciar el doblete debido al acoplamiento spin-órbita en todos los complejos estudiados, a $847,8 \pm 0,1$ y $864,7 \pm 0,1$ eV.

Tabla 7.6. Energías (eV) y asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros XANES de los complejos $[Ni(ROC(S)S)_2]$ y $[Ni(ROC(S)S)_2(py)_2]$ con $R = CH_3CH_2-$, $CH_3(CH_2)_2-$ y $(CH_3)_2CH-$ en la región de excitación de los electrones 2p del níquel

[Ni(ROC(S)S)₂]			
	CH₃CH₂-	CH₃(CH₂)₂-	(CH₃)₂CH-
L₃	847,9	847,7	848,0
	850,6	850,6	850,8
L₂	864,7	864,8	864,8
	867,6	867,8	867,8
ΔL_{3,2}	16,7	17,1	16,8
L₃/L₂	2,1	1,8	2,2
L₃/(L₃+L₂)	0,68	0,64	0,69

[Ni(ROC(S)S)₂(py)₂]				
	CH₃-	CH₃CH₂-	CH₃(CH₂)₂-	(CH₃)₂CH-
L₃	847,8	847,2	848,1	847,6
	851,0	851,6	850,9	850,8
L₂	864,8	865,2	864,9	864,9
	867,8	-	867,9	-
ΔL_{3,2}	16,9	16,7	16,8	17,3
L₃/L₂	2,5	2,8*	1,8	2,3
L₃/(L₃+L₂)	0,72	0,74*	0,65	0,70

* Espectro con mucho ruido, lo que dificultó la medida del área

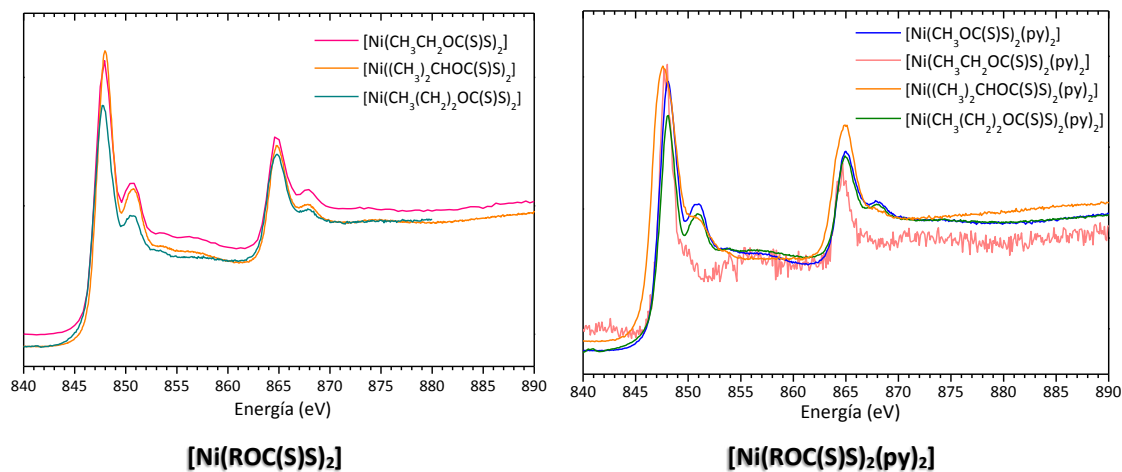


Figura 7.16. Espectros TEY de los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ medidos en la región de energía para los electrones 2p del níquel (borde L).

El espectro XANES del borde L del $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ fue reportado por *Collison y colaboradores* en 1998 en un trabajo muy completo sobre el estudio de la fotorreducción y fotoisomerización de diferentes complejos de níquel (II).⁴²

Un cambio relativo de la energía de los picos L_3 y L_2 y el aumento del ancho de banda está relacionado directamente con el aumento en el número de transiciones permitidas. Al pasar de geometría cuadrado plana a octaédrica, **Figura 7.17**, esperamos un corrimiento a menores energías en el pico L_3 para Ni(II).⁴⁶ Los corrimientos en energía en la señal L_3 al cambiar la geometría del complejo en el centro metálico podrían estar relacionados principalmente con los cambios de la energía de los orbitales 3d antienlazantes desocupados, y no tanto con un cambio significativo de la energía de enlace de los electrones 2p. La tendencia en términos de energía de los orbitales 3d desocupados del Ni(II) en entornos tetraédricos < octaédricos < cuadrado plano concuerda con lo predicho por la teoría del campo de ligandos y se observa por espectroscopia óptica.⁴² Además se puede apreciar un aumento de la relación $\text{L}_3/(\text{L}_3+\text{L}_2)$ en compuestos de Ni (II) al ir de geometría cuadrada plana, con espines apareados ($S = 0$) a una estructura octaédrica o tetraédrica paramagnética ($S = 2$). Por lo tanto, los corrimientos de las posiciones de las señales y la relación de las mismas pueden ser usados para identificar la geometría de los complejos de Ni (II).

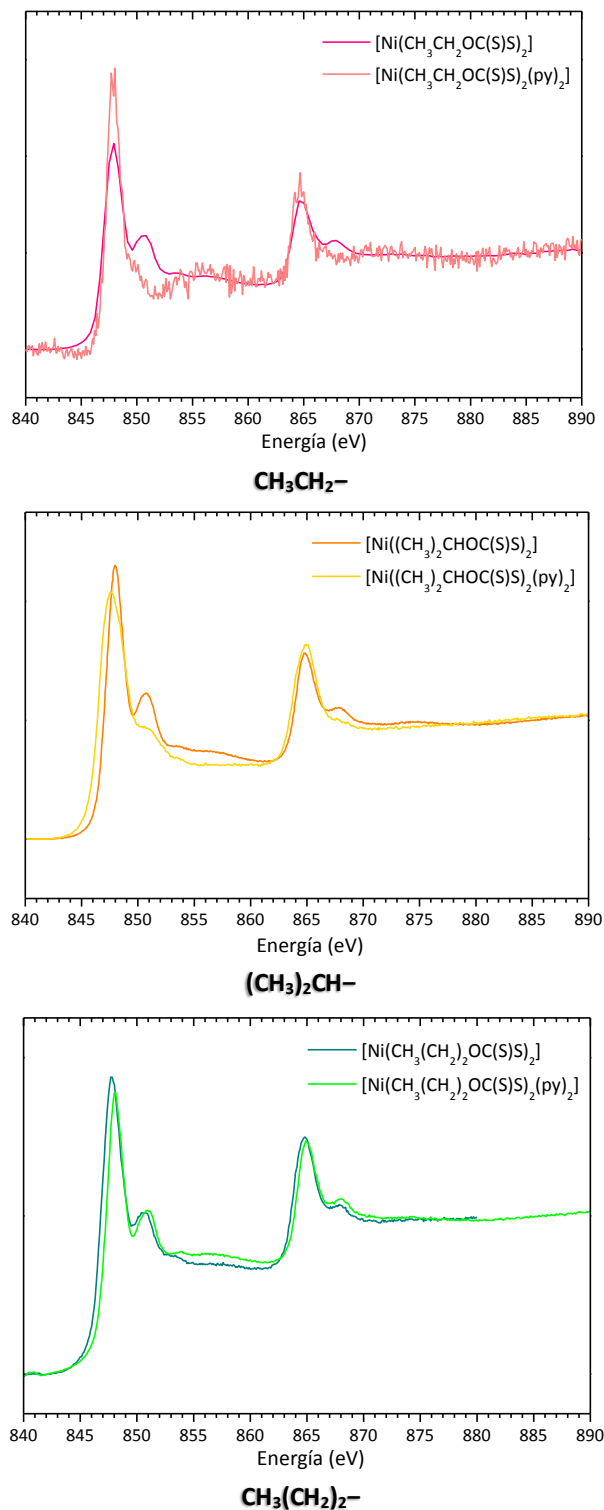


Figura 7.17. Comparación de los espectros XANES en la región de excitación de los electrones 2p del níquel de los complejos [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂(py)₂] para los distintos restos alquílicos (CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂- y (CH₃)₂CH-).

Región de excitación de los electrones 1s del potasio

Todas las medidas de los espectros de absorción en la región de excitación de los electrones 1s (K) del potasio de los xantatos de potasio, ROC(S)SK (R = CH₃–, CH₃CH₂–, CH₃(CH₂)₂– y (CH₃)₂CH–) fueron realizadas a temperatura ambiente. Las muestras sólidas y molidas fueron colocadas, una por una, de forma uniforme sobre una cinta doble faz de carbono. Los espectros fueron medidos en la línea de luz DO4A-SXS (*Soft X-Ray Spectroscopy*) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil, como espectros de rendimiento total de electrones (*Total Electron Yield, TEY*). La descripción completa de la línea de luz utilizada se encuentra en el **Capítulo 1, sección 1.9.2**. Cada medida se realizó en el rango de 3560 a 3660 eV, con un paso de 1 eV en la región de excitación de los electrones 1s (K) del potasio (3607,4 eV). Como puede observarse en la **Figura 7.18**, los espectros son muy similares para los diferentes grupos alquílicos unidos al grupo xantato, –OC(S)S–. Los valores de energía (en eV) de las resonancias observadas en cada uno de los espectros y del potencial de ionización para los electrones 1s del átomo de potasio se listan en la **Tabla 7.7**. La posición aproximada del potencial de ionización fue estimada a partir de la posición del primer punto de inflexión después de las resonancias mediante el gráfico de la derivada primera de cada espectro TEY.

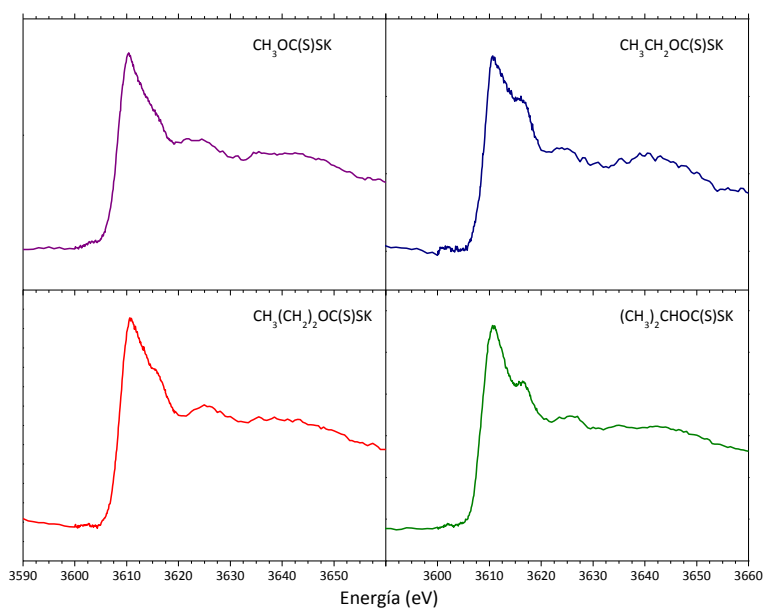


Figura 7.18. Espectros TEY de ROC(S)S⁺K para los distintos restos alquílicos (CH₃–, CH₃CH₂–, CH₃(CH₂)₂– y (CH₃)₂CH–) medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de potasio.

Tabla 7.7. Energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros TEY de ROC(S)SK con R = CH₃–, CH₃CH₂–, CH₃(CH₂)₂– y (CH₃)₂CH– en la región de excitación de los electrones 1s del potasio

ROC(S)SK	Resonancias		Potencial de Ionización
CH ₃ –	3610,4	3615,1	3621,0
CH ₃ CH ₂ –	3610,7	3616,1	3622,5
CH ₃ (CH ₂) ₂ –	3610,8	3615,5	3622,0
(CH ₃) ₂ CH–	3610,8	3616,3	3623,0

Región de excitación de los electrones 1s del azufre

Todas las medidas de los espectros de absorción en la región de excitación de los electrones 1s (K) del azufre fueron realizadas a temperatura ambiente. Las muestras sólidas fueron molidas hasta obtener un polvo fino, con mortero y pilón de ágata. Posteriormente fueron colocadas, una por una, de forma uniforme sobre una cinta doble faz de carbono libre de azufre. Los espectros fueron medidos en la línea de luz DO4A-SXS (*Soft X-Ray Spectroscopy*) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil, como espectros de rendimiento total de electrones (*Total Electron Yield*, TEY) utilizando un electrómetro Keithley, modelo 6514 y 617. Para asegurar la reproducibilidad y disminuir el ruido de los espectros se midieron de 5 a 10 espectros por muestra, que luego fueron promediados. La energía fue calibrada con el valor de energía de la excitación de los electrones 1s (K) del molibdeno (Mo), donde el máximo del pico en el espectro fue asignado a 2520 eV. Cada medida se realizó en el rango de 2430 a 2530 eV, con un paso de 0,08 eV en la región de excitación de los electrones 1s (K) del azufre (2470 eV). Los datos obtenidos fueron promediados y el background fue restado de todos los espectros mediante el ajuste de un polinomio a la región pre-umbral y restando este polinomio a todo el espectro. La normalización de los datos se llevó a cabo mediante el ajuste de una línea recta o un polinomio plano a la región posterior a la excitación de los electrones 1s del átomo de azufre y normalizando a 1,0 a 2530 eV, haciendo uso del programa ATHENA, incluido en el software de FDMNES.^{29,30}

Existe una gran cantidad de bibliografía sobre el estudio de los espectros de absorción de Rayos X (XAS) en compuestos conteniendo azufre, desde el estudio de los diferentes estados de oxidación del azufre (especiación) en diferentes compuestos químicos (preparados o sintetizados en laboratorios), materia orgánica, y sedimentos hasta el estudio de los átomos de azufre en diferentes estados de oxidación y sus transformaciones en el medio ambiente y sistemas geoquímicos. Además, el estudio de los espectros de absorción de Rayos X de los ligandos en complejos de metales de transición son una medida directa de su naturaleza química y de su enlace con el metal.^{47,48,49}

Los espectros XANES están caracterizados por resonancias que surgen de la excitación de moléculas en el estado fundamental a estados excitados neutros. Despreciando la contribución de los orbitales Rydberg, las principales estructuras que encontramos en los espectros pueden ser asignadas a transiciones discretas de electrones internos a orbitales desocupados de baja energía. La transición primaria en la región de excitación de los electrones 1s (K) del azufre, según las reglas de selección permitidas por dipolo, es $S\ 1s \rightarrow np$. En el caso de un complejo de un metal de transición y ligandos conteniendo azufre, los orbitales 3p están directamente involucrados en los enlaces con los iones de metales de transición, $M_{3d} - S$. Además, debemos tener en cuenta las transiciones a otros orbitales antienlazantes no ocupados, incluyendo los orbitales antienlazantes, $\pi^* C-S$, $\sigma^* C-S$ y $\sigma^* Ni_{3d} - S$, ganan intensidad gracias al mezclado con orbitales 3p del azufre. La intensidad observada de estas transiciones es entonces directamente proporcional al carácter 3 p del azufre en los orbitales desocupados.⁵⁰

La correcta interpretación de las resonancias observadas en los espectros de la región de excitación de los electrones 1s (K) del átomo de azufre puede ser difícil. En este contexto, los cálculos teóricos resultan ser de gran ayuda para identificar las transiciones

electrónicas y para la correcta asignación de las resonancias observadas en los espectros.⁴⁹ Para esto, no existe un modelo o una serie de pasos a seguir que sea mejor que otra; se ha reportado el uso de cálculos DFT, TD-DFT, NPA, AIM, etc.^{49,51,52,53} Dependiendo del sistema en estudio, un modelo de cálculo determinado permite una mejor asignación de las resonancias que se pueden ver en los espectros XAS.

En general los espectros XANES medidos en la región de excitación de los electrones 1s (K) del átomo de azufre en complejos de Ni(II) muestran 3 estructuras, 2 bandas previas al umbral de ionización de los electrones 1s del azufre y el *potencial de ionización* de los electrones 1s de los átomos de azufre, como se muestra en la **Figura 7.19**. La intensidad de la banda correspondiente a la transición desde el orbital S 1s a un orbital desocupado con carácter d (metal) y p (ligando) proporciona una prueba directa de la contribución del ligando a los orbitales antienlazantes desocupados o parcialmente ocupados. Para sistemas con más de un hueco en los orbitales d del metal, por ejemplo Ni(II), la intensidad observada puede estar afectada debido a transiciones a más de un orbital derivados de los orbitales d del metal y a efectos de multiplete en el estado final d^{n+1} . Por lo tanto, el análisis de la intensidad de la banda asignada a la transición $S\ 1s \rightarrow$ *orbital desocupado Ni-S* y la consiguiente determinación de la covalencia en los orbitales d derivados del metal requiere que todas estas contribuciones sean tomadas en cuenta.^{54,55}

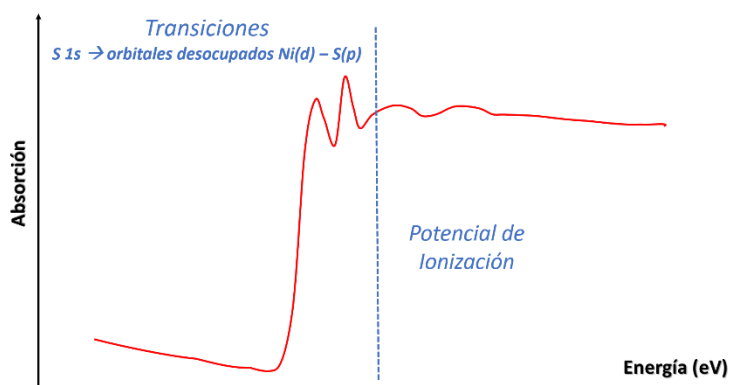


Figura 7.19. Esquema en el que se muestran las diferentes estructuras presentes en un espectro TEY medido en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

Durante este Trabajo de Tesis Doctoral y para poder realizar una correcta interpretación y posterior asignación de las distintas resonancias observadas en los espectros, se realizaron cálculos NBO, con la aproximación B3LYP/6-311+G(d) para las sales de potasio y los complejos de Ni(II). Una vez medidos y normalizados los espectros de absorción de Rayos X en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre, se analizaron las derivadas primera y segunda, para poder localizar correctamente la posición de cada una de las resonancias presentes en los espectros.⁵⁶

Las **Figuras 7.20 a 7.22** muestran los espectros TEY junto con las derivadas segundas correspondientes para cada muestra, xantatos (ROC(S)SK) y complejos de níquel (II) ($[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-Donor})_x]$). En las mismas se pueden observar la

presencia de 2 o 3 resonancias previas al umbral de ionización de los electrones 1s del átomo de azufre. Las **Tablas 7.8 a 7.10** listan los máximos en energía (eV) de cada una de las resonancias observadas en los espectros TEY, y los valores correspondientes a los mínimos de los gráficos de las segundas derivadas para cada compuesto.

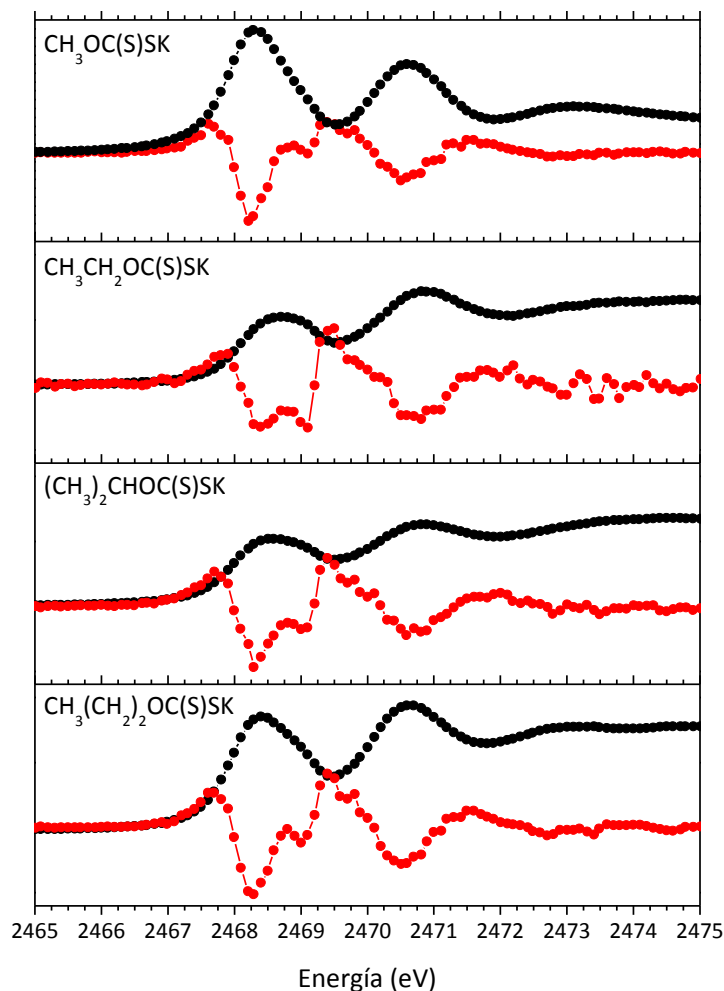


Figura 7.20. Espectros TEY (negro) y derivada segunda (rojo) de $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$) medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

Tabla 7.8. Valores en energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros TEY y la derivada segunda de ROC(S)SK con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ en la región de excitación de los electrones 1s del azufre

ROC(S)SK							
CH_3-		CH_3CH_2-		$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	
TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°
2468,3	2468,2	2468,7	2468,4	2468,6	2468,3	2468,4	2468,3
	2469,1		2469,1		2469,0		2469,0
2470,6	2470,5	2470,8	2470,8	2470,9	2470,7	2470,1	2470,5

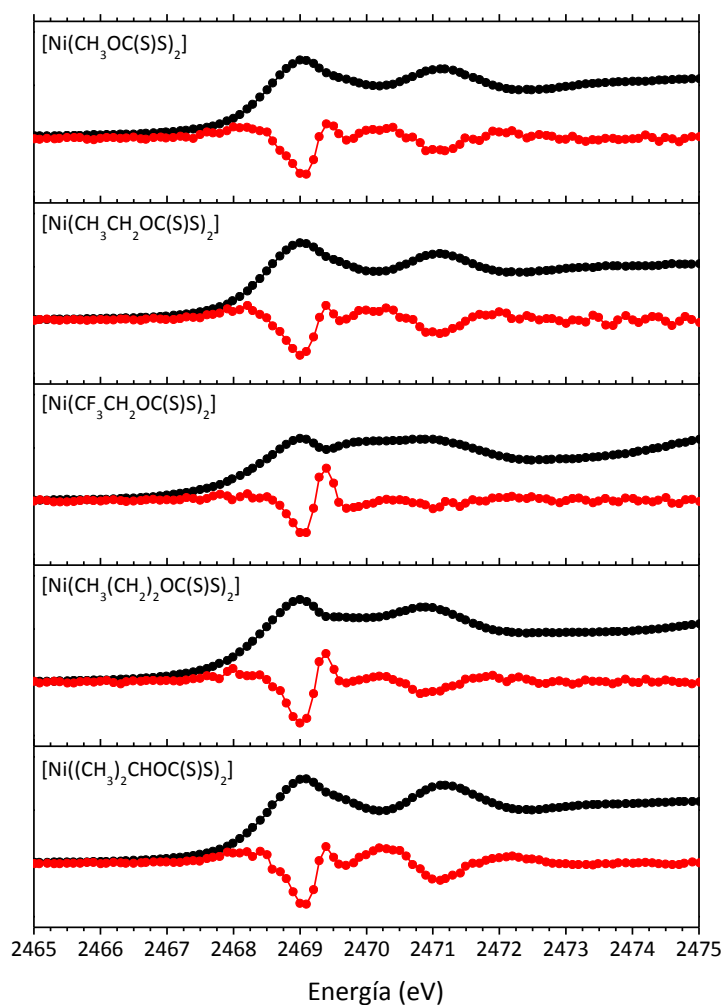


Figura 7.21. Espectros TEY (negro) y derivada segunda (rojo) de $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$) medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

Tabla 7.9. Valores en energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros TEY y la derivada segunda de $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ en la región de excitación de los electrones 1s del azufre

$[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$									
CH_3-		CH_3CH_2-		CF_3CH_2-		$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	
TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°
2469,0	2469,1	2469,0	2469,0	2469,0	2469,0	2469,0	2469,0	2469,1	2469,1
sh	2469,7	sh	2469,6	2470,0	2469,7	sh	2469,7	sh	2469,7
2471,1	2471,0	2471,1	2471,1	2470,9	2471,0	2470,8	2470,8	2471,2	2471,1

sh = hombro

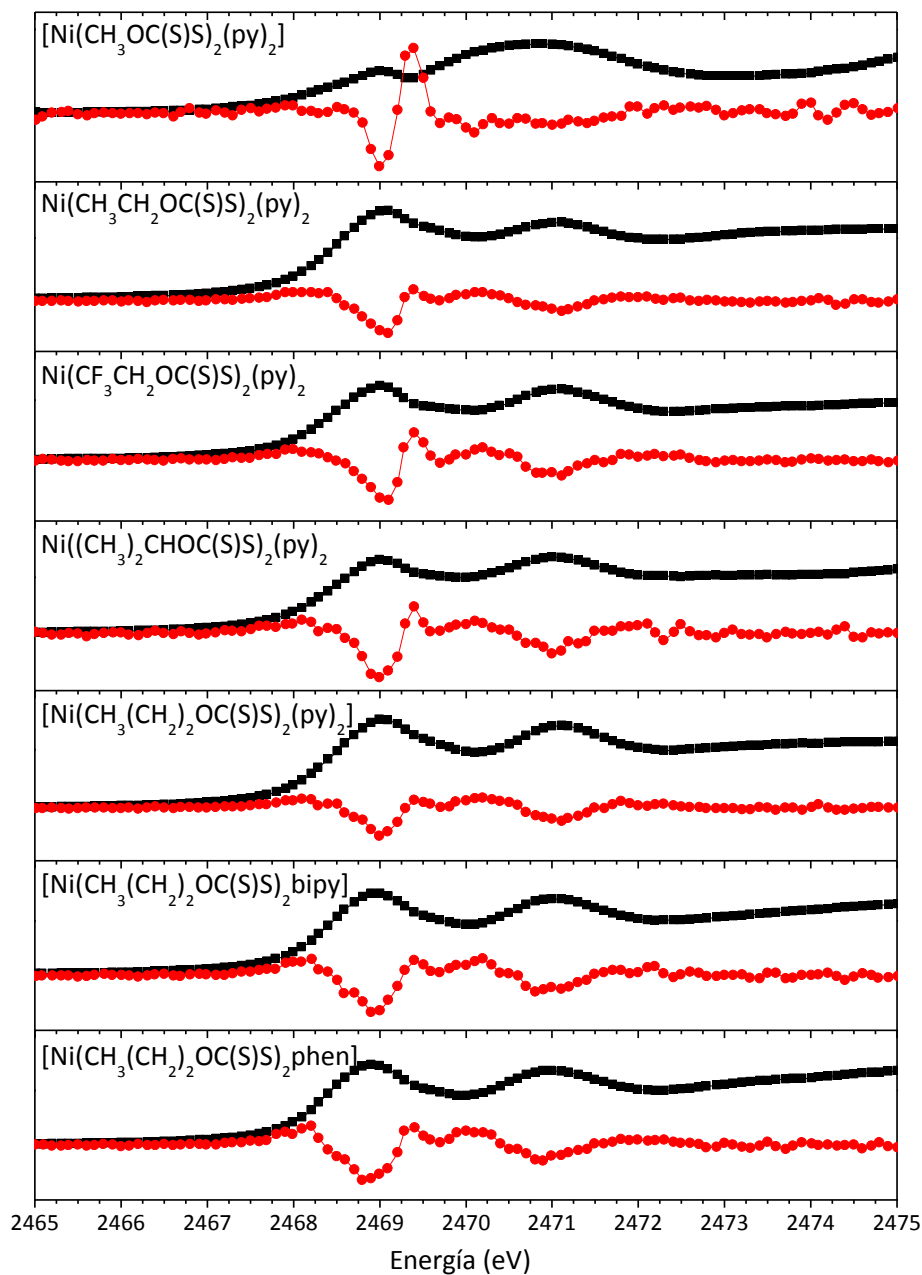


Figura 7.22. Espectros TEY (negro) y derivada segunda (rojo) de $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-Donor})_x]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$) y N-Donor = py, bipy y phen, medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

Tabla 7.10. Valores en energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros TEY y la derivada segunda de $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-Donor})_x]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $\text{N-Donor} = \text{py}$, bipy y phen , en la región de excitación de los electrones 1s del azufre

$[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$									
CH_3-		CH_3CH_2-		CF_3CH_2-		$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	
TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°
2469,0	2469,0	2469,1	2469,1	2469,0	2469,1	2469,0	2469,0	2469,1	2469,1
	2469,7	sh	2469,7		2469,7	sh	2469,6	sh	2469,7
2470,8		2471,1	2471,1	2471,1	2471,1	2471,0	2471,0	2471,2	2471,1

$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-donor})_x]$					
piridina		bipiridina		fenantrolina	
TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°	TEY	Der. 2°
2469,0	2469,0	2469,0	2469,0	2468,9	2468,8
	2469,7	sh	2469,7		2469,7
2471,1	2471,1	2471,0	2470,8	2471,0	2470,9

sh = hombro

En el caso de los xantatos de potasio $(\text{ROC}(\text{S})\text{SK})$, con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y por debajo de la energía de ionización de los electrones 1s del átomo de azufre, se pueden apreciar tres resonancias (transiciones), a $2468,3 \pm 0,1$, $2469,0 \pm 0,1$ y $2470,6 \pm 0,2$ eV. Estas resonancias fueron asignadas con la ayuda de cálculos teóricos NBO a transiciones a los orbitales antienlazantes $\text{S}_{1s} \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$ y $\text{S}_{1s} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{S}$, respectivamente. En los espectros correspondientes a los complejos de níquel (II) se observan las transiciones a orbitales antienlazantes de los ligandos xantatos y, además, se observa la transición $\text{S}_{1s} \rightarrow \sigma^* \text{S}-\text{Ni}$ alrededor de 2469,6 eV. La **Tabla 7.11** contiene las energías calculadas, ΔE ($\Delta E = E_{\text{orbital antienlazante}} - E_{1s}$, en eV) y las energías experimentales (E_{exp} , en eV) obtenidas de los espectros TEY y de la segunda derivada, ver **Figuras 7.20 a 7.22**. Además, en dichas figuras, se muestra la posición aproximada del potencial de ionización de los electrones 1s de los átomos de azufre. Este valor se estimó a partir de la posición del primer punto de inflexión después de la resonancia asignada a la transición $\text{S}_{1s} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{S}$. La energía en eV de los puntos de inflexión puede obtenerse mediante el gráfico de la derivada primera de cada espectro TEY.^{57,58}

Las **Figuras 7.23 a 7.27** muestran una comparación de los espectros TEY de $\text{ROC}(\text{S})\text{S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ para los distintos restos alquílicos (CH_3- , CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$). Los espectros para cada resto alquílico son comparables entre sí, excepto para los compuestos derivados del xantato de metilo. Los espectros obtenidos para el metilxantato de potasio y para el complejo $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ son los que más se diferencian del resto de los compuestos análogos.

Tabla 7.11. Energías (eV) y asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros XANES de $\text{ROC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2]$, $[\text{Ni}(\text{ROC(S)S})_2(\text{N-Donor})_x]$ con $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$, y $\text{N-Donor} = \text{py}$, bipy y phen , en la región de excitación de los electrones $1s$ del azufre

ROC(S)SK								Asignación propuesta
CH ₃ -		CH ₃ CH ₂ -		(CH ₃) ₂ CH-		CH ₃ (CH ₂) ₂ -		
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	
2468,2	2380,3	2468,4	2380,2	2468,3	2380,4	2468,3	2380,2	S 1s → π* C-S
2469,1	2389,1	2469,1	2389,4	2469,0	2389,4	2469,0	2389,4	S 1s → σ* C-S
2470,5	2389,5	2470,8	2389,8	2470,7	2389,8	2470,5	2389,8	

[Ni(ROC(S)S) ₂]						Asignación propuesta
CH ₃ -		CH ₃ CH ₂ -		CF ₃ CH ₂ -		
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	
2469,1	2381,4	2469,0	2381,5	2469,0	2381,5	S 1s → π* C-S
2469,7	2385,3	2469,6	2385,3	2469,7	2385,3	S 1s → σ* S-Ni
2471,0	2390,4	2471,1	2390,4	2471,0	2390,5	S 1s → σ* C-S
	2390,8		2390,8		2391,0	

[Ni(ROC(S)S) ₂]					Asignación propuesta
(CH ₃) ₂ CH-		CH ₃ (CH ₂) ₂ -			
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	B3LYP/ 6-311+G*	
2469,0	2381,6	2469,1	2381,6	2381,6	S 1s → π* C-S
2469,7	2385,4	2469,7	2385,4	2385,4	S 1s → σ* S-Ni
2470,8	2390,3	2471,1	2390,5	2390,5	S 1s → σ* C-S
	2390,8		2390,9	2390,9	

[Ni(ROC(S)S) ₂ (py) ₂]					Asignación propuesta
CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-		
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	B3LYP/ 6-311+G*	
2469,0	2469,1	2469,1	2469,0	2469,0	S 1s → π* C-S
2469,7	2469,7	2469,7	2469,7	2469,6	S 1s → σ* S-Ni
	2471,1	2471,1	2471,1	2471,0	S 1s → σ* C-S

[Ni(CH ₃ (CH ₂) ₂ OC(S)S) ₂ (N-donor) _x]				Asignación propuesta
piridina	bipiridina	fenantrolina		
Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	
2469,0	2469,0	2468,8	2468,8	S 1s → π* C-S
2469,7	2469,7	2469,7	2469,7	S 1s → σ* S-Ni
2471,1	2470,8	2470,9	2470,9	S 1s → σ* C-S

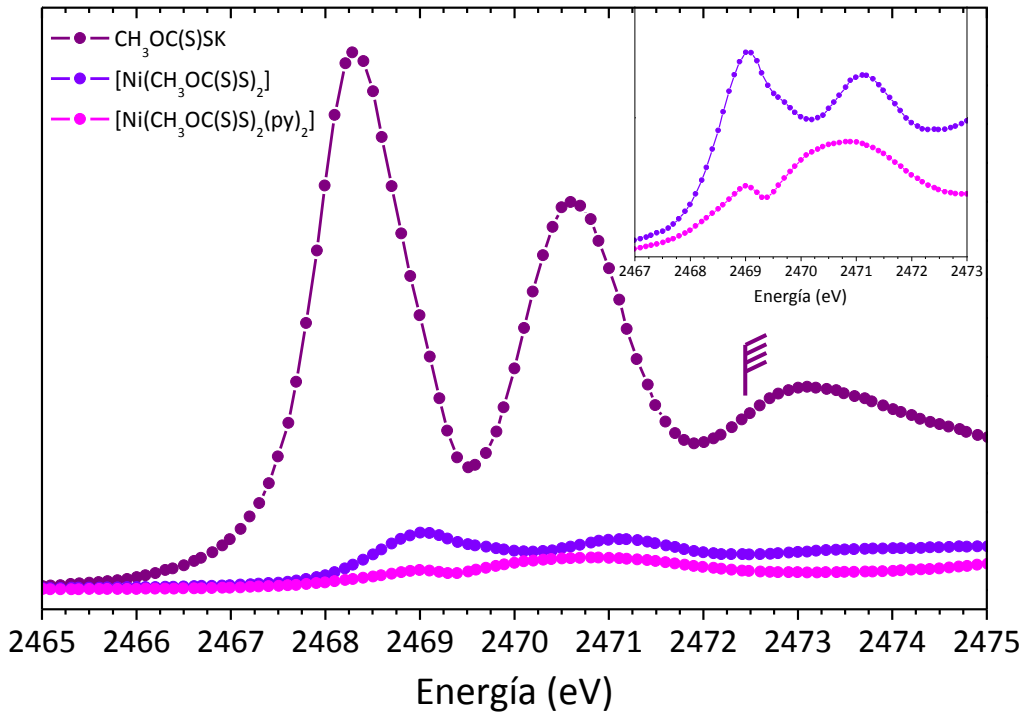


Figura 7.23. Espectros TEY de $\text{CH}_3\text{OC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC(S)S})_2(\text{py})_2]$ medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

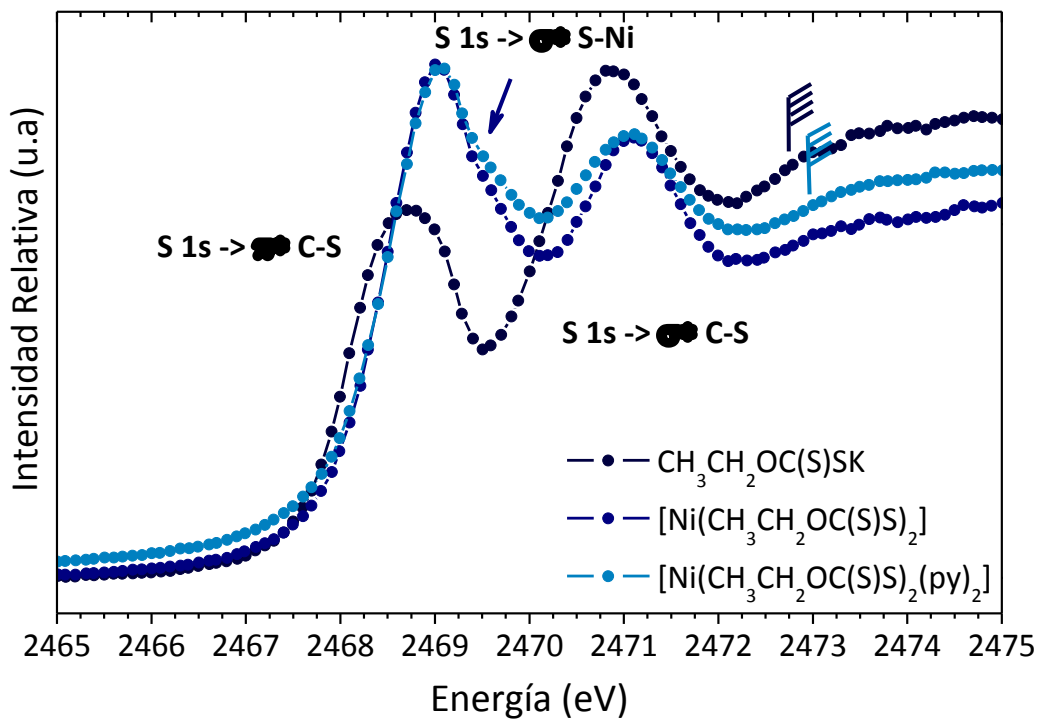


Figura 7.24. Espectros TEY de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)S}^+\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)S})_2(\text{py})_2]$ medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

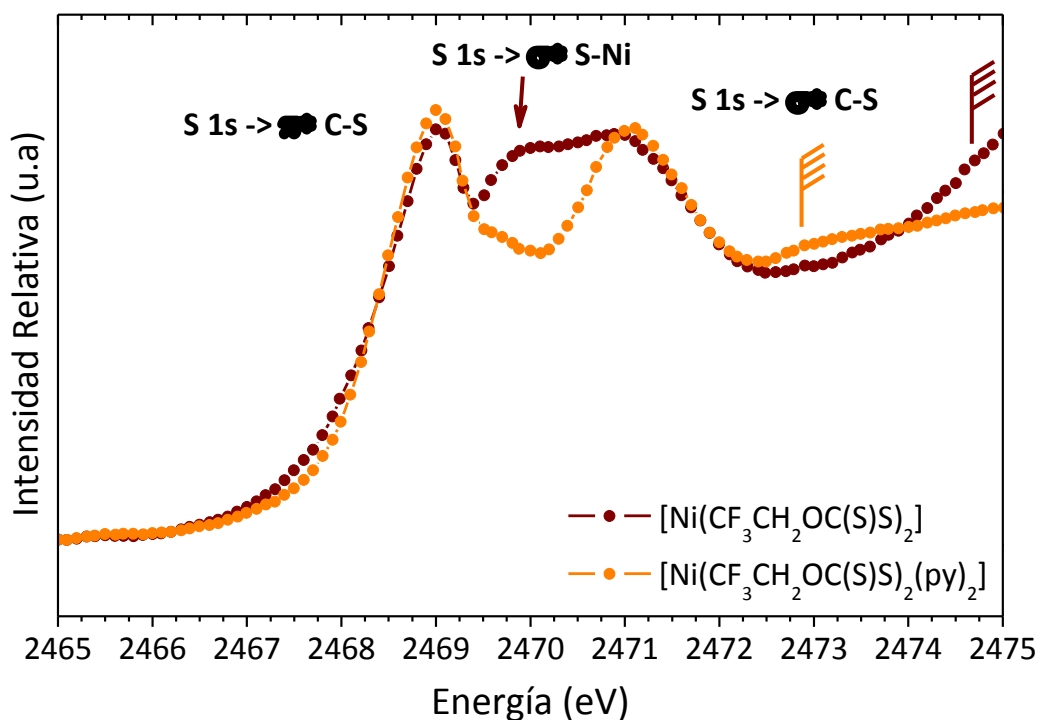


Figura 7.25. Espectros TEY de $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

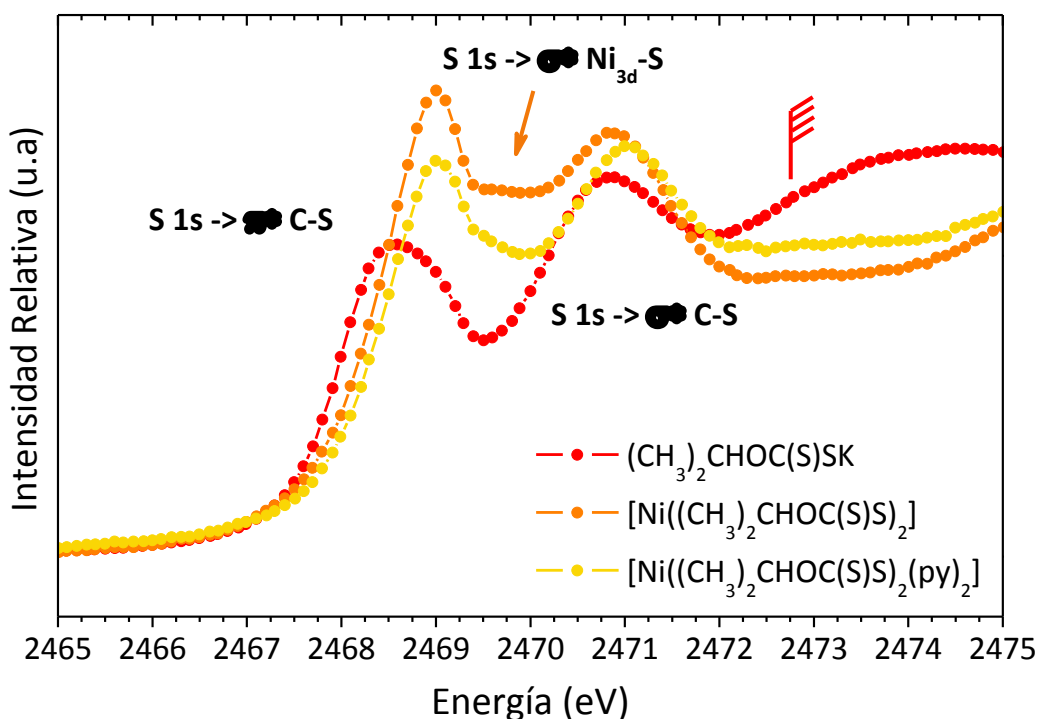


Figura 7.26. Espectros TEY de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}^- \text{K}^+$, $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

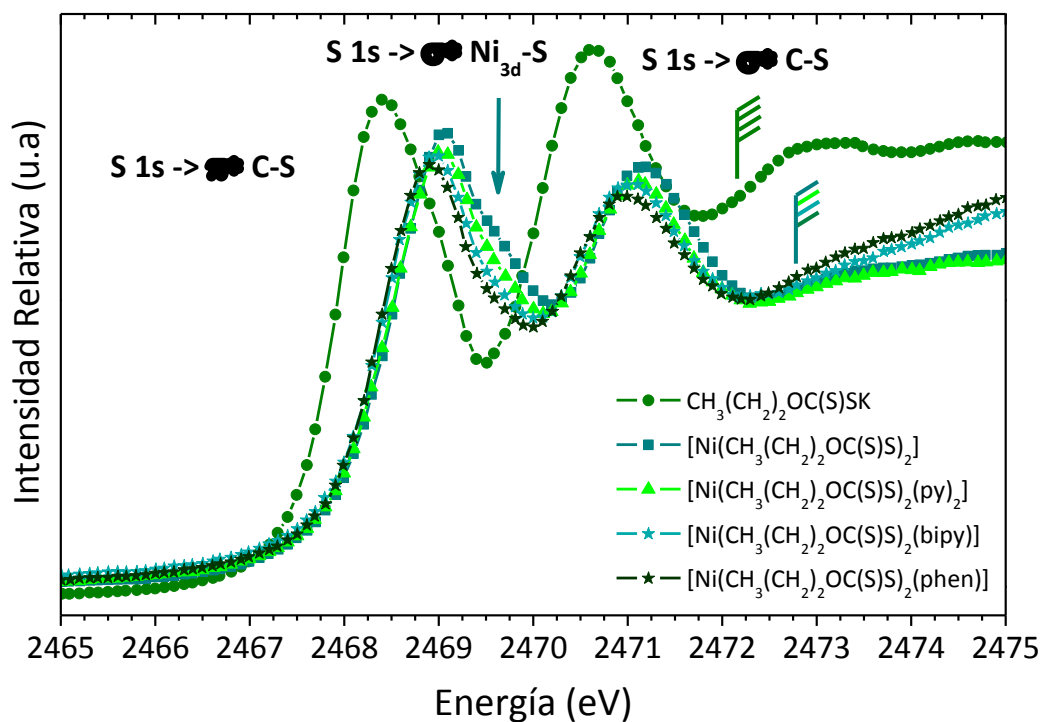


Figura 7.27. Espectros TEY de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}^{\text{2+}}\text{K}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{N-Donor})_x]$ con N-Donor = py, bipy o phen, medidos en la región de energía de excitación de los electrones internos (1s) del átomo de azufre.

Tabla 7.12. Distancias de enlaces promedio (Å) seleccionadas para los dos isómeros del $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$ y comparación con $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$

	d Ni-S	d C-S
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$	-	1,670 - 1,700
$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$	2,208 – 2,226	1,695
$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2(\text{py})_2]$	2,445 – 2,491	1,696 – 1,705

7.3. Conclusiones

En este Capítulo se estudió la estructura electrónica de todos los complejos de níquel (II) y los ligandos xantatos (sales de potasio, ROC(S)SK) correspondientes, preparados en este Trabajo de Tesis Doctoral. Se utilizaron técnicas de luz sincrotrón, tales como espectroscopia fotoelectrónica y absorción de Rayos X, detalladas en el **Capítulo 1**.

Se midieron los espectros fotoelectrónicos a diferentes energías de excitación en el rango entre 1000 y 100 eV. Las medidas se realizaron en las zonas de energías correspondientes a la ionización de los átomos de C, N, Ni, S y O. Se compararon los resultados obtenidos para los niveles electrónicos internos en función de la variación de la cadena alquílica. Los resultados fueron además analizados comparando, para un mismo grupo R, las diferencias en la estructura electrónica para las especies ROC(S)SK, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂py₂] donde R = CH₃-, CH₃(CH₂)₂- o (CH₃)₂CH-.

Las medidas de absorción de Rayos X se registraron en el modo de rendimiento total de electrones (*Total Electron Yield*, TEY). Las medidas en las zonas de energías correspondientes a la ionización de los electrones 1s de los átomos de N y O, y en la zona de excitación de los electrones 2p de los átomos de Ni, se realizaron en la línea ANTARES del Sincrotrón SOLEIL. Los espectros de absorción medidos en la zona de excitación de los electrones 1s (K) del potasio y del azufre fueron medidos a temperatura ambiente en la línea de luz DO4A-SXS (*Soft X-Ray Spectroscopy*) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil.

Se compararon los resultados obtenidos para los niveles electrónicos internos en función de la variación de la cadena alquílica. Los resultados fueron además analizados comparando, para un mismo grupo R, las diferencias en la estructura electrónica para las especies ROC(S)S⁻K, [Ni(ROC(S)S)₂] y [Ni(ROC(S)S)₂(N-Donor)_x], donde R = CH₃-, CH₃CH₂-, CF₃CH₂-CH₃(CH₂)₂- o (CH₃)₂CH-, y N-Donor = py, bipy o phen.

Los cálculos teóricos resultaron de gran ayuda para identificar y asignar correctamente las resonancias observadas en los espectros. Se realizaron análisis NBO utilizando el programa Gaussian'03, con la aproximación B3LYP/6-311+G(d) para las sales de potasio y los complejos de Ni(II).

En el caso de los xantatos de potasio (ROC(S)SK, con R = CH₃-, CH₃CH₂-, CF₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂- o (CH₃)₂CH-) y por debajo de la energía de ionización de los electrones 1s del átomo de azufre, se pueden apreciar tres resonancias, a 2468,3 ± 0,1, 2469,0 ± 0,1 y 2470,6 ± 0,2 eV. Estas transiciones fueron asignadas con la ayuda de cálculos teóricos NBO a transiciones a los orbitales antienlazantes S_{1s} → π* C-S y S_{1s} → σ* C-S, respectivamente. En los espectros correspondientes a los complejos de níquel (II) se observan las transiciones a orbitales antienlazantes de los ligandos xantatos y, además, puede apreciarse la transición S_{1s} → σ* S-Ni.

A partir de las diferencias de energía de las medidas experimentales se pudo construir el diagrama de orbitales para los xantatos de potasio (ROC(S)SK) y los complejos con geometría cuadrado plana ([Ni(ROC(S)S)₂]). Estos diagramas de orbitales se muestran en la **Figura 7.28**, donde las flechas de colores simbolizan las resonancias observadas en los espectros XANES medidos en las regiones de excitación de los electrones 1s del azufre, 1s del oxígeno y 2p del níquel. Los números en color gris se refieren a las diferencias de energías que pudieron ser medidas entre los orbitales desocupados, y que se listan en

las **Tablas 7.13** y **7.14**, para los xantatos ROC(S)SK y los complejos $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$, donde $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ o $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$. La **Figura 7.29** muestra en detalle las diferencias de energía experimentales en eV entre los orbitales desocupados para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$. El orden de los orbitales antienlazantes obtenido a partir de los valores experimentales difiere de la predicción de los cálculos teóricos. Estas diferencias pueden atribuirse al modelo teórico utilizado, así como también a la incertidumbre en la medida experimental del potencial de ionización de los electrones 1s de los átomos de azufre y oxígeno.

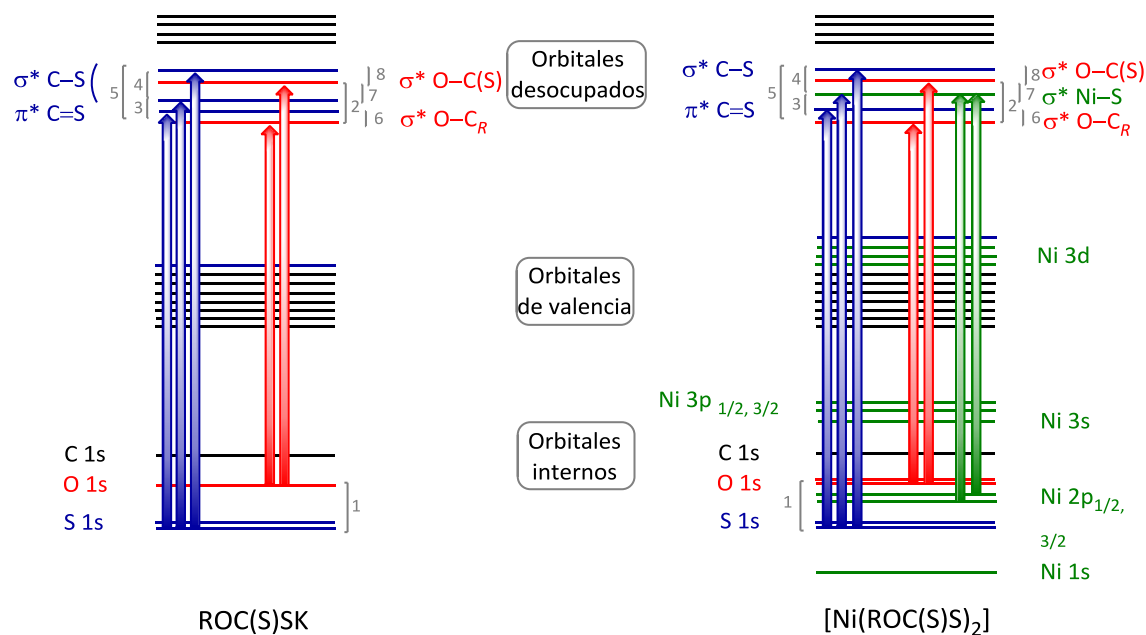


Figura 7.28. Diagrama de orbitales construido con los datos extraídos de los espectros TEY de $\text{ROC}(\text{S})\text{SK}$ y $[\text{Ni}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2]$, donde $\text{R} = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , CF_3CH_2- , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ o $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$.

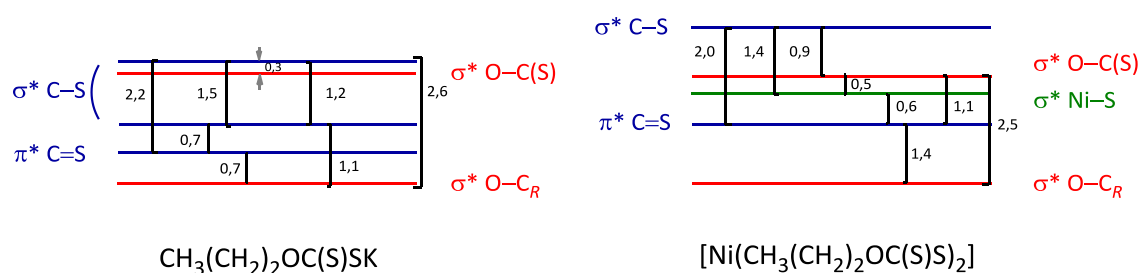


Figura 7.29. Diagrama de orbitales desocupados construido con los datos extraídos de los espectros TEY de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ y $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$.

Tabla 7.13. Energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros XANES medidos en las regiones de excitación de los electrones 1s del oxígeno y del azufre, y diferencias de energía (eV) entre los orbitales desocupados de ROC(S)SK donde R = CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH- o CH₃(CH₂)₂- obtenidos a partir de los espectros TEY y la aproximación B3LYP/6-311+G*.

ROC(S)SK					
		CH ₃ -		CH ₃ CH ₂ -	
		Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*
	E _b (S 1s)	2472,5	-	2472,7	-
	E _b (O 1s)	533,3	-	533,2	-
	O 1s → σ* O-C _R	528,8	522,7	528,6	523,2
	O 1s → σ* O-C(S)	531,2	525,5	531,0	524,2
	S 1s → π* C=S	2468,2	2380,3	2468,4	2380,2
	S 1s → σ* C-S (1)	2469,1	2389,1	2469,1	2389,4
	S 1s → σ* C-S (2)	2470,5	2389,5	2470,8	2389,8
1	E _b (S 1s) - E _b (O 1s)	1939,2	-	1939,5	-
2	(O 1s → σ* O-C(S)) - (O 1s → σ* O-C _R)	2,4	0,5	2,4	0,2
3	(S 1s → σ* C-S (1)) - (S 1s → π* C=S)	0,9	8,8	0,7	9,1
4	(S 1s → σ* C-S (2)) - (S 1s → σ* C-S (1))	1,4	0,4	1,7	0,5
5	(S 1s → σ* C-S (2)) - (S 1s → π* C=S)	2,3	9,3	2,4	9,6
6	(S 1s → π* C=S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C _R)]	0,2	-8,8	0,3	-9,3
7	[(1) + (O 1s → σ* O-C(S))] - (S 1s → σ* C-S (1))	1,3	2,8	1,4	1,3
8	(S 1s → σ* C-S (2)) - [(1) + (O 1s → σ* O-C(S))]	0,1	-2,3	0,3	-0,9

ROC(S)SK					
		(CH ₃) ₂ CH-		CH ₃ (CH ₂) ₂ -	
		Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*
	E _b (S 1s)	2472,7	-	2472,2	-
	E _b (O 1s)	533,1	-	533,2	-
	O 1s → σ* O-C _R	528,5	523,1	528,6	522,8
	O 1s → σ* O-C(S)	531,0	524,2	531,2	524,1
	S 1s → π* C=S	2468,3	2380,4	2468,3	2380,2
	S 1s → σ* C-S (1)	2469,0	2389,4	2469,0	2389,4
	S 1s → σ* C-S (2)	2470,7	2389,8	2470,5	2389,8
1	E _b (S 1s) - E _b (O 1s)	1939,6	-	1939,0	-
2	(O 1s → σ* O-C(S)) - (O 1s → σ* O-C _R)	2,5	1,3	2,6	1,1
3	(S 1s → σ* C-S (1)) - (S 1s → π* C=S)	0,7	9,0	0,7	9,1
4	(S 1s → σ* C-S (2)) - (S 1s → σ* C-S (1))	1,7	0,5	1,5	0,5
5	(S 1s → σ* C-S (2)) - (S 1s → π* C=S)	2,4	9,5	2,2	9,6
6	(S 1s → π* C=S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C _R)]	0,2	-9,1	0,7	-9,3
7	[(1) + (O 1s → σ* O-C(S))] - (S 1s → σ* C-S (1))	1,6	1,4	1,2	1,3
8	(S 1s → σ* C-S (2)) - [(1) + (O 1s → σ* O-C(S))]	0,1	-0,9	0,3	-0,9

Tabla 7.13. Energías (eV) de las resonancias observadas en los espectros XANES medidos en las regiones de excitación de los electrones 1s del oxígeno y del azufre, y diferencias de energía (eV) entre los orbitales desocupados de [Ni(ROC(S)S)₂], donde R = CH₃⁻, CH₃CH₂⁻, CF₃CH₂⁻, (CH₃)₂CH⁻ o CH₃(CH₂)₂⁻ obtenidos a partir de los espectros TEY y la aproximación B3LYP/6-311+G*.

[Ni(ROC(S)S) ₂]							
		CH ₃ ⁻		CH ₃ CH ₂ ⁻		CF ₃ CH ₂ ⁻	
		Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*
E _b (S 1s)						2474,6	
E _b (O 1s)							
O 1s → σ* O-C _R				528,4	522,5		
O 1s → σ* O-C(S)				530,9	526,4		
S 1s → π* C=S		2469,1	2381,4	2469,0	2381,5	2469,0	2381,5
S 1s → σ* Ni-S		2469,7	2385,3	2469,6	2385,3	2469,7	2385,3
S 1s → σ* C-S		2471,0	2390,4	2471,1	2390,4	2471,0	2390,5
			2390,8		2390,8		2391,0
1	E _b (S 1s) - E _b (O 1s)	-	-	-	-	-	-
2	(O 1s → σ* O-C(S)) - (O 1s → σ* O-C _R)		3,4	2,5	3,8		2,8
3	(S 1s → σ* Ni-S) - (S 1s → π* C=S)	0,6	3,8	0,6	3,8	0,7	3,9
4	(S 1s → σ* C-S) - (S 1s → σ* Ni-S)	1,3	5,1 - 5,5	1,5	5,1 - 5,5	1,3	5,1 - 5,6
5	(S 1s → σ* C-S) - (S 1s → π* C=S)	1,9	8,9 - 9,4	2,1	8,9 - 9,4	2,0	9,0 - 9,5
6	(S 1s → π* C=S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C _R)]		-9,4		-9,1		-9,4
7	[(1) + (O 1s → σ* O-C(S))] - (S 1s → σ* Ni-S)		8,9		9,1		8,3
8	(S 1s → σ* C-S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C(S))]		-3,4 - -3,8		-3,6 - -4,0		-2,7 - -3,2

[Ni(ROC(S)S) ₂]					
		(CH ₃) ₂ CH ⁻		CH ₃ (CH ₂) ₂ ⁻	
		Exp.	B3LYP/ 6-311+G*	Exp.	B3LYP/ 6-311+G*
E _b (S 1s)				2472,7	
E _b (O 1s)		533,4		533,4	
O 1s → σ* O-C _R		528,4	522,0	528,4	522,6
O 1s → σ* O-C(S)		530,9	526,5	530,9	526,4
S 1s → π* C=S		2469,0	2381,6	2469,1	2381,6
S 1s → σ* Ni-S		2469,7	2385,4	2469,7	2385,4
S 1s → σ* C-S		2470,8	2390,3	2471,1	2390,5
			2390,8		2390,9
1	E _b (S 1s) - E _b (O 1s)			1939,3	-
2	(O 1s → σ* O-C(S)) - (O 1s → σ* O-C _R)	2,5	4,4	2,5	3,8
3	(S 1s → σ* Ni-S) - (S 1s → π* C=S)	0,7	3,8	0,6	3,8
4	(S 1s → σ* C-S) - (S 1s → σ* Ni-S)	1,1	4,9 - 5,4	1,4	5,1 - 5,5
5	(S 1s → σ* C-S) - (S 1s → π* C=S)	1,8	8,7 - 9,3	2,0	8,9 - 9,4
6	(S 1s → π* C=S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C _R)]		-8,8	1,4	-9,2
7	[(1) + (O 1s → σ* O-C(S))] - (S 1s → σ* Ni-S)		9,3	0,5	9,1
8	(S 1s → σ* C-S) - [(1) + (O 1s → σ* O-C(S))]		-3,9 - -4,4	0,9	-3,8 - -4,0

Los estudios presentados permiten demostrar la potencialidad que tienen las espectroscopias utilizadas durante este trabajo de Tesis Doctoral para determinar experimentalmente las diferencias de energía entre los orbitales moleculares de los compuestos estudiados. Estos resultados se complementarán con medidas de absorción de Rayos X (XANES) en las regiones de excitación de los electrones 1s de los átomos de níquel y carbono.

7.4. Bibliografía

- 1 J. Avila, I. Razado-Colambo, S. Lorcy, B. Lagarde, J. L. Giorgetta, F. Polack, M. C. Asensio, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2013, 425, 192023.
- 2 J. Avila y M. C. Asensio, *Synchrotron Radiat. News*, 2014, 27:2, 24.
- 3 R. Szargan, S. Karthe, *Appl. Surf. Sci.*, 1992, 55, 227.
- 4 A. N. Buckley, R. Woods, *Colloid Surface*, 1995, 104, 295.
- 5 J. A. Mielczarski, J. M. Cases, M. Alnot, J. J. Ehrhardt, *Langmuir*, 1996, 12, 2531.
- 6 A. N. Buckley, S. W. Goh, R. N. Lamb, R. Woods, *Int. J. Miner. Process.*, 2003, 72, 163.
- 7 P. Nowak, K. Laajalehto, *Physicochem. Probl. Mi.*, 2007, 41, 107.
- 8 M. Deng, D. Karpuzov, Q. Liu, Z. Xu, *Surf. Interface Anal.*, 2012, 45, 4, 805.
- 9 J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworths & Co, Boston, 1982. ISBN 0-408-10605-0.
- 10 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomber, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1992, Perkin Elmer Corporation, Physical Electronic Division. ISBN: 0-9627026-2-5.
- 11 T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, *J. Electron Spectrosc.*, 1973, 2, 441.
- 12 M. F. Ebel, H. Ebel, *J. Electron Spectrosc.*, 1974, 3, 169.
- 13 R. T. Lewis, M. A. Kelly, *J. Electron Spectrosc.*, 1980, 20, 105.
- 14 J. R. McCreary, R. J. Thorn, *J. Electron Spectrosc.*, 1976, 8, 425.
- 15 D. J. Hnatowich, J. Hudis, M. L. Perlman, R. C. Ragaini, *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 12, 4883.
- 16 M. Dubey, A. Raman, E. S. Gawalt, S. L. Bernasek, *J. Electron Spectrosc.*, 2010, 176, 18.
- 17 D. M. Hanson, *Chemistry Induced by Core Electron Excitation*, *Adv. Chem. Phys.*, 1990, 77, 1.
- 18 A. D. Baker, C. R. Brundle, *An Introduction to Electron Spectroscopy. In Electron Spectroscopy: Theory and Applications*, Academic Press: 1977; Vol. 1, 1.
- 19 M. F. Erben, Tesis doctoral: "Preparación y estudio de propiedades moleculares de compuestos covalentes en los estados electrónicos fundamental e iónico", Universidad Nacional de La Plata, 2005.
- 20 D. C. Frost, C. A. McDowell, R. L. Tapping, *J. Electron Spectrosc.*, 1975, 7, 297.
- 21 R. Payne, R. J. Magee, J. Liesegang, *J. Electron Spectrosc.*, 1985, 35, 113.
- 22 J. Liesegang, A. R. Lee, *J. Electron Spectrosc.*, 1985, 35, 101.
- 23 J. O. Hill, R. J. Magee, J. Liesegang, *Comment. Inorg. Chem.*, 1985, 5:1, 1.
- 24 J. Szépvölgyi, A. Tüdös, I. Bertóti, *J. Electron Spectrosc.*, 1990, 50, 239.
- 25 L. N. Mazalov, S. V. Trubina, I. M. Oglezneva, N. A. Kryuchkova, O. V. Tarasenko, V. L. Varand, T. E. Kokina, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.*, 2005, 46, 3, 542.
- 26 A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, James H. Underwood, Kwang-Je Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield, *X-RAY DATA BOOKLET*, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Second edition, January 2001, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- 27 M. A. Buntine, M. J. Cox, Y. X. Lim, T. C. Yap, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, 2003, 218, 1, 56.
- 28 R. A. Walton, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 31, 183.
- 29 B. Ravel, M. J. Newville, *Synchrotron Radiat.*, 2005, 12, 537.
- 30 Y. Joly, "X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation", *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 125120.
- 31 T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, J. S. Tse, *Phys. Rev. A*, 1989, 40,2, 652.
- 32 B. Flemmig, D. Mayer, K. H. Hallmeier, J. Reinhold, R. Szargan, *Chem. Phys.*, 2002, 277, 117.
- 33 J. A. Horsley, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, A. L. Johnson, F. Sette, *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, 6099.

- 34 C. Kolczewski, R. Püttner, O. Plashkevych, H. Agren, V. Staemmler, M. Martins, G. Snell, A. S. Schlachter, M. Sant`Anna, G. Kaindl, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 6426.
- 35 C. Hannay, D. Dufлот, J. P. Flament, M. J. Hubin-Franskin, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 5600.
- 36 P. Leinweber, J. Kruse, F. L. Walley, A. Gillespie, K. U. Eckhardt, R. I. R. Blyth, T. Reiger, *Synchrotron Radiat.*, 2007, 14, 500.
- 37 M. Medarde, A. Fontaine, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, M. de Santis, M. Sacchi, G. Rossi, P. Lacorre, *Phys. Rev. B*, 1992, 46, 14975.
- 38 G. van der Laan, I. W. Kirkman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, 4, 4189.
- 39 G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak, J. M. Esteva, *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 6, 4253
- 40 Y. Ufuktepe, G. Akgül, F. Aksoy, D. Nordlund, *X-Ray Spectrom.*, 2011, 40, 427.
- 41 M. O. Krause, J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, 8, 329.
- 42 D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. Frederick, W. Mosselmans, E. Pidcock, M. D. Roper, B. G. Searle, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4179.
- 43 G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, M. Verdagner, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 11, 6587.
- 44 J. van Elp, G. Peng, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, N. Baidya, P. K. Mascharak, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 10, 2501.
- 45 B. T. Thole, G. van der Laan, *Phys. Rev. B*, 1988, 38, 3158.
- 46 J. van Elp, G. Peng, B. G. Searle, S. Mitra-Kirtley, Y. H. Huang, M. K. Johnson, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, M. J. Maroney, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1918.
- 47 A. Vairavamurthy, *Spectrochim. Acta A*, 1998, 54, 2009.
- 48 B. Flemmig, H. Modrow, K. H. Hallmeier, J. Hormes, J. Reinhold, R. Szargan, *Chem. Phys.*, 2001, 270, 405.
- 49 A. Dey, S. P. Jeffrey, M. Darensbourg, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 12, 4989.
- 50 A. Dey, M. Chow, K. Taniguchi, P. Lugo-Mas, S. Davin, M. Maeda, J. A. Kovacs, M. Odaka, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 533.
- 51 R. Sarangi, S. DeBeer George, D. J. Rudd, R. K. Szilagy, X. Ribas, C. Rovira, M. Almeida, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2316.
- 52 R. Sarangi, P. Frank, K. O. Hodgson, B. Hedman, *Inorg. Chem. Acta*, 2008, 361, 956.
- 53 S. Sproules, K. Wieghardt, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 837.
- 54 S. E. Shadle, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2259.
- 55 K. R. Williams, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 263, 315.
- 56 E. I. Solomon, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Dey, R. K. Szilagy, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 97.
- 57 S. E. Shadle, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 4235.
- 58 M. S. Queen, B. D. Towey, K. A. Murray, B. S. Veldkamp, H. J. Byker, R. K. Szilagy, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 564.

Publicaciones derivadas de este Trabajo de Tesis

“Structural, spectroscopic and theoretical studies on dixanthogens: (ROC(S)S)₂, with R = n-propyl and isopropyl”

Luciana C. Juncal, Yeny A. Tobon, Oscar E. Piro,
Carlos O. Della Védova y Rosana M. Romano,
New Journal of Chemistry (en prensa), 2014, 38, 3708-3716.
DOI: 10.1039/C4NJ00708E.

“Conformational and spectroscopic study of xanthogen ethyl formates, ROC(S)SC(O)OCH₂CH₃. Isolation of CH₃CH₂OC(O)SH”

Luciana C. Juncal, Melina V. Cozzarín and Rosana M. Romano
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
Manuscrito enviado

Presentaciones en Congresos

“Determinación de la estructura electrónica de complejos de Ni(II) utilizando radiación sincrotrón”

Luciana C. Juncal, Yanina Bava, Jose Ávila, Maria C. Asensio,
Carlos O. Della Védova y Rosana M. Romano
XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ, 2013,
Presentación Oral, a cargo de la Dra. Rosana Romano.

“Preparación y caracterización de complejos de Ni(II) con ligandos xantato y donores de N”

Luciana C. Juncal, Evelina Ferrer, Patricia Williams,
Carlos O. Della Védova y Rosana M. Romano
XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ, 2013,
Póster

“Preparación y estudios espectroscópicos de nuevos compuestos derivados del xantato de metilo”

Yanina B. Bava, Luciana C. Juncal y Rosana M. Romano
XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ, 2013
Póster

“Estudio Raman prerresonante de compuestos moleculares derivados del xantato de n-propilo”

Luciana C. Juncal y Rosana M. Romano
XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ, 2011
Póster

“Preparación, caracterización y estudio de compuestos xantatos y xantógenos”

Luciana C. Juncal, Melina V. Cozzarín y R. M. Romano
XVIII Congreso Argentino de Química y 4to Workshop de Química Medicinal de la AQA,
2010.
Póster

Anexo

Capítulo 2: Xantatos

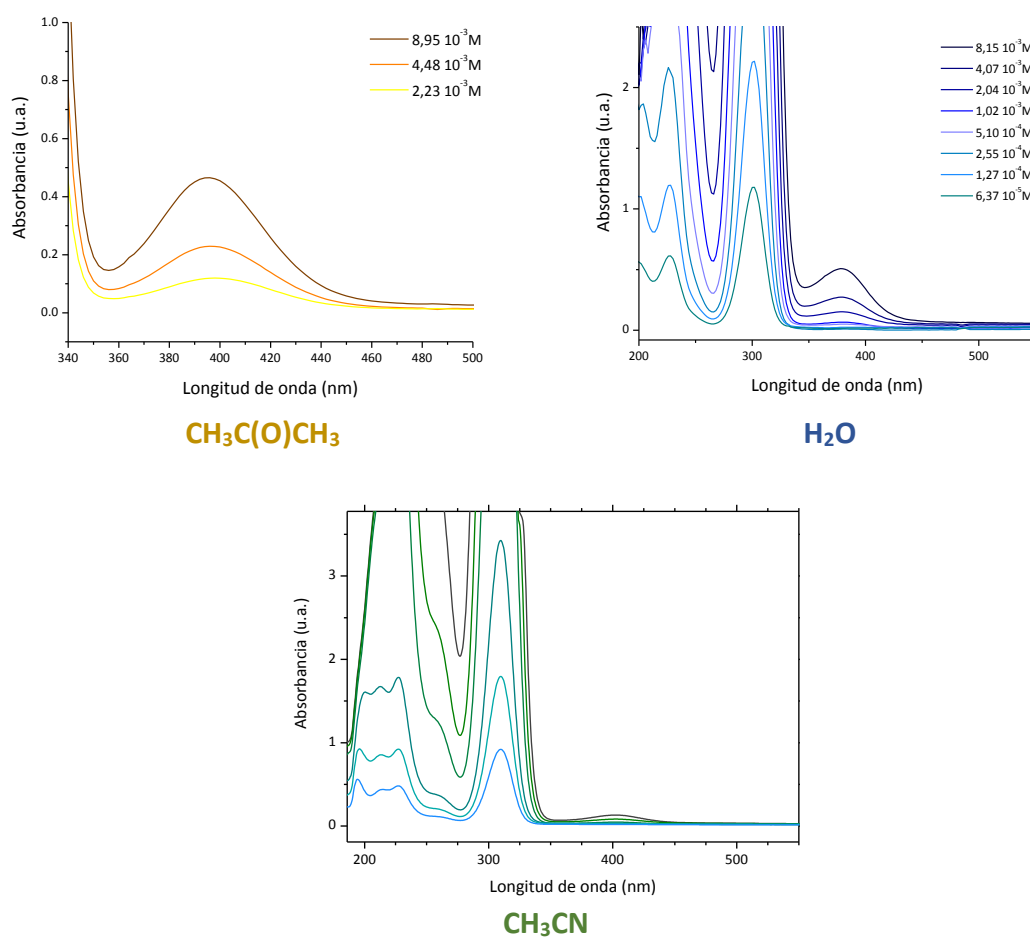


Figura A.2.1. Espectros UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ en solución con diferentes solventes ($C \sim 10^{-3} \text{ M}$ y 10^{-5} M) en la región entre 340 y 500 nm y entre 190 a 400 nm.

Tabla A.2.1. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador de las transiciones monoeléctricas de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC(S)SK}$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+g(d). Sólo se muestran las transiciones con f mayor o igual a 0,05

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
1	25498,59	392,18	0,000	HOMO->LUMO (97%)	
2	33744,86	296,34	0,001	H-2->LUMO (98%)	
3	34872,43	286,76	0,279	H-1->LUMO (81%)	
4	39821,48	251,12	0,049	HOMO->L+1 (92%)	HOMO->L+3 (4%)
5	43299,37	230,95	0,001	H-1->L+1 (93%)	H-1->L+3 (6%)
6	43476,81	230,01	0,052	HOMO->L+2 (66%), HOMO->L+4 (22%)	H-3->LUMO (3%), HOMO->L+5 (2%)
7	44681,81	223,80	0,021	H-3->LUMO (32%), HOMO->L+3 (15%), HOMO->L+4 (17%), HOMO->L+5 (21%)	H-2->L+1 (4%), HOMO->L+2 (3%)
8	45419,01	220,17	0,105	H-3->LUMO (38%), HOMO->L+3 (39%)	HOMO->L+2 (6%)
9	46127,97	216,79	0,081	HOMO->L+2 (10%), HOMO->L+3 (36%), HOMO->L+4 (15%), HOMO->L+5 (17%)	H-3->LUMO (9%), HOMO->L+1 (3%), HOMO->L+6 (2%), HOMO->L+7 (2%)
10	47127,30	212,19	0,012	H-1->L+2 (55%), H-1->L+4 (23%)	H-1->L+5 (4%), HOMO->L+4 (5%), HOMO->L+5 (6%)
11	47299,90	211,42	0,012	HOMO->L+4 (35%), HOMO->L+5 (39%)	H-1->L+2 (8%), H-1->L+4 (3%), HOMO->L+2 (6%), HOMO->L+8 (4%)
12	48609,76	205,72	0,030	H-1->L+2 (18%), H-1->L+3 (43%), H-1->L+4 (11%), H-1->L+5 (21%)	H-1->L+1 (2%)
13	48846,08	204,72	0,057	H-2->L+1 (44%), HOMO->L+6 (38%)	H-2->L+3 (3%), HOMO->L+2 (5%), HOMO->L+5 (6%)
14	49026,75	203,97	0,107	H-2->L+1 (42%), HOMO->L+6 (50%)	
15	49671,19	201,32	0,015	H-1->L+3 (45%), H-1->L+4 (16%), H-1->L+5 (20%)	H-1->L+1 (3%), H-1->L+2 (9%), H-1->L+7 (4%)
16	50218,04	199,13	0,072	HOMO->L+7 (88%)	H-1->L+5 (3%), HOMO->L+3 (3%)
17	50887,48	196,51	0,001	H-4->LUMO (88%)	H-1->L+5 (2%)
18	51431,91	194,43	0,004	H-1->L+4 (39%), H-1->L+5 (38%)	H-4->LUMO (3%), H-1->L+2 (6%), H-1->L+6 (6%), HOMO->L+7 (3%)
19	52495,76	190,49	0,006	H-2->L+2 (31%), HOMO->L+8 (50%)	H-2->L+4 (3%), H-1->L+6 (6%)
20	52576,42	190,20	0,035	H-2->L+2 (31%), H-1->L+6 (10%), HOMO->L+8 (38%)	H-2->L+4 (9%), HOMO->L+5 (2%)
21	52769,19	189,50	0,006	H-2->L+2 (10%), H-1->L+6 (67%)	H-2->L+4 (5%), H-1->L+4 (2%), H-1->L+5 (5%)
22	53806,42	185,85	0,010	H-2->L+3 (30%), H-1->L+7 (38%)	H-3->L+1 (3%), H-2->L+2 (3%), H-2->L+4 (9%), H-2->L+5 (7%)
23	53844,33	185,72	0,007	H-2->L+3 (23%), H-1->L+7 (46%)	H-3->L+1 (2%), H-2->L+2 (3%), H-2->L+4 (7%), H-2->L+5 (5%), HOMO->L+10 (3%)
24	54204,06	184,49	0,059	H-3->L+1 (87%)	H-1->L+7 (5%), HOMO->L+9 (2%)
25	54450,87	183,65	0,027	H-2->L+4 (17%), HOMO->L+9 (58%)	H-3->L+1 (3%), H-2->L+3 (9%), H-2->L+8 (3%)
26	54896,89	182,16	0,039	H-2->L+3 (29%), H-2->L+4 (11%), H-2->L+5 (33%)	H-2->L+2 (2%), HOMO->L+9 (8%), HOMO->L+10 (8%)
27	55438,90	180,38	0,036	HOMO->L+10 (74%)	H-2->L+2 (7%), H-2->L+4 (2%), H-1->L+8 (3%), HOMO->L+9 (4%), HOMO->L+15 (2%)
28	56153,51	178,08	0,006	H-2->L+4 (31%), H-2->L+5 (38%), HOMO->L+9 (17%)	H-2->L+2 (4%), HOMO->L+11 (3%)
29	57002,01	175,43	0,014	HOMO->L+11 (72%)	H-2->L+5 (3%), H-2->L+6 (4%), H-2->L+7 (5%), H-1->L+9 (6%)
30	57210,11	174,79	0,010	H-2->L+6 (14%), H-1->L+8 (74%)	
31	57677,11	173,38	0,019	H-2->L+6 (71%), H-1->L+8 (10%)	H-3->L+2 (4%), H-1->L+9 (3%)
32	57854,55	172,85	0,009	H-3->L+2 (77%), H-3->L+4 (12%)	H-2->L+6 (3%)
33	58303,80	171,52	0,060	HOMO->L+12 (81%)	H-2->L+7 (5%), H-1->L+9 (2%), HOMO->L+11 (2%)
34	58614,33	170,61	0,010	H-1->L+10 (86%)	H-3->L+4 (3%), H-1->L+15 (3%)
35	58775,64	170,14	0,007	H-6->LUMO (58%), H-5->LUMO (22%)	H-7->LUMO (5%), H-2->L+7 (4%), HOMO->L+12 (3%)
36	58975,67	169,56	0,056	H-6->LUMO (17%), H-2->L+7 (45%)	H-5->LUMO (8%), H-1->L+9 (5%), HOMO->L+11 (5%), HOMO->L+12 (6%), HOMO->L+13 (4%)
37	59364,43	168,45	0,006	H-5->LUMO (50%), H-3->L+3 (15%)	H-6->LUMO (7%), H-3->L+4 (2%), H-2->L+7 (6%), H-1->L+9 (9%)
38	59473,31	168,14	0,002	H-5->LUMO (10%), H-3->L+3 (68%)	H-6->LUMO (3%), H-3->L+4 (6%), H-1->L+9 (3%)
39	59722,54	167,44	0,003	H-2->L+7 (14%), HOMO->L+13 (65%)	H-2->L+8 (4%), H-1->L+9 (7%)
40	59991,93	166,69	0,013	H-2->L+7 (10%), H-1->L+9 (49%), HOMO->L+13 (11%)	H-5->LUMO (3%), H-2->L+8 (4%), H-1->L+11 (5%), HOMO->L+11 (2%), HOMO->L+14 (2%)
41	60387,15	165,60	0,036	H-3->L+2 (13%), H-3->L+3 (11%), H-3->L+4 (52%), H-3->L+5 (16%)	
42	60799,30	164,48	0,001	H-2->L+8 (17%), HOMO->L+14 (57%)	H-1->L+9 (2%), H-1->L+11 (4%), HOMO->L+9 (2%), HOMO->L+13 (7%)

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
43	60867,86	164,29	0,023	H-1->L+11 (80%)	HOMO->L+14 (7%)
44	61346,95	163,01	0,014	H-3->L+4 (18%), H-3->L+5 (71%)	HOMO->L+16 (4%)
45	61528,43	162,53	0,012	H-2->L+8 (61%), HOMO->L+14 (24%)	HOMO->L+13 (3%), HOMO->L+16 (2%)
46	61893,80	161,57	0,032	H-7->LUMO (37%), H-1->L+12 (13%), HOMO->L+16 (35%)	H-6->LUMO (3%), HOMO->L+15 (3%)
47	62062,37	161,13	0,004	H-7->LUMO (48%), H-1->L+12 (24%), HOMO->L+16 (13%)	H-6->LUMO (4%)
48	62222,88	160,71	0,026	H-1->L+12 (52%), HOMO->L+16 (22%)	H-7->LUMO (2%), H-3->L+5 (4%), H-1->L+13 (2%), HOMO->L+15 (7%)
49	62656,00	159,60	0,029	HOMO->L+15 (73%), HOMO->L+16 (10%)	H-1->L+13 (4%), HOMO->L+10 (2%), HOMO->L+12 (2%)
50	63177,84	158,28	0,011	H-3->L+6 (94%)	
51	63627,91	157,16	0,003	H-2->L+9 (81%)	H-2->L+10 (7%), H-1->L+13 (4%)
52	63724,69	156,93	0,005	H-2->L+9 (10%), H-2->L+10 (21%), H-1->L+13 (54%)	H-3->L+7 (2%)
53	64167,49	155,84	0,008	H-3->L+7 (16%), H-2->L+10 (52%), H-1->L+13 (12%)	H-1->L+14 (7%), H-1->L+16 (2%)
54	64427,21	155,21	0,003	H-3->L+7 (65%), H-1->L+13 (10%), H-1->L+14 (10%)	H-2->L+10 (4%), H-1->L+16 (5%)
55	64965,18	153,93	0,018	H-1->L+14 (68%)	H-3->L+7 (4%), H-2->L+10 (4%), H-2->L+11 (5%), H-1->L+13 (4%)
56	65424,92	152,85	0,037	H-4->L+1 (93%)	
57	65588,65	152,47	0,067	H-1->L+15 (15%), H-1->L+16 (68%)	H-3->L+7 (6%), H-2->L+11 (3%), H-1->L+14 (2%)
58	65762,06	152,06	0,014	H-2->L+11 (79%)	H-1->L+14 (2%), H-1->L+16 (4%)
59	66164,54	151,14	0,002	H-1->L+15 (53%), HOMO->L+17 (22%)	H-2->L+12 (3%), H-1->L+10 (2%), H-1->L+16 (8%)
60	66341,17	150,74	0,017	H-1->L+15 (21%), HOMO->L+17 (48%)	H-3->L+8 (7%), H-1->L+16 (4%), HOMO->L+18 (4%)

Capítulo 3: Xantógenos

Tabla A.3.1. Números de ondas (en cm^{-1}) de las bandas asignadas a los modos normales vibracionales de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, calculados para los conformeros más importantes de cada grupo, con la aproximación B3LYP/6-31+G*

B3LYP/6-31+G*												Asignación tentativa
ASASSA			GSASSA			ASAASA			GSSSSA			
ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
3144	6	7	3144	7	7	3144	5	3	3143	7	7	
			3139	2	19							
3127	7	7	3126	4	17	3127	5	12	3126	6	22	
3125	4	61	3125	5	60	3125	4	56	3125	5	61	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
						3120	<1	63	3123	5	17	
3120	<1	52	3120	<1	51				3120	<1	53	
3117	5	61				3118	4	63				
3106	3	3	3104	8	42	3107	3	5	3108	7	46	
3086	<1	63	3081	3	55	3083	2	64	3081	3	57	
3081	3	56	3079	4	65	3082	<1	73	3079	4	73	
3071	3	32				3072	2	34				
			3068	1	49				3068	1	56	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
3058	3	100	3058	4	100	3058	2	100	3058	4	100	
3056	2	59				3052	2	63				
			3044	6	99	3045	4	91	3046	5	94	
3043	5	78	3039	6	62				3041	5	73	
1804	47	3	1802	60	4	1777	58	8	1816	45	2	$\nu(\text{C=O})$
1535	1	1	1538	2	2	1535	1	1				$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
1534	1	1	1534	2	1	1533	1	1	1534	1	1	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
									1531	2	3	
1524	2	6	1526	1	3	1524	1	6	1525	1	2	$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
1520	<1	2				1521	<1	1				
1519	1	8	1519	1	7	1520	<1	4	1519	1	8	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
1515	1	9	1514	1	5	1514	1	14	1515	2	6	$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
1509	1	7	1508	2	7	1508	1	7	1508	2	7	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
			1500	1	7				1502	1	8	$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
1444	3	3	1445	3	2	1443	2	3	1444	3	3	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
			1444	1	1				1441	1	1	
1439	1	1				1439	<1	1				
1434	1	2				1433	2	2				$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
			1424	2	2							
									1417	<1	2	
1406	1	1	1407	1	1	1407	1	<1	1407	1	1	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
			1396	2	<1				1394	<1	1	
1350	5	1				1347	3	1				
1327	<1	8				1325	<1	8				$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
			1315	1	5				1315	1	6	
1304	<1	6	1304	<1	5	1305	<1	5	1304	<1	6	$\delta(\text{C-H})_{\text{etilo}}$
1300	78	2	1300	97	2							
						1296	100	2				$\nu(\text{C-O})_{[\text{S=C-O}]}$
1274	<1	1	1275	3	3	1276	<1	<1	1277	17	3	$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$
									1265	89	3	$\nu(\text{C-O})_{[\text{S=C-O}]} \text{ GSSSSA}$
						1200	51	1				$\nu(\text{C-O})_{[\text{O=C-O}]} \text{ ASAASA}$
1185	<1	1				1187	1	1				$\delta_{n\text{-propilo}}$
1183	1	1	1183	1	1	1182	1	1	1183	1	1	δ_{etilo}
			1177	53	<1							$\delta_{n\text{-propilo}}$
1175	100	1	1171	82	1				1178	91	<1	$\nu(\text{C-O})_{[\text{O=C-O}]}$
									1172	45	1	$\delta(\text{C-H})_{n\text{-propilo}}$

B3LYP/6-31+G*												
ASASSA			GSASSA			ASAASA			GSSSSA			Asignación tentativa
ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	ν (cm^{-1})	I_{IR}	I_{Raman}	
1150	19	3				1150	5	3				ν_s (C-C-C) <i>n-propilo anti</i>
1140	6	5	1140	3	6	1139	4	5	1141	2	6	δ <i>etilo</i>
			1132	11	1				1129	14	1	δ (C-H) <i>n-propilo</i>
			1068	10	2				1071	28	2	ν_{as} (C-C-C) <i>n-propilo gauche</i>
1052	51	13				1054	16	10				ν_{as} (C-C-C) <i>n-propilo anti</i>
1046	51	7				1048	36	5	1047	100	4	ν (C=S)
			1039	100	12							
1035	7	4	1035	17	6	1036	16	7	1036	22	3	ν (C-C) <i>etilo</i>
955	9	4				956	8	4				ν (O-C) <i>n-propilo</i>
			940	5	2				937	2	2	
			910	3	3				909	<1	3	
904	2	9				905	1	11				δ <i>n-propilo</i>
900	<1	<1				901	<1	<1				
			876	<1	4				877	1	8	ν_s (C-C-C) <i>n-propilo gauche</i>
871	1	11	870	2	13	873	1	5	873	1	9	ν (O-C) <i>etilo</i>
						851	12	7				
843	12	6	843	13	6				845	19	4	ν (C-S) [O=C-S]
818	<1	<1	820	<1	<1	818	<1	<1	818	<1	<1	δ <i>etilo</i>
			781	2	<1				773	2	1	δ <i>n-propilo</i>
769	<1	<1				769	<1	<1				
706	1	2	701	1	3	707	1	2				ν (C-S) [S=C-S]
									682	2	3	
666	3	<1	667	3	<1	671	2	1	672	2	1	δ_{oop} (C=O)
567	<1	1	565	<1	1	562	<1	1	571	1	1	δ_{oop} (C=S)
517	<1	1										δ (O=C-S)
			504	1	2				504	1	4	
						499	<1	4				δ (O-C-S)
463	1	4							471	4	1	δ (O=C-S)
						455	1	2				δ (O=C-S)
			455	1	2							δ (C-C-C)
									443	<1	<1	δ (C-C-O) <i>etilo</i>
			439	<1	4							δ (O=C-S)
411	<1	1				410	<1	1				δ (C-C-O) <i>etilo</i>
			389	2	<1				386	3	<1	
372	2	1										δ (O-C-O)
						363	1	5				
						329	1	6				δ (C-O-C) <i>etilo</i>
			325	1	1				325	<1	1	δ (C-C-C)
309	1	6							307	1	4	δ (C-O-C) <i>etilo</i> ;
												δ (O-C-C) <i>n-propilo</i>
			302	1	4							δ (C-O-C) <i>etilo</i> ;
												δ (C-C-C)
285	1	1				287	1	1				τ (H-C-C-O) <i>etilo</i>
						263	<1	<1				τ (H-C-C-C)
260	<1	<1	258	<1	<1				261	<1	3	τ (H-C-C-O) <i>etilo</i>
			250	<1	4				258	<1	<1	
236	<1	<1				239	1	3				τ (H-C-C-C)
						237	<1	<1				
233	<1	3										δ (SCS)
			228	1	1							τ (C-O-C=S)
									226	1	<1	τ (H-C-C-C)
198	<1	1	206	<1	2	201	1	1				τ (C-O-C=S)

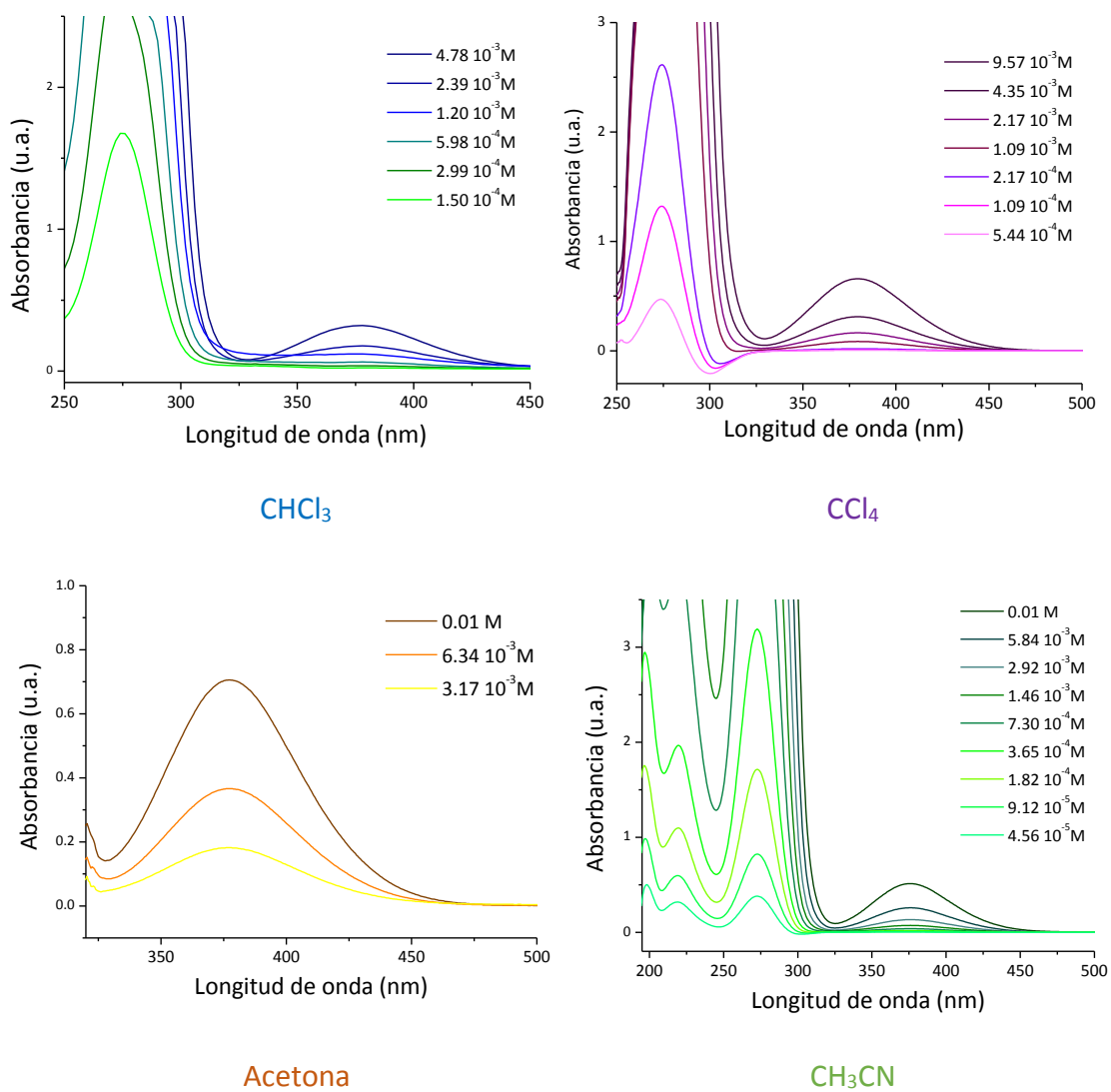
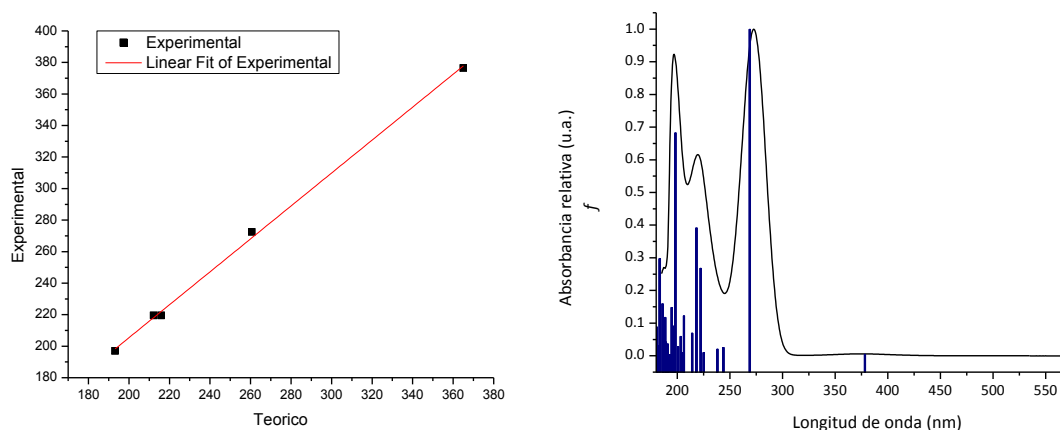


Figura A.3.1. Espectro UV-visible del $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en solución con diferentes solventes.

Tabla A.3.2. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas del conformero G \pm ASA del CH₃(CH₂)₂OC(S)SC(O)OCH₂CH₃, calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G*.

N°	TD-B3LYP/6-31+G*						Experimental (sc CH ₃ CN)	
	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f_{nm}	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	λ (nm)	f_{nm}	
1	27370,61	365,36	0,001	HOMO->LUMO (93%)		376,5	0,001	
2	38351,12	260,75	0,19	H-1->LUMO (72%)	H-3->LUMO (2%), H-2->LUMO (6%), HOMO->L+5 (3%)	272,5	0,15	
6	46307,03	215,95	0,05	H-3->LUMO (43%), H-2->LUMO (25%)	H-3->L+1 (2%), H-1->LUMO (3%), HOMO->L+2 (6%)	219,5	0,12	
7	47118,43	212,23	0,08	HOMO->L+2 (73%), HOMO->L+3 (11%)	H-3->LUMO (3%), H-2->LUMO (3%), HOMO->L+5 (5%)			
13	51765,02	193,18	0,13	HOMO->L+3 (16%), HOMO->L+5 (54%)	HOMO->L+6 (3%), HOMO->L+7 (7%), HOMO->L+8 (2%)	197,0	0,13	
22	55936,55	178,77	0,06	HOMO->L+9 (60%)	H-1->L+5 (3%), H-1->L+7 (3%), HOMO->L+10 (7%), HOMO->L+11 (4%), HOMO->L+13 (5%)			
24	56840,70	175,93	0,02	H-6->LUMO (27%), HOMO->L+9 (18%), HOMO->L+10 (35%)	HOMO->L+8 (3%), HOMO->L+11 (6%), HOMO->L+12 (2%), HOMO->L+14 (2%)			
26	57369,00	174,31	0,05	HOMO->L+10 (13%), HOMO->L+11 (47%), HOMO->L+12 (15%)	H-6->LUMO (6%), HOMO->L+8 (2%), HOMO->L+9 (2%), HOMO->L+14 (2%)			
31	58862,75	169,89	0,06	H-2->L+2 (18%), H-2->L+4 (15%), HOMO->L+11 (11%), HOMO->L+13 (15%), HOMO->L+14 (10%)	H-8->LUMO (9%), HOMO->L+12 (5%)			
43	62743,11	159,38	0,11	H-4->L+1 (24%), H-2->L+5 (40%)	H-2->L+3 (3%), H-2->L+4 (3%), H-2->L+7 (5%), H-2->L+8 (4%), H-1->L+13 (4%), H-1->L+14 (2%)			
54	64963,57	153,93	0,06	H-10->LUMO (13%), H-5->L+1 (42%), H-2->L+6 (13%)	H-1->L+14 (6%), HOMO->L+18 (9%)			
100	72491,20	137,95	0,06	H-4->L+7 (12%), H-1->L+21 (11%), H-1->L+22 (21%)	H-5->L+4 (4%), H-5->L+5 (8%), H-4->L+8 (2%), H-4->L+9 (3%), H-1->L+20 (3%), H-1->L+23 (5%), HOMO->L+25 (5%)			



$$\text{Ecuación } Y = 1,045 * X - 3,558$$

$$\text{Adj, } R^2 \quad 0,9984$$

Figura A.3.2. Comparación de los espectros UV-visible experimental y teórico (GASA) del CH₃(CH₂)₂OC(S)SC(O)OCH₂CH₃.

Capítulo 4: Dixantógenos

Table A.4.1. Números de ondas (cm^{-1}) experimentales (IR y Raman) y calculados (para los conformeros más estables), intensidades relativas y asignación propuesta para $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$

Experimental		B3LYP/6-31+G*									Asignación propuesta	
IR	Raman	Estructura I			Estructura II			Estructura III				
		ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}		
2969	2970	3129	5	9	3129	4	19	3130	5	18	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3);$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	
		3129	7	2	3129	7	13	3129	4	26		
						3127	3	18	3128	1		15
									3128	6		28
2948	2948	3119	8	34	3119	4	67					
		3119	<1	36								
2936	2934				3110	4	42	3110	5	41		
								3110	4	44		
2922		3107	3	5	3107	4	5					
		3107	4	<1								
2885	2878	3084	<1	49	3084	<1	68	3083	2	80		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3);$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
		3084	<1	24	3080	3	71	3081	3	69		
2878	2878	3073	2	40	3073	2	38	3071	<1	60		
		3073	3	1	3070	<1	57	3070	<1	57		
2852	2852	3055	3	8	3055	2	55	3047	4	97		
		3055	1	50	3047	4	100	3046	3	100		
		3044	4	100	3044	4	94	3043	4	88		
		3044	4	<1	3041	3	82	3042	4	80		
1472		1535	2	1	1536	1	1	1532	1	2	$\delta(\text{CH}_3); \delta(\text{CH}_2)$	
		1535	<1	1	1531	1	2	1530	1	2		
1460	1451	1524	2	<1	1525	1	3	1526	1	3		
		1524	1	7	1525	1	7	1524	1	3		
1448		1521	<1	1	1522	<1	1					
		1521	<1	<1								
1436	1436	1515	<1	8	1515	<1	12	1515	1	6		
		1514	1	3	1514	1	5	1514	1	6		
1418					1501	1	7	1501	1	8		
								1501	1	7		
1389	1387	1440	<1	1	1443	1	1	1444	1	1		
		1440	<1	<1	1440	<1	1	1441	<1	1		
		1436	1	1	1435	1	2	1425	1	4		
		1435	1	1	1424	1	3	1423	2	2		
1377	1375				1397	1	<1	1397	1	<1		
								1397	2	1		
1349		1350	2	2	1351	3	2					
		1350	3	<1								
		1328	<1	9	1329	<1	9					
1310		1328	<1	<1								
					1316	<1	6	1317	1	5		
1283sh	1298	1297	37	2	1298	34	4	1298	34	4	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{e.f.}}$	
1266	1265	1292	100	<1	1292	100	<1	1293	100	<1	$\nu(\text{O}-\text{C})_{\text{f.f.}}$	
1258	1258	1277	<1	<1	1277	<1	1	1276	4	3	$\delta(\text{CH}_3); \delta(\text{CH}_2)$	
		1277	<1	1	1274	4	4	1273	10	5		
1229	1233											
1143		1186	<1	<1	1187	<1	1	1174	1	1	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	
		1186	<1	1	1173	1	1	1173	1	<1		

Experimental		B3LYP/6-31+G*									Asignación propuesta
IR	Raman	Estructura I			Estructura II			Estructura III			
		ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}	ν	I_{IR}	I_{Raman}	
1130		1152	4	1	1152	4	2				$\nu_{as} (C-C-C)$
		1151	4	1							
1103					1130	3	1	1130	2	1	$\rho (CH_3)$
								1130	4	1	
1049					1071	8	3	1072	8	3	$\nu_{as} (C-C-C)$
								1069	6	2	
1036	1036	1060	24	18	1055	23	30	1047	18	37	$\nu (C=S)_{e.f.}$
1018	1018 sh	1042	77	1	1036	75	6	1032	85	3	$\nu (C=S)_{f.f.}$
934	934										
920	918	954	12	1	953	7	5				$\nu (O-R)_{f.f.}$
		953	2	5							$\nu (O-R)_{e.f.}$
894	888				939	3	3	939	5	3	$\nu (O-R)$
								937	2	3	$\nu (O-R)$
		902	1	1	909	2	4				
865	865	902	<1	2	903	<1	<1				$\rho (CH_3)$
		902	<1	9	902	2	13				
		902	3	3							$\nu_s (C-C-C)$
856					873	1	10	874	2	2	$\nu_s (C-C-C)$
770	767				780	1	<1	781	1	<1	
								778	1	<1	$\rho (CH_2)$
758		768	<1	<1	770	<1	<1				
690	688	699	1	<1	699	1	2				
		699	<1	3							
					695	<1	4	695	<1	3	$\nu (C-S)$
								694	<1	4	
648	648	570	<1	<1	570	<1	<1	571	<1	1	$\delta (OCS)_{e.f.}$
617		546	<1	<1	546	<1	<1	547	<1	<1	$\delta (OCS)_{f.f.}$
564	561	496	<1	2	492	<1	4				$\delta (OCS)_{e.f.}$
542	543	487	<1	1							$\delta (OCS)_{f.f.}$
530	529				461	<1	17	471	<1	20	$\nu (S-S)$
								450	<1	<1	$\delta (OCS)$
	498	444	<1	25							$\nu (S-S)$
					442	<1	18	442	<1	14	$\rho (CH_3)$
	478							426	1	4	$\delta (OCS)$
454	451				419	<1	18	413	<1	24	
423	423	359	1	1	356	1	5				$\delta (COC)$
		353	1	4							
414								328	1	<1	$\delta (SCS); \delta (CCC)$
394		320	1	1	325	1	2				
360	360				302	<1	5	309	<1	4	$\tau (HCCC)$
326	325	291	<1	6				291	<1	4	
	307	270	1	<1	277	1	4				$\delta (SCS); \delta (CCC)$
		235	<1	<1	239	<1	<1	235	<1	8	
291		235	<1	<1							$\tau (HCCC)$
274					226	<1	5	221	1	1	
240		208	<1	3	215	<1	1	215	<1	1	$\delta (SCS)$
220	221	192	<1	1	194	<1	3	193	<1	<1	$\tau (COCS)$

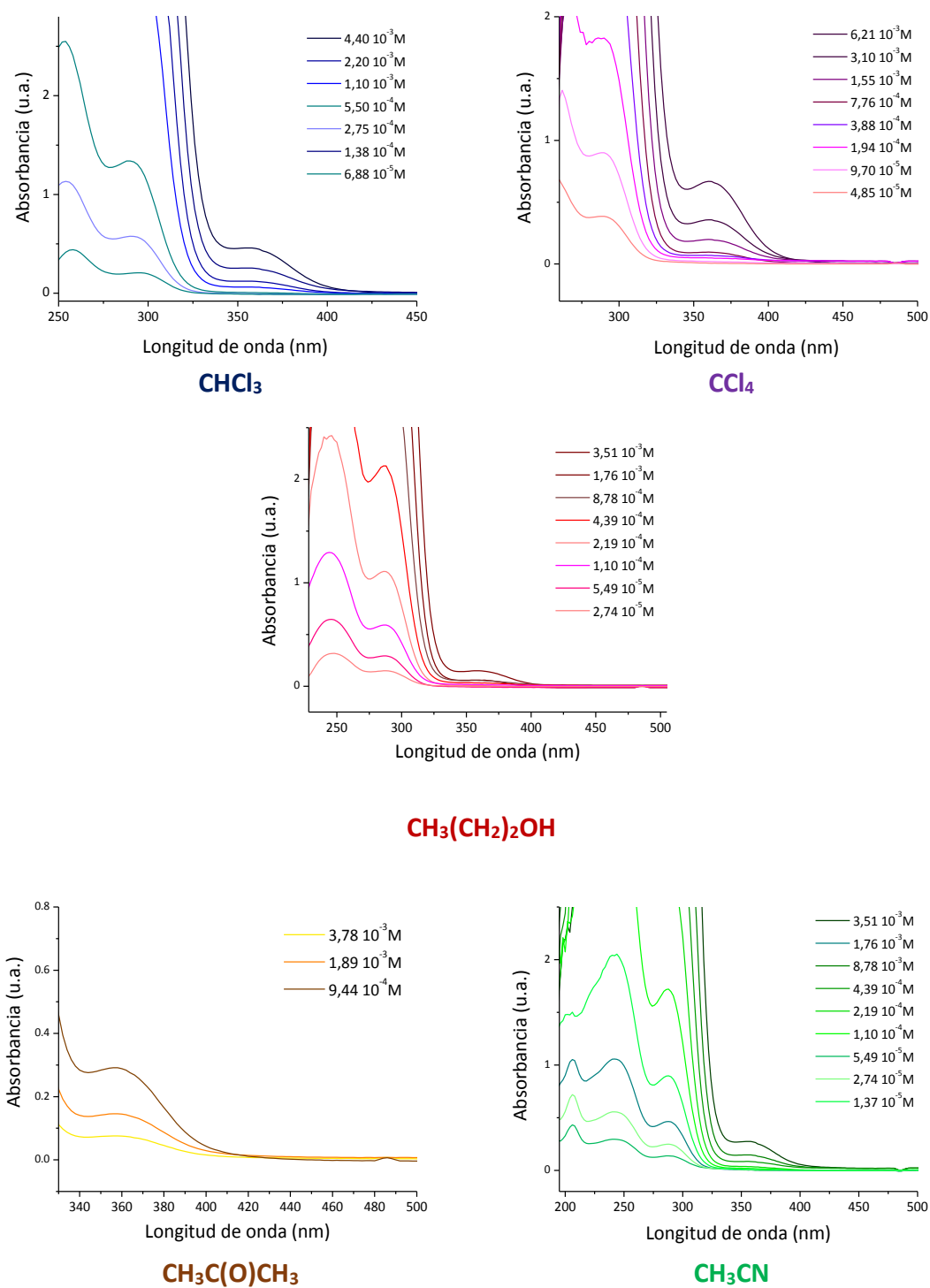


Figura A.4.1. Espectros UV-visible de diferentes concentraciones de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ en solventes con diferentes polaridades

Tabla A.4.2. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* teniendo en cuenta el confórmero I.

No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	TD-B3LYP/6-31+G*	
				Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
1	29386,21	340,30	0,0011	H-1->L+1 (26%), HOMO->LUMO (64%)	H-3->L+1 (4%), H-2->LUMO (2%)
2	29487,03	339,13	0,0001	H-1->LUMO (29%), HOMO->L+1 (61%)	H-3->LUMO (4%)
3	33507,73	298,44	0,0045	H-2->LUMO (10%), HOMO->L+2 (69%)	H-2->L+2 (6%), H-1->L+1 (7%), HOMO->LUMO (2%)
4	34243,31	292,03	0,0001	H-1->LUMO (26%), H-1->L+2 (45%), HOMO->L+1 (17%)	H-2->L+1 (8%)
5	35653,18	280,48	0,047	H-2->L+2 (40%), H-1->L+1 (35%), HOMO->LUMO (19%)	
6	35840,30	279,02	0,0098	H-1->LUMO (38%), H-1->L+2 (28%), HOMO->L+1 (13%)	H-3->L+2 (8%), H-2->L+1 (9%)
7	36500,07	273,97	0,0012	H-2->LUMO (57%), H-2->L+2 (19%), H-1->L+1 (19%)	
8	37385,67	267,48	0,0038	H-3->LUMO (11%), H-3->L+2 (17%), H-2->L+1 (59%)	H-1->LUMO (2%), H-1->L+2 (5%)
9	37694,58	265,29	0,1661	H-3->L+1 (38%), H-2->LUMO (12%), H-2->L+2 (20%), HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+2 (10%)	H-1->L+1 (3%)
10	38105,12	262,43	0,0028	H-3->LUMO (43%), H-3->L+2 (46%)	HOMO->L+1 (5%)
11	40118,29	249,26	0,7099	H-3->L+1 (48%), H-2->LUMO (10%), HOMO->L+2 (12%)	H-5->L+1 (3%), H-4->LUMO (3%), H-2->L+2 (6%), H-1->L+1 (4%)
12	42299,23	236,41	0,0752	H-3->LUMO (28%), H-3->L+2 (24%), H-2->L+1 (10%), H-1->L+2 (10%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+1 (6%)
13	45008,47	222,18	0,0029	H-4->L+2 (92%)	H-4->LUMO (2%)
14	45640,81	219,10	0,0006	H-5->L+2 (71%), H-4->L+1 (17%)	H-5->LUMO (5%)
15	45838,42	218,16	0,0355	H-5->L+1 (26%), H-4->LUMO (67%)	H-4->L+2 (2%)
16	46094,90	216,94	0,0022	H-5->LUMO (38%), H-5->L+2 (19%), H-4->L+1 (37%)	
17	47074,07	212,43	0,0046	H-5->LUMO (32%), H-4->L+1 (21%), HOMO->L+3 (25%)	H-3->LUMO (2%)
18	47699,15	209,65	0,159	H-5->L+1 (59%), H-4->LUMO (16%)	H-1->L+3 (5%)
19	47961,28	208,50	0,0546	H-5->LUMO (14%), HOMO->L+3 (66%)	H-4->L+1 (8%), HOMO->L+4 (3%)
20	49177,58	203,34	0,0568	H-1->L+3 (76%)	H-5->L+1 (2%), H-1->L+4 (5%), HOMO->L+5 (6%)
21	50138,19	199,45	0,0817	HOMO->L+5 (75%)	H-3->L+3 (5%), H-3->L+4 (2%), H-1->L+3 (5%), HOMO->L+6 (3%)
22	50143,83	199,43	0,0045	H-2->L+3 (65%), H-2->L+4 (10%)	H-1->L+5 (9%), HOMO->L+4 (3%)
23	50807,63	196,82	0,0065	HOMO->L+4 (71%)	H-1->L+5 (5%), HOMO->L+8 (9%)
24	51307,70	194,90	0,0004	H-7->LUMO (34%), H-6->L+1 (25%)	H-14->L+1 (3%), H-13->LUMO (5%), H-12->L+1 (4%), H-9->L+1 (5%), H-8->LUMO (7%), H-2->L+3 (5%)
25	51310,12	194,89	0,0066	H-7->L+1 (29%), H-6->LUMO (29%)	H-14->LUMO (2%), H-13->L+1 (5%), H-12->LUMO (4%), H-9->LUMO (7%), H-8->L+1 (7%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+4 (2%)
26	51797,28	193,06	0,141	H-3->L+3 (14%), H-1->L+4 (32%), HOMO->L+6 (11%), HOMO->L+7 (11%)	H-7->L+1 (3%), H-6->LUMO (3%), H-2->L+5 (8%), H-1->L+3 (3%), H-1->L+8 (3%)
27	52356,23	190,99	0,011	H-2->L+3 (17%), H-1->L+5 (51%)	H-2->L+4 (7%), H-2->L+8 (4%), H-1->L+6 (3%), HOMO->L+4 (5%)
28	52686,11	189,80	0,0005	H-3->L+3 (23%), H-1->L+4 (20%), HOMO->L+6 (15%), HOMO->L+7 (13%)	H-2->L+5 (9%), H-2->L+6 (3%), H-1->L+3 (4%), H-1->L+8 (6%)
29	53209,57	187,94	0,0048	H-2->L+4 (11%), HOMO->L+8 (54%)	H-3->L+5 (6%), H-2->L+8 (2%), H-1->L+6 (4%), H-1->L+7 (3%), HOMO->L+4 (8%), HOMO->L+9 (3%)
30	53470,90	187,02	0,0018	H-3->L+3 (30%), HOMO->L+6 (26%)	H-3->L+4 (5%), H-2->L+5 (8%), H-1->L+3 (2%), H-1->L+4 (9%), H-1->L+9 (2%), HOMO->L+5 (8%)
31	54072,59	184,94	0,0113	H-2->L+4 (26%), H-1->L+5 (16%), H-1->L+7 (12%), HOMO->L+8 (20%)	H-1->L+6 (7%), HOMO->L+4 (3%), HOMO->L+9 (6%)
32	54113,72	184,80	0,0097	H-2->L+5 (14%), HOMO->L+6 (36%), HOMO->L+7 (35%)	H-1->L+4 (6%)
33	54243,58	184,35	0,0077	H-3->L+3 (12%), H-2->L+5 (26%), H-1->L+4 (13%), HOMO->L+7 (28%)	H-6->L+2 (5%)
34	54777,52	182,56	0,0038	H-9->LUMO (13%), H-7->L+1 (19%), H-6->LUMO (44%)	H-14->LUMO (2%), H-12->LUMO (4%), H-11->LUMO (4%), H-10->L+1 (4%), H-8->L+1 (3%), H-6->L+2 (3%)
35	54809,78	182,45	0,0105	H-2->L+4 (19%), H-1->L+6 (12%), HOMO->L+9 (32%)	H-2->L+3 (3%), H-2->L+8 (3%), H-1->L+5 (5%), H-1->L+7 (5%), HOMO->L+10 (6%)
36	54954,96	181,97	0,0223	H-9->L+1 (10%), H-7->LUMO (16%), H-6->L+1 (54%)	H-12->L+1 (3%), H-11->L+1 (2%), H-10->LUMO (4%), H-8->LUMO (6%)

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
37	55197,74	181,17	0,0101	H-6->L+2 (24%), H-1->L+8 (43%)	H-12->L+2 (3%), H-3->L+3 (2%), H-1->L+4 (7%), HOMO->L+11 (2%), HOMO->L+13 (3%)
38	55392,12	180,53	0,0018	H-8->L+2 (16%), H-7->L+2 (68%)	H-13->L+2 (6%), H-2->L+4 (2%)
39	55737,33	179,41	0,0007	H-11->L+1 (12%), H-8->LUMO (49%), H-7->LUMO (20%)	H-12->L+1 (2%), H-3->L+5 (4%)
40	55745,39	179,39	0,0411	H-6->L+2 (28%), H-3->L+4 (11%), H-1->L+8 (21%)	H-9->L+2 (2%), H-2->L+5 (5%), H-2->L+6 (5%), H-2->L+7 (4%), HOMO->L+13 (3%)
41	55817,18	179,16	0,0097	H-3->L+5 (18%), H-1->L+6 (39%), H-1->L+7 (15%)	H-2->L+8 (5%), HOMO->L+9 (4%), HOMO->L+12 (5%)
42	55880,90	178,95	0,0229	H-9->LUMO (43%), H-7->L+1 (36%)	H-10->L+1 (6%), H-8->L+1 (5%), H-6->L+2 (2%)
43	55951,87	178,72	0,0088	H-11->LUMO (19%), H-8->L+1 (33%)	H-12->LUMO (3%), H-10->L+1 (5%), H-9->LUMO (9%), H-6->LUMO (6%), H-3->L+4 (6%), H-1->L+9 (2%)
44	55977,68	178,64	0,0	H-9->L+1 (23%), H-3->L+5 (19%), H-1->L+7 (17%)	H-11->L+1 (3%), H-10->LUMO (8%), H-8->LUMO (6%), H-7->LUMO (3%), H-6->L+1 (4%), HOMO->L+8 (3%), HOMO->L+9 (3%)
45	56009,14	178,54	0,0002	H-10->LUMO (10%), H-9->L+1 (22%), H-7->LUMO (14%), H-1->L+7 (28%)	H-3->L+5 (6%), H-1->L+6 (2%), HOMO->L+9 (4%), HOMO->L+10 (4%)
46	56197,87	177,94	0,0254	H-6->L+2 (11%), H-3->L+4 (13%), H-2->L+7 (11%), H-1->L+9 (10%)	H-14->L+2 (2%), H-12->LUMO (2%), H-11->LUMO (4%), H-9->L+2 (4%), H-8->L+1 (9%), H-6->LUMO (3%), H-2->L+5 (7%), H-2->L+6 (9%), H-1->L+8 (4%)
47	56394,68	177,32	0,0	H-3->L+5 (21%), H-2->L+4 (11%), H-1->L+6 (22%), HOMO->L+9 (15%)	H-3->L+6 (5%), H-1->L+7 (5%), HOMO->L+10 (5%)
48	56917,33	175,69	0,019	H-3->L+4 (40%), H-2->L+7 (11%), H-1->L+9 (10%)	H-3->L+3 (7%), H-2->L+6 (6%), H-1->L+8 (3%), HOMO->L+6 (2%), HOMO->L+7 (2%), HOMO->L+13 (3%)
49	57070,57	175,22	0,0146	H-2->L+8 (55%), HOMO->L+10 (19%)	H-3->L+5 (5%), H-2->L+4 (4%), H-1->L+13 (2%)
50	57127,03	175,05	0,0311	H-2->L+6 (26%), HOMO->L+11 (15%), HOMO->L+13 (24%)	H-3->L+8 (9%), H-1->L+8 (3%), HOMO->L+14 (5%)
51	57263,34	174,63	0,0113	H-2->L+8 (12%), HOMO->L+9 (13%), HOMO->L+10 (57%)	H-3->L+5 (3%), H-1->L+7 (4%)
52	57419,00	174,16	0,0009	H-11->LUMO (45%), H-8->L+1 (30%)	H-12->LUMO (5%), H-9->LUMO (9%), H-7->L+1 (2%), H-6->LUMO (4%)
53	57494,82	173,93	0,0007	H-10->LUMO (53%), H-9->L+1 (27%)	H-12->L+1 (3%), H-11->L+1 (7%), H-8->LUMO (4%)
54	57597,26	173,62	0,0065	H-12->LUMO (19%), H-10->L+1 (61%)	H-14->LUMO (2%), H-9->LUMO (8%), H-9->L+2 (3%)
55	57638,39	173,49	0,0063	H-12->L+1 (21%), H-11->L+1 (40%), H-8->LUMO (15%)	H-10->LUMO (7%), H-8->L+2 (2%), H-6->L+1 (7%)
56	57656,14	173,44	0,0308	H-2->L+6 (11%), H-2->L+7 (56%)	H-2->L+13 (2%), H-1->L+9 (5%), H-1->L+10 (5%), HOMO->L+14 (6%)
57	57808,57	172,98	0,0004	H-2->L+6 (15%), HOMO->L+11 (59%)	H-1->L+9 (7%), HOMO->L+14 (4%)
58	57835,19	172,90	0,0	H-8->L+2 (76%), H-7->L+2 (19%)	
59	58026,35	172,34	0,0124	H-3->L+6 (12%), HOMO->L+12 (58%)	H-2->L+9 (3%), H-1->L+13 (3%), H-1->L+14 (4%)
60	58141,68	171,99	0,0227	H-9->L+2 (71%), H-6->L+2 (10%)	H-11->L+2 (9%), H-3->L+4 (2%)
61	58476,41	171,01	0,0069	H-12->LUMO (38%), H-11->LUMO (16%), H-10->L+1 (13%)	H-13->L+1 (8%), H-3->L+8 (2%), H-2->L+6 (3%), HOMO->L+11 (5%), HOMO->L+13 (2%)
62	58572,39	170,73	0,0072	H-12->L+1 (27%), H-11->L+1 (14%), H-4->L+3 (10%)	H-13->LUMO (9%), H-10->LUMO (6%), H-3->L+6 (3%), H-3->L+7 (4%), H-2->L+9 (3%), HOMO->L+12 (8%)
63	58611,91	170,61	0,0069	H-3->L+8 (11%), H-2->L+6 (11%), H-1->L+10 (12%), HOMO->L+13 (15%)	H-12->LUMO (9%), H-11->LUMO (4%), H-11->L+2 (3%), H-10->L+1 (3%), H-1->L+9 (7%), HOMO->L+11 (8%)
64	58613,52	170,61	0,0082	H-12->L+1 (14%), H-4->L+3 (10%), H-3->L+6 (12%), H-3->L+7 (15%)	H-13->LUMO (6%), H-11->L+1 (8%), H-2->L+9 (6%), HOMO->L+9 (5%), HOMO->L+12 (6%)
65	58970,83	169,58	0,0387	H-11->L+2 (45%), H-1->L+10 (33%)	H-9->L+2 (4%)
66	59136,17	169,10	0,0122	H-11->L+2 (27%), H-1->L+10 (29%)	H-9->L+2 (6%), H-1->L+9 (8%), HOMO->L+13 (6%), HOMO->L+14 (9%)
67	59174,89	168,99	0,0024	H-10->L+2 (98%)	
68	59248,28	168,78	0,0048	H-14->L+1 (18%), H-13->LUMO (21%), H-4->L+3 (15%)	H-12->L+1 (7%), H-8->LUMO (2%), H-2->L+9 (9%), H-2->L+10 (3%), H-1->L+11 (3%), H-1->L+13 (4%), H-1->L+14 (3%)
69	59362,816	168,46	0,0124	H-14->LUMO (28%), H-13->L+1 (38%)	H-12->LUMO (4%), H-8->L+1 (6%), H-7->L+1 (4%), H-3->L+8 (3%), HOMO->L+13 (2%), HOMO->L+14 (5%)
70	59409,60	168,32	0,0012	H-13->LUMO (15%), H-4->L+3 (28%), H-1->L+11 (10%)	H-14->L+1 (9%), H-12->L+1 (9%), H-11->L+1 (3%), H-4->L+4 (3%), H-3->L+7 (6%), H-2->L+9 (4%), H-1->L+13 (2%)
71	59470,89	168,15	0,0011	H-4->L+3 (12%), H-3->L+6 (11%), H-1->L+11 (40%)	H-4->L+4 (3%), H-3->L+7 (7%), H-2->L+8 (3%), H-2->L+10 (2%), H-1->L+13 (4%), HOMO->L+9 (2%)
72	59478,96	168,13	0,0047	H-3->L+8 (17%), H-1->L+9 (34%), HOMO->L+14 (23%)	H-3->L+9 (2%), H-2->L+7 (2%), H-1->L+12 (3%), HOMO->L+13 (2%)

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
73	59814,49	167,18	0,0	H-3->L+6 (39%), H-1->L+11 (21%)	H-13->LUMO (3%), H-3->L+5 (3%), H-3->L+7 (7%), H-2->L+9 (7%), H-2->L+12 (2%), H-1->L+13 (2%), H-1->L+14 (3%)
74	59833,85	167,13	0,0178	H-3->L+8 (29%), H-1->L+12 (13%), HOMO->L+13 (22%), HOMO->L+14 (10%)	H-12->L+2 (3%), H-11->L+2 (2%), H-3->L+4 (2%), H-1->L+10 (5%), HOMO->L+16 (3%)
75	59842,72	167,10	0,0083	H-5->L+3 (58%)	H-12->L+2 (3%), H-5->L+4 (7%), H-4->L+5 (5%), H-1->L+12 (9%)
76	59918,54	166,89	0,0092	H-3->L+7 (43%), H-2->L+9 (12%), H-1->L+11 (11%)	H-3->L+6 (5%), H-3->L+13 (3%), H-2->L+10 (7%), H-1->L+13 (3%), HOMO->L+12 (6%)
77	60243,58	165,99	0,0035	H-12->L+2 (26%), H-1->L+12 (31%)	H-11->L+2 (3%), H-5->L+3 (5%), H-3->L+9 (4%), H-2->L+13 (3%), H-2->L+14 (3%), HOMO->L+14 (8%), HOMO->L+16 (4%)
78	60507,32	165,27	0,0195	H-12->L+2 (47%)	H-14->L+2 (6%), H-6->L+2 (2%), H-5->L+3 (8%), H-4->L+5 (2%), H-3->L+8 (5%), H-2->L+11 (3%), H-2->L+13 (2%), H-1->L+12 (7%), HOMO->L+14 (5%)
79	60833,98	164,38	0,0012	H-2->L+10 (70%), H-1->L+13 (19%)	H-2->L+9 (2%)
80	60988,03	163,97	0,0084	H-2->L+9 (28%), H-1->L+13 (46%)	H-2->L+8 (3%), H-2->L+10 (8%), H-1->L+11 (4%), H-1->L+14 (2%)
81	61172,74	163,47	0,0008	H-13->L+2 (83%)	H-7->L+2 (5%), H-2->L+9 (2%)
82	61202,58	163,39	0,0099	H-14->LUMO (17%), H-13->L+1 (15%), H-2->L+11 (43%)	H-12->LUMO (2%), H-2->L+13 (4%), H-1->L+12 (3%), HOMO->L+14 (2%)
83	61294,53	163,15	0,0029	H-14->LUMO (35%), H-13->L+1 (21%), H-2->L+11 (30%)	H-12->LUMO (3%)
84	61391,31	162,89	0,0008	H-14->L+1 (45%), H-13->LUMO (24%), H-1->L+14 (10%)	H-12->L+1 (4%), H-2->L+9 (6%), HOMO->L+15 (3%)
85	61482,46	162,65	0,0013	H-14->L+1 (13%), H-1->L+14 (29%), HOMO->L+15 (25%)	H-13->LUMO (6%), H-13->L+2 (2%), H-2->L+9 (6%), H-2->L+12 (7%)
86	61845,41	161,69	0,003	H-3->L+9 (29%), H-2->L+13 (15%), HOMO->L+16 (12%)	H-5->L+3 (2%), H-3->L+10 (4%), H-2->L+11 (7%), H-2->L+14 (5%), H-1->L+9 (3%), HOMO->L+13 (2%), HOMO->L+14 (5%)
87	61913,16	161,52	0,0003	H-2->L+12 (15%), HOMO->L+15 (44%), HOMO->L+17 (10%)	H-3->L+6 (2%), H-3->L+11 (5%), H-1->L+9 (4%), H-1->L+14 (8%)
88	62095,44	161,04	0,0062	H-2->L+12 (29%), HOMO->L+17 (24%)	H-5->L+5 (3%), H-4->L+3 (3%), H-4->L+4 (8%), H-3->L+11 (9%), H-3->L+14 (3%), H-1->L+14 (5%), H-1->L+16 (5%)
89	62189,81	160,80	0,014	H-4->L+5 (15%), H-3->L+9 (10%), H-3->L+10 (21%), HOMO->L+16 (19%)	H-14->L+2 (3%), H-5->L+3 (3%), H-4->L+6 (4%), H-3->L+12 (4%), H-1->L+12 (7%), HOMO->L+18 (2%)
90	62214,81	160,73	0,0161	H-5->L+5 (19%), H-4->L+4 (38%), H-2->L+12 (11%)	H-5->L+6 (3%), H-4->L+3 (8%), H-4->L+8 (8%), HOMO->L+17 (3%)
91	62259,17	160,62	0,0184	H-4->L+5 (37%), H-2->L+13 (13%), HOMO->L+16 (13%)	H-14->L+2 (6%), H-5->L+3 (5%), H-5->L+4 (3%), H-4->L+6 (3%), H-3->L+9 (3%), H-1->L+12 (3%)
92	62530,18	159,92	0,007	H-2->L+13 (49%), HOMO->L+16 (15%)	H-4->L+5 (3%), H-3->L+9 (8%), H-3->L+10 (3%), H-2->L+11 (4%), H-2->L+14 (4%), H-1->L+12 (3%)
93	62705,20	159,48	0,034	H-3->L+9 (17%), H-3->L+10 (50%)	H-5->L+4 (2%), H-2->L+14 (2%), H-1->L+15 (5%), HOMO->L+16 (6%), HOMO->L+18 (5%)
94	63106,06	158,46	0,0008	H-3->L+11 (25%), H-2->L+12 (10%), H-1->L+14 (13%), HOMO->L+15 (16%)	H-5->L+5 (7%), H-4->L+4 (5%), H-3->L+13 (8%), HOMO->L+17 (6%)
95	63234,30	158,14	0,0741	H-14->L+2 (13%), H-5->L+4 (16%), H-3->L+9 (13%), H-2->L+14 (23%), H-1->L+15 (12%)	H-5->L+3 (3%), H-5->L+8 (3%), H-3->L+10 (6%)
96	63498,86	157,48	0,0069	H-3->L+11 (14%), H-2->L+12 (10%), H-1->L+14 (10%), HOMO->L+17 (36%)	H-5->L+5 (3%), H-3->L+13 (8%), H-3->L+14 (5%)
97	63516,60	157,44	0,0109	H-5->L+4 (35%), H-2->L+14 (16%), H-1->L+15 (10%)	H-14->L+2 (8%), H-4->L+5 (7%), H-3->L+9 (2%), H-3->L+12 (2%), HOMO->L+16 (3%)
98	63860,19	156,59	0,0036	H-2->L+14 (14%), HOMO->L+18 (57%)	H-3->L+10 (6%), H-1->L+12 (3%), H-1->L+15 (9%), H-1->L+17 (5%)
99	63977,15	156,31	0,0067	H-1->L+15 (42%), HOMO->L+16 (10%), HOMO->L+18 (20%)	H-3->L+12 (6%), H-2->L+14 (5%), H-1->L+17 (7%)
100	64015,05	156,21	0,0025	H-4->L+4 (10%), H-3->L+11 (31%), H-3->L+13 (32%)	H-5->L+5 (7%), H-1->L+16 (7%)

Tabla A.4.3. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)S}]_2$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* teniendo en cuenta el conformero más estable.

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
1	28677,24	348,71	0,0002	H-1->L+1 (25%), HOMO->LUMO (65%)	H-3->L+1 (4%)
2	28753,06	347,79	0,0	H-1->LUMO (26%), HOMO->L+1 (63%)	H-3->LUMO (4%)
3	33243,18	300,81	0,0042	H-2->LUMO (11%), H-1->L+1 (12%), HOMO->L+2 (64%)	H-2->L+2 (3%), HOMO->LUMO (6%)
4	33965,05	294,42	0,0003	H-1->LUMO (33%), H-1->L+2 (38%), HOMO->L+1 (20%)	H-2->L+1 (6%)
5	35278,13	283,46	0,0231	H-2->LUMO (12%), H-2->L+2 (18%), H-1->L+1 (45%), HOMO->LUMO (18%)	HOMO->L+2 (3%)
6	35342,65	282,94	0,0053	H-2->L+1 (15%), H-1->LUMO (33%), H-1->L+2 (34%)	H-3->L+2 (5%), HOMO->L+1 (9%)
7	36414,57	274,62	0,0043	H-2->LUMO (38%), H-2->L+2 (51%)	H-1->L+1 (4%)
8	37145,31	269,21	0,0029	H-3->LUMO (21%), H-3->L+2 (12%), H-2->L+1 (52%)	H-1->L+2 (8%)
9	37312,27	268,01	0,0569	H-3->L+1 (52%), H-2->LUMO (11%), H-2->L+2 (17%)	HOMO->LUMO (8%), HOMO->L+2 (7%)
10	37615,54	265,85	0,0008	H-3->LUMO (40%), H-3->L+2 (51%)	HOMO->L+1 (3%)
11	40464,31	247,13	0,6605	H-3->L+1 (31%), H-2->LUMO (15%), HOMO->L+2 (16%)	H-5->L+1 (3%), H-4->LUMO (4%), H-2->L+2 (5%), H-1->L+1 (6%)
12	42634,76	234,55	0,061	H-3->LUMO (21%), H-3->L+2 (25%), H-2->L+1 (11%), H-1->L+2 (10%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+1 (7%), H-1->L+6 (2%), HOMO->L+5 (2%)
13	45189,14	221,29	0,011	HOMO->L+3 (88%)	H-4->L+1 (4%)
14	45406,10	220,23	0,0017	H-4->LUMO (25%), H-4->L+2 (64%)	H-5->L+1 (4%)
15	45725,50	218,70	0,0	H-5->LUMO (28%), H-5->L+2 (43%), H-4->L+1 (23%)	
16	45975,53	217,51	0,0183	H-5->L+1 (29%), H-4->LUMO (39%), H-4->L+2 (27%)	
17	46167,49	216,60	0,0003	H-5->LUMO (17%), H-5->L+2 (47%), H-4->L+1 (27%)	
18	46852,26	213,44	0,0172	H-5->L+1 (14%), H-1->L+3 (64%)	H-4->LUMO (2%), H-1->L+5 (3%), HOMO->L+4 (7%), HOMO->L+7 (3%)
19	47424,11	210,86	0,0345	H-5->LUMO (40%), H-4->L+1 (28%)	H-3->LUMO (2%), HOMO->L+3 (6%)
20	47916,12	208,70	0,1228	H-5->L+1 (37%), H-4->LUMO (19%), H-1->L+3 (21%)	H-3->L+3 (2%)
21	48529,10	206,06	0,0001	H-2->L+3 (13%), HOMO->L+5 (68%)	HOMO->L+3 (2%), HOMO->L+8 (2%)
22	48542,01	206,01	0,06	HOMO->L+4 (35%), HOMO->L+6 (47%)	H-3->L+3 (2%), H-1->L+3 (5%)
23	48896,89	204,51	0,0006	H-2->L+3 (63%), HOMO->L+5 (15%)	H-2->L+5 (9%), H-1->L+4 (5%)
24	49817,98	200,73	0,0515	H-1->L+5 (55%), HOMO->L+4 (10%)	H-3->L+3 (4%), H-2->L+4 (2%), H-2->L+6 (4%), H-1->L+3 (2%), H-1->L+8 (4%), HOMO->L+6 (6%)
25	50097,05	199,61	0,0094	H-1->L+5 (14%), HOMO->L+4 (35%), HOMO->L+6 (36%)	H-2->L+6 (4%), H-1->L+3 (3%)
26	50387,42	198,46	0,0091	H-2->L+3 (16%), H-2->L+5 (18%), H-1->L+4 (12%), H-1->L+6 (36%)	H-6->LUMO (3%), H-2->L+8 (3%), H-2->L+9 (2%)
27	50938,30	196,32	0,0157	H-3->L+3 (63%), HOMO->L+7 (14%)	H-1->L+5 (3%), HOMO->L+4 (9%)
28	51495,63	194,19	0,0012	H-7->L+1 (19%), H-6->LUMO (21%), HOMO->L+8 (26%)	H-3->L+6 (4%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+4 (3%), H-1->L+6 (3%), HOMO->L+5 (5%), HOMO->L+9 (8%)
29	51560,96	193,95	0,0097	H-2->L+5 (13%), H-1->L+4 (54%), HOMO->L+8 (21%)	HOMO->L+10 (3%)
30	51569,83	193,91	0,0003	H-7->LUMO (39%), H-6->L+1 (44%)	H-2->L+6 (3%), H-1->L+5 (3%)
31	51739,21	193,28	0,0001	H-7->L+1 (18%), H-6->LUMO (27%), H-2->L+5 (17%), HOMO->L+8 (18%)	HOMO->L+9 (3%)
32	52020,70	192,23	0,0242	H-3->L+3 (15%), HOMO->L+7 (73%)	
33	52506,25	190,45	0,0131	H-2->L+4 (15%), H-2->L+6 (36%), H-1->L+5 (13%)	H-7->LUMO (3%), H-6->L+1 (3%), H-3->L+3 (4%), H-3->L+5 (5%), H-1->L+8 (5%), H-1->L+9 (3%)
34	52765,96	189,52	0,0	H-2->L+5 (24%), H-1->L+6 (45%)	H-2->L+3 (2%), H-1->L+4 (7%), HOMO->L+8 (4%), HOMO->L+9 (8%), HOMO->L+10 (2%)
35	53211,99	187,93	0,0151	H-1->L+7 (41%), HOMO->L+10 (35%)	H-3->L+4 (4%), H-1->L+4 (8%)
36	53520,90	186,84	0,0006	H-1->L+7 (21%), HOMO->L+8 (16%), HOMO->L+9 (41%)	H-3->L+4 (7%), H-3->L+6 (2%), H-1->L+4 (3%)
37	53562,84	186,70	0,0289	H-3->L+5 (22%), H-2->L+4 (46%), H-1->L+8 (13%)	H-1->L+10 (3%), HOMO->L+11 (5%)
38	54142,76	184,70	0,0499	H-3->L+5 (24%), H-1->L+8 (41%), H-1->L+9 (14%)	HOMO->L+6 (3%), HOMO->L+12 (5%)

TD-B3LYP/6-31+G*						
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	
39	54251,64	184,33	0,0031	H-3->L+5 (28%), H-2->L+4 (13%), H-2->L+6 (29%)	H-7->L+2 (5%), H-3->L+3 (3%), H-1->L+9 (2%), H-1->L+10 (4%), HOMO->L+12 (6%)	
40	54439,57	183,69	0,0023	H-1->L+7 (29%), HOMO->L+9 (18%), HOMO->L+10 (34%)	H-3->L+7 (3%), H-1->L+12 (3%), HOMO->L+8 (4%)	
41	54582,33	183,21	0,0022	H-3->L+4 (23%), H-3->L+6 (44%), HOMO->L+9 (13%)	H-2->L+5 (3%), H-2->L+8 (2%), H-2->L+9 (3%)	
42	54585,56	183,20	0,0159	H-2->L+4 (11%), H-1->L+10 (10%), HOMO->L+11 (33%), HOMO->L+12 (20%)	H-2->L+6 (7%), H-1->L+8 (6%)	
43	55296,95	180,84	0,0034	H-2->L+7 (51%), HOMO->L+11 (13%)	H-7->L+2 (3%), H-1->L+9 (9%), H-1->L+10 (7%), HOMO->L+12 (6%)	
44	55429,22	180,41	0,0002	H-3->L+4 (36%), H-2->L+8 (27%)	H-3->L+6 (8%), H-2->L+5 (3%), H-2->L+9 (4%), H-1->L+11 (3%), HOMO->L+10 (2%), HOMO->L+13 (5%)	
45	55620,38	179,79	0,0012	H-8->LUMO (12%), H-7->LUMO (35%), H-6->L+1 (24%)	H-1->L+8 (5%), H-1->L+9 (4%), HOMO->L+11 (9%), HOMO->L+12 (2%)	
46	55820,40	179,15	0,0006	H-7->LUMO (11%), H-1->L+8 (16%), H-1->L+9 (28%), HOMO->L+11 (23%)	H-8->LUMO (3%), H-6->L+1 (8%)	
47	55890,58	178,92	0,0	H-7->L+1 (12%), H-6->L+2 (14%), H-3->L+6 (18%), H-2->L+8 (21%)	H-8->L+1 (3%), H-6->LUMO (7%), H-3->L+4 (5%), H-2->L+9 (9%), H-1->L+12 (2%)	
48	55941,39	178,76	0,0201	H-8->L+1 (10%), H-7->L+1 (37%), H-6->LUMO (24%), H-6->L+2 (12%)	H-3->L+4 (4%), H-3->L+6 (4%)	
49	55996,23	178,58	0,0328	H-2->L+7 (29%), H-1->L+9 (22%), HOMO->L+12 (28%)	H-2->L+4 (3%), HOMO->L+11 (7%)	
50	56284,18	177,67	0,0139	H-6->L+2 (66%), H-2->L+8 (10%)	H-3->L+4 (4%), H-3->L+6 (7%), H-2->L+9 (3%)	
51	56584,22	176,73	0,0506	H-1->L+10 (29%), HOMO->L+12 (12%), HOMO->L+14 (25%)	H-3->L+8 (6%), H-3->L+9 (4%), H-2->L+7 (2%), H-2->L+12 (3%), HOMO->L+11 (3%)	
52	56685,84	176,41	0,0073	H-7->L+2 (77%)	H-3->L+5 (2%), H-2->L+6 (3%)	
53	56753,59	176,20	0,0149	H-1->L+11 (42%), HOMO->L+13 (14%)	H-3->L+4 (8%), H-2->L+9 (2%), H-2->L+10 (6%), H-1->L+12 (8%), HOMO->L+10 (8%)	
54	57067,35	175,23	0,0006	H-3->L+7 (11%), HOMO->L+13 (59%)	H-2->L+10 (4%), H-1->L+11 (8%), HOMO->L+10 (3%), HOMO->L+15 (5%)	
55	57486,76	173,95	0,0165	H-3->L+7 (39%), H-1->L+11 (25%)	H-4->L+3 (3%), H-3->L+4 (2%), H-2->L+10 (7%), H-1->L+12 (9%), HOMO->L+13 (3%), HOMO->L+15 (2%)	
56	57556,93	173,74	0,0034	H-3->L+8 (19%), H-1->L+10 (24%), HOMO->L+14 (23%)	H-8->LUMO (4%), H-3->L+9 (5%), H-3->L+10 (3%), H-2->L+7 (5%), HOMO->L+12 (5%)	
57	57588,38	173,65	0,0006	H-8->L+1 (11%), H-3->L+7 (12%), H-2->L+8 (17%), H-2->L+9 (26%)	H-1->L+11 (6%), H-1->L+12 (5%), HOMO->L+15 (6%)	
58	57722,27	173,24	0,0055	H-8->LUMO (69%), H-6->L+1 (12%)	H-10->L+1 (3%), H-7->LUMO (5%), H-1->L+10 (2%), HOMO->L+14 (3%)	
59	57865,03	172,82	0,0	H-8->L+1 (46%), H-2->L+9 (18%)	H-7->L+1 (3%), H-6->LUMO (7%), H-2->L+8 (5%), H-1->L+14 (3%), HOMO->L+15 (4%)	
60	57877,94	172,78	0,0145	H-3->L+8 (41%), HOMO->L+14 (21%)	H-7->L+2 (2%), H-3->L+5 (3%), H-3->L+9 (3%), H-1->L+9 (3%), H-1->L+10 (3%), H-1->L+13 (2%), HOMO->L+12 (4%), HOMO->L+18 (5%)	
61	57966,66	172,51	0,0106	H-8->L+1 (17%), HOMO->L+15 (38%)	H-6->LUMO (3%), H-3->L+7 (4%), H-2->L+9 (4%), H-2->L+10 (2%), H-1->L+12 (3%), H-1->L+14 (4%), HOMO->L+13 (8%), HOMO->L+17 (4%)	
62	58228,79	171,74	0,0007	H-3->L+7 (12%), H-2->L+9 (12%), H-1->L+12 (34%), HOMO->L+15 (19%)	H-4->L+3 (4%), H-2->L+10 (4%), H-1->L+11 (2%), H-1->L+14 (3%), HOMO->L+17 (4%)	
63	58253,80	171,66	0,0028	H-4->L+3 (73%)	H-4->L+5 (7%), H-3->L+7 (6%), H-2->L+9 (5%)	
64	58475,60	171,01	0,0002	H-5->L+3 (15%), H-2->L+11 (18%), H-1->L+13 (26%)	H-5->L+5 (3%), H-3->L+9 (7%), H-3->L+10 (4%), H-2->L+12 (5%), H-1->L+10 (6%), HOMO->L+16 (5%)	
65	58742,57	170,23	0,0016	H-5->L+3 (42%), H-1->L+13 (17%)	H-5->L+5 (3%), H-4->L+4 (2%), H-3->L+8 (3%), H-3->L+9 (2%), H-2->L+11 (7%), HOMO->L+14 (2%), HOMO->L+16 (2%), HOMO->L+18 (8%)	
66	58886,94	169,82	0,0011	H-2->L+10 (44%), H-1->L+12 (20%), H-1->L+14 (13%)	H-3->L+7 (4%), H-1->L+11 (3%), HOMO->L+15 (6%)	
67	58930,50	169,69	0,0049	H-5->L+3 (22%), H-3->L+9 (14%), HOMO->L+16 (12%), HOMO->L+18 (13%)	H-3->L+8 (7%), H-2->L+11 (7%), H-1->L+13 (5%), H-1->L+15 (5%), HOMO->L+12 (3%)	
68	59216,83	168,87	0,0009	H-3->L+9 (11%), H-2->L+11 (41%), HOMO->L+16 (14%)	H-8->L+2 (3%), H-5->L+3 (2%), H-1->L+13 (8%), H-1->L+15 (5%), HOMO->L+14 (3%), HOMO->L+18 (2%)	
69	59501,54	168,06	0,0	H-1->L+14 (22%), HOMO->L+15 (11%), HOMO->L+17 (36%)	H-3->L+11 (5%), H-2->L+10 (9%), H-1->L+11 (3%), H-1->L+12 (4%)	
70	59894,34	166,96	0,0338	H-3->L+10 (17%), H-2->L+12 (25%), H-1->L+13 (17%), H-1->L+15 (23%)	H-3->L+9 (2%), HOMO->L+18 (3%)	
71	59925,79	166,87	0,0128	H-2->L+11 (11%), H-2->L+12 (28%), H-1->L+15 (10%), HOMO->L+16 (23%)	H-3->L+8 (2%), H-2->L+14 (3%), H-1->L+13 (4%), HOMO->L+14 (4%), HOMO->L+18 (4%)	
72	60150,82	166,25	0,0036	H-4->L+5 (13%), H-3->L+11 (12%), H-2->L+10 (10%), H-2->L+13 (13%), H-1->L+14 (18%), HOMO->L+17 (15%)	H-5->L+6 (3%), H-4->L+3 (3%), H-3->L+14 (2%)	
73	60183,09	166,16	0,021	H-3->L+9 (34%), HOMO->L+16 (20%), HOMO->L+18 (19%)	H-3->L+8 (5%), H-1->L+13 (7%), HOMO->L+14 (3%)	

TD-B3LYP/6-31+G*					
No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
74	60438,77	165,46	0,0054	H-3->L+10 (10%), H-2->L+12 (14%), H-2->L+14 (13%), HOMO->L+16 (14%), HOMO->L+18 (11%)	H-8->L+2 (3%), H-5->L+3 (2%), H-5->L+5 (4%), H-4->L+6 (5%), H-1->L+15 (5%)
75	60481,51	165,34	0,0005	H-5->L+6 (11%), H-4->L+5 (35%), HOMO->L+17 (11%)	H-12->L+1 (3%), H-10->LUMO (5%), H-4->L+3 (6%), H-4->L+8 (4%), H-1->L+14 (9%)
76	60779,94	164,53	0,0041	H-12->L+1 (12%), H-10->LUMO (27%), H-2->L+13 (12%)	H-11->L+1 (8%), H-9->LUMO (6%), H-3->L+11 (3%), H-1->L+14 (9%), H-1->L+18 (3%), HOMO->L+17 (9%)
77	60781,56	164,52	0,0181	H-8->L+2 (11%), H-5->L+5 (10%), H-3->L+10 (24%), H-1->L+15 (20%)	H-5->L+3 (3%), H-2->L+12 (5%), HOMO->L+18 (9%)
78	60820,27	164,42	0,0044	H-12->LUMO (19%), H-11->LUMO (15%), H-10->L+1 (33%)	H-9->L+1 (7%), H-6->L+1 (2%), H-5->L+5 (3%), H-3->L+10 (9%), H-1->L+15 (2%)
79	60899,31	164,20	0,0021	H-11->L+1 (10%), H-10->LUMO (14%), H-3->L+11 (13%), H-2->L+13 (23%)	H-12->L+1 (4%), H-4->L+5 (7%), H-1->L+14 (2%), HOMO->L+17 (6%), HOMO->L+19 (2%)
80	61000,13	163,93	0,0064	H-5->L+5 (22%), H-4->L+6 (25%)	H-12->LUMO (2%), H-10->L+1 (5%), H-5->L+3 (6%), H-5->L+8 (3%), H-4->L+4 (4%), H-3->L+9 (3%), H-2->L+14 (3%), H-1->L+15 (7%), HOMO->L+18 (5%)
81	61046,11	163,81	0,0024	H-3->L+11 (44%), H-2->L+13 (19%)	H-11->L+1 (2%), H-2->L+15 (3%), H-1->L+18 (8%), HOMO->L+17 (4%), HOMO->L+19 (6%)
82	61134,83	163,57	0,005	H-3->L+12 (20%), HOMO->L+19 (47%)	H-9->LUMO (3%), H-1->L+16 (8%), HOMO->L+20 (4%)
83	61324,37	163,07	0,0643	H-8->L+2 (32%), H-5->L+5 (11%), H-4->L+6 (11%), H-3->L+10 (15%)	H-4->L+4 (4%), H-2->L+12 (3%), H-2->L+14 (2%)
84	61496,97	162,61	0,0	H-11->L+1 (12%), H-9->LUMO (36%), H-1->L+18 (12%)	H-12->L+1 (3%), H-5->L+6 (3%), H-3->L+12 (8%), H-2->L+15 (3%), H-1->L+14 (3%), HOMO->L+19 (4%), HOMO->L+20 (6%)
85	61589,73	162,36	0,007	H-2->L+14 (29%), H-1->L+15 (13%), H-1->L+17 (19%)	H-11->LUMO (6%), H-9->L+1 (9%), H-8->L+2 (3%), H-3->L+10 (4%), H-2->L+11 (3%), H-2->L+12 (2%)
86	61623,60	162,28	0,0	H-3->L+12 (21%), H-2->L+13 (13%), H-1->L+16 (40%), H-1->L+18 (10%)	H-2->L+10 (2%), H-2->L+15 (2%)
87	61827,66	161,74	0,035	H-11->LUMO (24%), H-9->L+1 (39%)	H-12->LUMO (4%), H-5->L+5 (4%), H-4->L+4 (3%), H-2->L+14 (4%), H-1->L+17 (6%)
88	61877,67	161,61	0,0	H-9->LUMO (11%), H-2->L+15 (25%), H-1->L+16 (20%)	H-11->L+1 (5%), H-3->L+11 (3%), H-3->L+14 (2%), H-2->L+13 (8%), H-1->L+18 (8%), HOMO->L+20 (3%)
89	62055,11	161,15	0,0013	H-3->L+12 (23%), HOMO->L+19 (26%)	H-11->L+1 (2%), H-9->LUMO (9%), H-3->L+11 (6%), H-2->L+15 (9%), H-1->L+16 (8%)
90	62468,07	160,08	0,002	H-2->L+14 (22%), H-1->L+17 (56%)	H-3->L+13 (4%), H-2->L+16 (3%), H-1->L+19 (3%), HOMO->L+18 (3%)
91	62544,70	159,89	0,0003	H-2->L+15 (23%), HOMO->L+20 (40%)	H-3->L+11 (4%), H-3->L+12 (9%), H-1->L+16 (7%), H-1->L+18 (4%), HOMO->L+17 (2%)
92	62646,32	159,63	0,0029	H-3->L+13 (67%), HOMO->L+21 (13%)	H-2->L+14 (3%), HOMO->L+18 (2%)
93	62711,65	159,46	0,0019	H-5->L+4 (30%), H-5->L+6 (27%), H-4->L+5 (18%)	H-11->L+1 (8%), H-3->L+12 (2%)
94	62718,11	159,44	0,0199	H-11->L+2 (12%), H-8->L+2 (20%), H-5->L+5 (12%), H-4->L+4 (30%)	H-12->L+2 (3%), H-11->LUMO (3%), H-9->L+1 (2%), H-4->L+6 (3%), H-2->L+14 (4%), H-2->L+16 (3%)
95	63092,35	158,50	0,0031	H-11->LUMO (31%), H-10->L+1 (35%), H-9->L+1 (11%)	H-8->LUMO (3%), H-4->L+4 (3%), H-2->L+16 (2%), H-1->L+19 (4%)
96	63149,62	158,35	0,0013	H-1->L+19 (38%)	H-11->LUMO (4%), H-10->L+1 (6%), H-9->L+1 (4%), H-5->L+5 (3%), H-4->L+4 (3%), H-4->L+6 (9%), H-2->L+14 (3%), H-2->L+16 (9%), H-1->L+20 (2%), HOMO->L+21 (5%)
97	63151,23	158,35	0,0029	H-11->L+1 (37%), H-10->LUMO (32%), H-9->LUMO (13%)	H-8->L+1 (3%), H-5->L+4 (3%)
98	63318,19	157,93	0,001	H-4->L+4 (35%), H-4->L+6 (22%), H-1->L+19 (16%)	H-11->L+2 (3%), H-5->L+5 (3%), HOMO->L+21 (5%)
99	63348,84	157,86	0,0	H-2->L+15 (23%), H-1->L+18 (21%), HOMO->L+20 (19%)	H-3->L+14 (9%), H-2->L+17 (5%), H-1->L+16 (2%), HOMO->L+22 (5%)
100	63454,49	157,59	0,0061	H-2->L+16 (28%), H-2->L+18 (25%), HOMO->L+21 (18%)	H-4->L+4 (5%), H-3->L+15 (5%), H-1->L+20 (3%)

Capítulo 5: [Ni(ROC(S)S)₂]

Tabla A.5.1. Datos cristalográficos para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

Fórmula empírica	C ₈ H ₁₄ Ni O ₂ S ₄
Peso	329,14 Da
Densidad (calculado)	1,707 g cm ⁻³
<i>F</i> (000)	340
Temperatura	100(1) K
Tamaño del cristal	0,32 x 0,22 x 0,17 mm
Color del cristal	verde oscuro (oliva)
Descripción del cristal	bloque
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	triclinica
Grupo espacial	<i>P</i> 1̄
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 7,4542(5) Å \angle = 73,457(2)° <i>b</i> = 9,4652(6) Å \angle = 86,875(2)° <i>c</i> = 9,8106(6) Å \angle = 74,910(2)°
Volumen	640,52(7) Å ³
<i>Z</i>	2
Rango θ [°] para la colección de datos	2,17° to 28,24°
Completeness a $\theta = 28,24^\circ$	94,8 %
Rango de los índices de Miller	-9 \leq <i>h</i> \leq 9, -12 \leq <i>k</i> \leq 12, -10 \leq <i>l</i> \leq 13
Coefficiente de absorción	2,143 mm ⁻¹
Corrección de absorción	Semi-empírica de los equivalentes
Transmisión máxima y mínima	0,75 / 0,55
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa
Total de reflexiones colectadas	10002
reflexiones independientes	2998 [<i>R</i> (int) = 0,0571]
Datos / restricciones / parámetros	2798 / 0 / 136
Bondad del ajuste en F ²	1,036
Índices final de <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0259, <i>wR</i> 2 = 0,0698
Índices de <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0,0282, <i>wR</i> 2 = 0,0717
Picos máximo y mínimo en mapa	0,634 and -0,873 eÅ ⁻³
Fourier diferencia final (e. Å ⁻³)	

Tabla A.5.2. Coordenadas atómicas (x 10⁴) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotropico (Å²x10³), *U*(eq) se define como un tercio de la traza del tensor *U*_{ij} ortogonalizado, para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Ni(1)	2928(1)	6890(1)	4615(1)	13(1)
S(1)	2804(1)	9291(1)	4495(1)	16(1)
S(2)	3439(1)	7799(1)	2319(1)	15(1)
S(3)	2162(1)	6081(1)	6855(1)	16(1)
S(4)	2756(1)	4550(1)	4716(1)	15(1)
O(1)	3238(2)	10703(1)	1752(1)	17(1)
O(2)	1719(2)	3340(1)	7371(1)	15(1)
C(1)	3168(2)	9457(2)	2741(2)	14(1)
C(2)	2918(2)	12137(2)	2134(2)	16(1)
C(3)	2905(3)	13360(2)	752(2)	22(1)
C(4)	2756(3)	14893(2)	1018(2)	22(1)
C(11)	2150(2)	4473(2)	6422(2)	14(1)
C(12)	1810(2)	1926(2)	7012(2)	15(1)
C(13)	1767(2)	734(2)	8402(2)	17(1)
C(14)	1781(2)	-786(2)	8165(2)	20(1)

Tabla A.5.3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°], para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

Ni(1)-S(3)	2,2080(4)	S(3)-Ni(1)-S(4)	79,276(15)
Ni(1)-S(1)	2,2200(4)	S(1)-Ni(1)-S(4)	174,519(16)
Ni(1)-S(2)	2,2212(4)	S(2)-Ni(1)-S(4)	101,254(15)
Ni(1)-S(4)	2,2256(4)	C(1)-S(1)-Ni(1)	83,57(5)
S(1)-C(1)	1,6960(16)	C(1)-S(2)-Ni(1)	83,58(5)
S(2)-C(1)	1,6940(15)	C(11)-S(3)-Ni(1)	84,10(5)
S(3)-C(11)	1,6955(15)	C(11)-S(4)-Ni(1)	83,55(5)
S(4)-C(11)	1,6957(16)	C(1)-O(1)-C(2)	119,16(12)
O(1)-C(1)	1,3078(18)	C(11)-O(2)-C(12)	119,59(12)
O(1)-C(2)	1,4664(16)	O(1)-C(1)-S(2)	120,22(11)
O(2)-C(11)	1,3037(19)	O(1)-C(1)-S(1)	126,31(11)
O(2)-C(12)	1,4614(16)	S(2)-C(1)-S(1)	113,47(9)
C(2)-C(3)	1,510(2)	O(1)-C(2)-C(3)	105,92(12)
C(3)-C(4)	1,521(2)	C(2)-C(3)-C(4)	111,05(13)
C(12)-C(13)	1,508(2)	O(2)-C(11)-S(4)	127,01(11)
C(13)-C(14)	1,519(2)	O(2)-C(11)-S(3)	119,95(11)
S(3)-Ni(1)-S(1)	99,680(15)	S(4)-C(11)-S(3)	113,03(9)
S(3)-Ni(1)-S(2)	175,046(15)	O(2)-C(12)-C(13)	106,27(12)
S(1)-Ni(1)-S(2)	79,318(15)	C(12)-C(13)-C(14)	111,31(12)

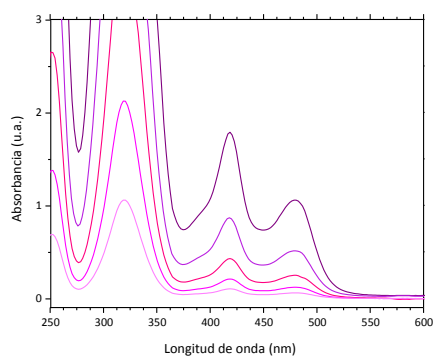
Ángulo entre los planos [Ni(1),S(1,2)] [Ni(1),S(3,4)] = 6,71 (0,02)

Tabla A.5.4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico (Å²x 10³), El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma de: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$, para [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂]

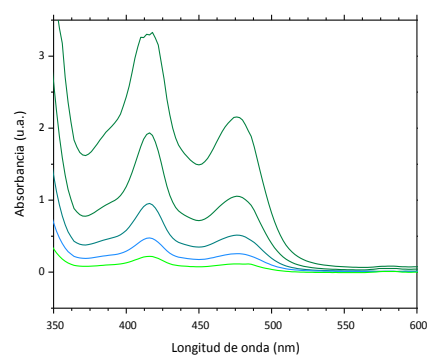
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	16(1)	10(1)	14(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
S(1)	22(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
S(2)	19(1)	11(1)	16(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
S(3)	22(1)	12(1)	16(1)	-6(1)	4(1)	-5(1)
S(4)	19(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	3(1)	-5(1)
O(1)	24(1)	10(1)	16(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
O(2)	20(1)	12(1)	16(1)	-5(1)	4(1)	-5(1)
C(1)	12(1)	13(1)	16(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
C(2)	20(1)	10(1)	19(1)	-5(1)	3(1)	-3(1)
C(3)	34(1)	13(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	-6(1)
C(4)	34(1)	14(1)	19(1)	-4(1)	3(1)	-7(1)
C(11)	12(1)	14(1)	16(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
C(12)	18(1)	11(1)	18(1)	-5(1)	2(1)	-5(1)
C(13)	21(1)	14(1)	17(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(14)	22(1)	14(1)	22(1)	-4(1)	3(1)	-5(1)

Tabla A.5.5. Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento i ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), para $[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$

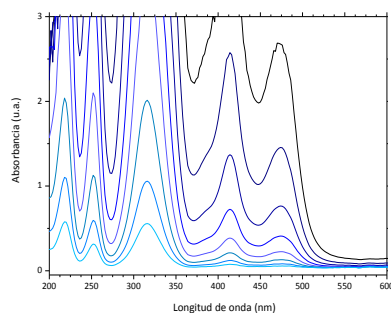
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3918	12086	2782	19
H(2B)	1714	12348	2610	19
H(3A)	1845	13442	145	26
H(3B)	4063	13074	242	26
H(4A)	1612	15174	1527	34
H(4B)	2728	15671	108	34
H(4C)	3828	14820	1592	34
H(12A)	2968	1627	6506	18
H(12B)	738	2057	6396	18
H(13A)	636	1080	8919	21
H(13B)	2860	604	8996	21
H(14A)	717	-650	7555	29
H(14B)	1700	-1529	9079	29
H(14C)	2934	-1156	7703	29



CCl₃H
(220 a 600 nm)



CH₃C(O)CH₃
(300 a 600 nm)



CH₃CN
(150 a 600 nm)

Figura A.5.1. Espectro UV-visible del $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ en solución con diferentes solventes.

Tabla A.5.6. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador de las transiciones monoeléctricas de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{S})_2]$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+g(d).

TD-B3LYP/6-31+G*					
N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
1	13318,73	750,82	0,0002	HOMO->LUMO (68%)	H-5->LUMO (7%)
2	14567,28	686,47	0	H-1->LUMO (70%)	
3	15990,86	625,36	0	H-2->LUMO (75%)	H-10->LUMO (3%)
4	21529,51	464,48	0	H-6->LUMO (93%)	
5	24557,33	407,21	0,0175	HOMO->L+1 (94%)	
6	26843,93	372,52	0,0047	H-1->L+1 (91%)	H-3->LUMO (8%)
7	27679,53	361,28	0	H-3->LUMO (89%)	H-1->L+1 (7%)
8	29409,60	340,03	0,0356	H-2->L+1 (90%)	H-4->LUMO (4%)
9	30072,59	332,53	0	HOMO->L+2 (92%)	H-5->L+2 (2%)
10	31236,46	320,14	0,0009	H-1->L+2 (98%)	
11	31580,86	316,65	0	H-3->L+1 (92%)	
12	32558,41	307,14	0,0009	H-4->L+1 (96%)	
13	33133,48	301,81	0,026	H-5->LUMO (72%), HOMO->LUMO (12%)	H-4->LUMO (8%)
14	34254,60	291,93	0,0004	H-2->L+2 (93%)	
15	35893,53	278,60	0,2792	H-7->LUMO (18%), H-4->LUMO (32%), H-3->L+2 (35%)	H-5->LUMO (5%)
16	36729,94	272,26	0,3394	H-7->LUMO (14%), H-4->LUMO (34%), H-3->L+2 (26%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+2 (9%)
17	36903,35	270,98	0,0453	H-4->L+2 (80%)	H-8->L+1 (6%), H-4->LUMO (4%), H-3->L+2 (3%)
18	38550,34	259,40	0	HOMO->L+4 (88%)	HOMO->L+3 (4%), HOMO->L+5 (2%)
19	39066,54	255,97	0,0003	H-6->L+1 (98%)	
20	39712,59	251,81	0,0023	H-7->LUMO (12%), H-5->L+1 (74%), H-3->L+2 (12%)	
21	40444,95	247,25	0,0001	HOMO->L+3 (87%)	HOMO->L+4 (3%), HOMO->L+6 (8%)
22	40612,72	246,23	0,0005	H-7->L+1 (96%)	
23	41663,66	240,02	0,0002	H-1->L+4 (88%)	H-1->L+5 (2%), H-1->L+6 (3%)
24	42923,51	232,97	0,0026	H-2->L+4 (85%)	H-2->L+3 (6%), H-2->L+5 (2%)
25	43346,15	230,70	0,0011	H-8->LUMO (10%), H-1->L+3 (78%)	H-1->L+6 (8%)
26	43501,01	229,88	0,0001	H-9->LUMO (86%)	H-3->L+4 (7%)
27	43734,91	228,65	0,0053	H-10->LUMO (86%)	H-7->LUMO (2%), H-2->LUMO (4%)
28	43775,24	228,44	0,0013	HOMO->L+5 (84%)	H-3->L+3 (4%), HOMO->L+9 (3%)
29	43900,25	227,79	0,0009	H-8->L+1 (50%), H-6->L+2 (42%)	H-4->L+2 (4%)
30	43981,72	227,37	0,0019	H-8->L+1 (37%), H-6->L+2 (54%)	H-4->L+2 (3%)
31	44464,04	224,90	0,2338	H-7->LUMO (35%), H-5->L+1 (16%), H-3->L+2 (11%)	H-10->LUMO (3%), H-7->L+2 (3%), HOMO->L+6 (3%), HOMO->L+16 (6%)
32	44843,93	223,00	0,0086	H-7->L+2 (84%)	H-12->L+1 (5%), H-5->L+2 (4%)
33	44931,04	222,56	0,0007	H-3->L+4 (50%), H-2->L+3 (24%)	H-9->LUMO (6%), H-2->L+6 (3%), HOMO->L+7 (3%)
34	44951,20	222,46	0,0003	H-3->L+4 (22%), H-2->L+3 (59%)	H-9->LUMO (2%), H-2->L+4 (2%), H-2->L+6 (6%)
35	45263,34	220,93	0,014	HOMO->L+6 (79%)	HOMO->L+3 (5%), HOMO->L+4 (3%)
36	45294,80	220,78	0,0008	H-5->L+2 (82%)	H-12->LUMO (4%), H-7->L+2 (3%)
37	45959,40	217,58	0,0005	H-3->L+3 (71%)	H-3->L+4 (3%), H-3->L+6 (7%), HOMO->L+5 (4%), HOMO->L+7 (8%)
38	47089,39	212,36	0,0021	H-1->L+5 (91%)	H-1->L+4 (2%), H-1->L+9 (3%)
39	47168,44	212,01	0,0011	H-8->LUMO (38%), H-1->L+3 (12%), HOMO->L+7 (12%)	H-11->LUMO (6%), H-6->L+4 (3%), H-3->L+3 (3%), H-1->L+6 (6%), HOMO->L+12 (3%)
40	47300,71	211,41	0,0031	H-3->L+3 (10%), HOMO->L+7 (58%)	H-8->LUMO (9%), H-3->L+4 (3%), H-1->L+3 (3%), HOMO->L+12 (6%)
41	48412,15	206,56	0,0059	H-2->L+5 (82%)	H-2->L+4 (2%), H-2->L+9 (3%), HOMO->L+9 (5%)
42	48449,25	206,40	0,0004	H-8->L+2 (90%)	H-4->L+4 (3%)
43	48484,74	206,25	0,0028	HOMO->L+8 (14%), HOMO->L+9 (47%), HOMO->L+12 (11%)	H-2->L+5 (7%), H-1->L+6 (7%), HOMO->L+5 (3%), HOMO->L+14 (5%)
44	48599,27	205,76	0,0082	H-4->L+4 (79%)	H-8->L+2 (3%), H-4->L+3 (8%)
45	48687,99	205,39	0,0003	H-1->L+6 (67%)	H-11->LUMO (3%), H-9->L+1 (4%), H-8->LUMO (6%), H-1->L+3 (2%), H-1->L+4 (4%), HOMO->L+9 (4%)
46	48833,18	204,78	0,002	H-9->L+1 (82%)	H-6->L+4 (2%)
47	49113,05	203,61	0,0001	HOMO->L+8 (74%), HOMO->L+9 (17%)	H-3->L+7 (2%)
48	49222,74	203,16	0,0521	H-4->L+3 (49%), H-3->L+5 (32%)	H-4->L+4 (4%), H-4->L+6 (3%)

TD-B3LYP/6-31+G*

N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias
49	49351,79	202,63	0,0308	H-4->L+3 (29%), H-3->L+5 (54%)	H-4->L+6 (2%), H-3->L+9 (2%), HOMO->L+10 (3%)
50	49429,22	202,31	0,1906	H-10->L+1 (81%)	HOMO->L+10 (7%)
51	49627,64	201,50	0,0181	HOMO->L+10 (61%), HOMO->L+12 (10%)	H-10->L+1 (6%), H-4->L+3 (5%), HOMO->L+7 (4%), HOMO->L+9 (6%)
52	49730,88	201,08	0,0001	H-2->L+6 (84%)	H-2->L+3 (8%), H-2->L+4 (3%)
53	50000,27	200,00	0,003	HOMO->L+10 (20%), HOMO->L+12 (56%)	HOMO->L+7 (6%), HOMO->L+9 (9%)
54	50126,90	199,49	0,002	H-1->L+7 (79%), H-1->L+12 (14%)	
55	50447,91	198,22	0,0001	HOMO->L+11 (94%)	
56	50722,95	197,15	0,0008	H-3->L+6 (83%)	H-3->L+3 (5%), H-3->L+4 (5%)
57	51468,21	194,29	0,0074	H-2->L+7 (82%), H-2->L+12 (13%)	
58	51544,02	194,01	0,0001	H-1->L+8 (14%), H-1->L+9 (53%), H-1->L+12 (14%)	H-1->L+5 (5%), H-1->L+14 (8%)
59	52150,56	191,75	0,0168	H-3->L+7 (30%), HOMO->L+13 (13%), HOMO->L+14 (13%)	H-5->L+4 (7%), H-3->L+12 (4%), HOMO->L+8 (2%), HOMO->L+15 (6%), HOMO->L+16 (4%), HOMO->L+19 (7%)
60	52194,11	191,59	0,0026	H-3->L+7 (10%), HOMO->L+14 (43%), HOMO->L+19 (11%)	H-5->L+4 (2%), H-4->L+5 (4%), H-3->L+6 (2%), HOMO->L+9 (3%), HOMO->L+20 (9%)
61	52240,89	191,42	0,0001	H-4->L+5 (73%), H-1->L+8 (10%)	H-4->L+9 (2%), H-1->L+9 (2%), HOMO->L+14 (3%)
62	52402,20	190,83	0,0001	H-4->L+5 (13%), H-1->L+8 (65%), H-1->L+9 (13%)	
63	52624,81	190,02	0,0521	H-3->L+7 (25%), HOMO->L+13 (27%), HOMO->L+16 (14%)	H-3->L+12 (4%), H-1->L+9 (3%), H-1->L+10 (2%), HOMO->L+20 (5%)
64	52729,67	189,65	0,0071	H-1->L+10 (69%)	H-1->L+7 (5%), H-1->L+9 (5%), H-1->L+12 (9%), H-1->L+16 (4%), HOMO->L+13 (2%)
65	52843,39	189,24	0,0439	H-11->L+1 (28%), H-9->L+2 (54%)	H-13->L+2 (4%)
66	53033,74	188,56	0,0038	H-2->L+8 (15%), H-2->L+9 (53%), H-2->L+12 (12%)	H-11->L+1 (5%), H-2->L+5 (4%), H-2->L+14 (6%)
67	53077,29	188,40	0,0005	H-11->LUMO (34%), H-10->L+2 (16%), H-6->L+4 (35%)	
68	53098,26	188,33	0,0332	H-11->L+1 (41%), H-9->L+2 (21%)	H-13->L+2 (6%), H-2->L+9 (3%), H-1->L+10 (3%), H-1->L+12 (9%)
69	53136,98	188,19	0,0127	H-1->L+10 (15%), H-1->L+12 (41%)	H-11->L+1 (8%), H-9->L+2 (6%), H-1->L+7 (7%), H-1->L+9 (9%)
70	53215,22	187,92	0,0045	HOMO->L+15 (72%)	H-3->L+7 (4%), HOMO->L+13 (4%), HOMO->L+16 (4%), HOMO->L+18 (2%)
71	53424,11	187,18	0,0367	H-12->LUMO (11%), HOMO->L+13 (25%), HOMO->L+16 (29%)	H-3->L+8 (2%), H-3->L+9 (5%), HOMO->L+19 (2%), HOMO->L+20 (6%)
72	53503,96	186,90	0,0091	H-12->LUMO (55%)	H-10->L+2 (2%), H-3->L+9 (2%), H-3->L+16 (6%), HOMO->L+13 (4%), HOMO->L+16 (6%)
73	53694,31	186,24	0,0009	H-1->L+11 (93%)	
74	53739,48	186,08	0,0003	H-2->L+8 (59%), H-2->L+9 (13%)	H-5->L+4 (3%), H-3->L+9 (3%), H-1->L+11 (2%), HOMO->L+13 (5%)
75	53740,29	186,08	0,0011	H-4->L+6 (81%)	H-5->L+4 (5%), H-4->L+3 (4%), H-4->L+4 (3%)
76	53837,07	185,75	0,0002	H-5->L+4 (36%), H-2->L+8 (12%)	H-4->L+6 (5%), H-3->L+7 (5%), H-3->L+9 (7%), H-3->L+12 (2%), H-3->L+14 (4%), H-2->L+9 (3%), HOMO->L+13 (6%), HOMO->L+15 (3%)
77	54108,88	184,81	0,0005	H-10->L+2 (45%), H-6->L+4 (13%)	H-13->L+1 (9%), H-11->L+2 (5%), H-3->L+9 (4%), HOMO->L+13 (2%)
78	54139,53	184,71	0,0278	H-2->L+10 (57%), H-2->L+12 (13%)	H-5->L+4 (2%), H-3->L+9 (4%), H-2->L+7 (6%), H-2->L+9 (5%)
79	54178,25	184,58	0,0023	H-5->L+4 (19%), H-3->L+8 (10%), H-3->L+9 (31%)	H-10->L+2 (2%), H-3->L+5 (2%), H-3->L+7 (4%), H-3->L+12 (7%), H-2->L+10 (5%), HOMO->L+13 (2%)
80	54440,38	183,69	0,0116	H-1->L+16 (34%)	H-13->L+1 (2%), H-12->L+1 (7%), H-3->L+8 (2%), H-2->L+10 (4%), H-1->L+10 (2%), H-1->L+13 (9%), H-1->L+15 (3%), H-1->L+19 (6%), H-1->L+20 (9%), HOMO->L+17 (6%)
81	54487,16	183,53	0,0097	H-3->L+8 (12%), H-2->L+10 (22%), H-2->L+12 (34%)	H-3->L+9 (4%), H-2->L+7 (4%), H-2->L+9 (5%), HOMO->L+17 (2%)
82	54575,88	183,23	0,0018	H-13->L+1 (40%), H-11->L+2 (22%), H-10->L+2 (10%)	H-6->L+4 (3%), H-3->L+8 (5%), H-2->L+11 (3%)
83	54699,29	182,82	0,0034	H-3->L+8 (40%), H-3->L+9 (10%), H-2->L+12 (14%)	H-2->L+7 (3%), H-2->L+9 (3%), H-2->L+10 (3%), HOMO->L+14 (3%), HOMO->L+17 (9%)
84	54881,57	182,21	0,0035	H-1->L+14 (49%), H-1->L+19 (19%), H-1->L+20 (10%)	H-1->L+9 (4%), HOMO->L+17 (6%)
85	54916,25	182,10	0,0324	H-3->L+8 (12%), HOMO->L+17 (51%)	H-12->L+1 (3%), H-3->L+9 (3%), H-1->L+14 (4%), H-1->L+16 (4%), H-1->L+20 (4%), HOMO->L+14 (4%), HOMO->L+19 (2%)
86	55057,40	181,63	0,0006	H-2->L+11 (80%)	H-11->LUMO (3%), H-10->L+2 (6%)
87	55220,32	181,09	0,0006	H-3->L+10 (57%), H-3->L+12 (13%)	H-4->L+7 (3%), H-3->L+7 (4%), H-3->L+9 (7%)
88	55476,00	180,26	0,0009	H-6->L+3 (14%), H-3->L+12 (14%), H-2->L+16 (10%)	H-13->LUMO (5%), H-11->LUMO (6%), H-6->L+4 (4%), H-5->L+3 (8%), H-3->L+7 (2%), H-3->L+10 (4%), H-2->L+11 (2%), H-2->L+13 (3%), H-2->L+20 (4%), H-1->L+13 (3%)
89	55486,49	180,22	0,0034	H-13->LUMO (12%), H-2->L+16 (28%), H-2->L+20 (10%)	H-6->L+3 (5%), H-5->L+3 (3%), H-3->L+12 (7%), H-2->L+13 (7%), H-2->L+15 (2%), H-2->L+19 (5%)

TD-B3LYP/6-31+G*						
N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	
90	55521,98	180,11	0,0002	H-6->L+3 (12%), H-4->L+7 (22%), H-3->L+12 (12%)	H-11->LUMO (8%), H-6->L+4 (4%), H-5->L+3 (3%), H-3->L+10 (6%), H-2->L+11 (3%), H-1->L+13 (4%), H-1->L+15 (3%)	
91	55640,54	179,73	0,0009	H-4->L+7 (51%), H-3->L+10 (13%)	H-6->L+3 (6%), H-5->L+3 (4%), H-4->L+12 (6%), H-3->L+12 (4%)	
92	55741,36	179,40	0,0021	HOMO->L+14 (17%), HOMO->L+17 (14%), HOMO->L+19 (33%), HOMO->L+20 (15%)	H-6->L+3 (3%), H-3->L+8 (3%), HOMO->L+12 (4%)	
93	55880,09	178,95	0,0028	H-5->L+3 (62%), H-3->L+12 (14%)	H-5->L+6 (4%), H-3->L+9 (4%), HOMO->L+16 (2%)	
94	55985,75	178,62	0,026	H-13->LUMO (39%), H-3->L+11 (43%)	H-7->L+4 (3%), H-2->L+16 (3%)	
95	56109,96	178,22	0,0008	H-12->L+1 (56%), H-1->L+13 (12%)	H-7->L+2 (3%), H-6->L+3 (8%), H-2->L+14 (5%), H-2->L+19 (2%)	
96	56126,90	178,17	0,0204	H-13->LUMO (16%), H-3->L+11 (13%), HOMO->L+16 (14%), HOMO->L+19 (12%), HOMO->L+20 (21%)	H-12->L+1 (2%), H-7->L+4 (2%), H-5->L+3 (2%), H-2->L+16 (2%), HOMO->L+10 (2%)	
97	56199,49	177,94	0,0276	H-13->LUMO (14%), H-3->L+11 (35%), HOMO->L+20 (21%)	H-2->L+16 (2%), HOMO->L+16 (6%), HOMO->L+19 (7%)	
98	56277,72	177,69	0,0005	H-6->L+3 (22%), H-1->L+15 (40%)	H-12->L+1 (8%), H-6->L+4 (3%), H-6->L+6 (2%), H-1->L+13 (6%)	
99	56426,94	177,22	0,0004	H-2->L+14 (35%), H-2->L+19 (12%), H-1->L+13 (17%), H-1->L+15 (16%)	H-2->L+9 (2%), H-2->L+20 (7%)	
100	56599,54	176,68	0,0055	H-12->L+1 (13%), H-2->L+14 (14%), H-1->L+13 (18%), H-1->L+15 (14%), H-1->L+16 (23%)	H-2->L+19 (4%), H-2->L+20 (2%)	

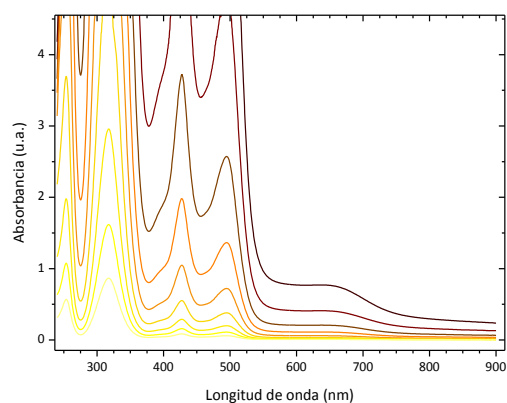
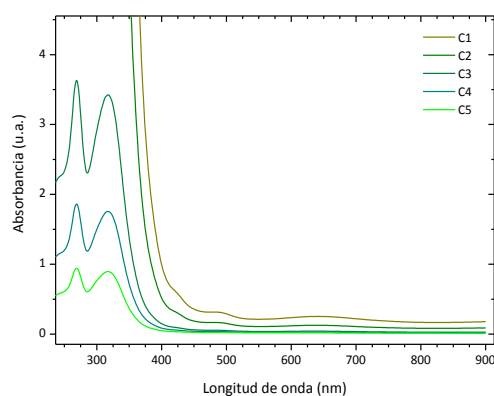
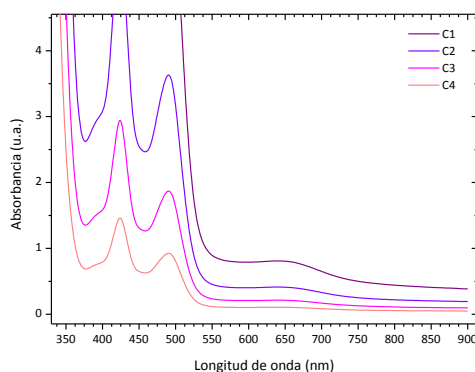
CHCl₃CH₃CNCH₃C(O)CH₃

Figura A.5.2. Espectro UV-visible del [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂] en solución con diferentes solventes.

Tabla A.5.7. Longitud de onda (λ , nm) y fuerza del oscilador de las transiciones monoeléctricas de [Ni(CF₃CH₂OC(S)S)₂] calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+g(d).

TD-B3LYP/6-31+G*						
N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	<i>f</i>	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	
1	11759,64	850,37	0	HOMO->LUMO (63%)	H-5->LUMO (8%)	
2	12482,32	801,13	0	H-1->LUMO (65%)		
3	14311,60	698,73	0	H-2->LUMO (72%)	H-10->LUMO (2%)	
4	19597,79	510,26	0	H-6->LUMO (94%)		
5	24443,61	409,10	0,0167	HOMO->L+1 (93%)		
6	25934,94	385,58	0,0024	H-3->LUMO (64%), H-1->L+1 (33%)		
7	26381,77	379,05	0,0016	H-3->LUMO (33%), H-1->L+1 (65%)		
8	29107,14	343,56	0,0243	H-2->L+1 (91%)	H-4->LUMO (4%)	
9	29409,60	340,03	0	HOMO->L+2 (91%)	H-5->L+2 (3%)	
10	30054,04	332,73	0	H-1->L+2 (95%)	H-5->LUMO (4%)	
11	30984,00	322,75	0	H-5->LUMO (76%), HOMO->LUMO (15%)	H-1->L+2 (5%)	
12	31250,97	319,99	0	H-3->L+1 (90%)		
13	32236,59	310,21	0	H-4->L+1 (96%)		
14	33460,95	298,86	0	H-2->L+2 (93%)	H-8->LUMO (2%)	
15	34505,44	289,81	0,2629	H-7->LUMO (22%), H-4->LUMO (35%), H-3->L+2 (32%)		
16	35663,66	280,40	0,4047	H-7->LUMO (17%), H-4->LUMO (42%), H-3->L+2 (26%)		
17	36019,36	277,63	0,0001	H-4->L+2 (89%)	H-8->L+1 (8%)	
18	38271,27	261,29	0,0042	H-7->LUMO (11%), H-5->L+1 (73%), H-3->L+2 (15%)		
19	38622,13	258,92	0,0002	H-6->L+1 (99%)		
20	38916,52	256,96	0	HOMO->L+3 (93%)	HOMO->L+4 (3%)	
21	39739,21	251,64	0	H-7->L+1 (96%)		
22	41513,64	240,88	0	H-1->L+3 (91%)	H-1->L+4 (4%)	
23	42111,30	237,47	0	H-9->LUMO (95%)		
24	42280,68	236,51	0	H-10->LUMO (81%), HOMO->L+4 (10%)	H-2->LUMO (4%)	
25	42742,03	233,96	0	H-10->LUMO (11%), HOMO->L+4 (83%)		
26	42929,96	232,94	0	H-6->L+2 (88%), H-2->L+3 (10%)		
27	42954,97	232,80	0	H-8->L+1 (88%)	H-7->L+2 (3%), H-4->L+2 (8%)	
28	43325,18	230,81	0	H-6->L+2 (11%), H-2->L+3 (84%)		
29	43337,28	230,75	0	H-5->L+2 (87%)	H-11->LUMO (6%)	
30	43503,43	229,87	0,0008	H-7->L+2 (90%)	H-11->L+1 (5%), H-8->L+1 (3%)	
31	43544,56	229,65	0,2968	H-7->LUMO (37%), H-5->L+1 (19%), H-3->L+2 (15%)	HOMO->L+15 (8%)	
32	44413,23	225,16	0	H-8->LUMO (29%), H-1->L+4 (57%)	H-1->L+6 (2%)	
33	44901,20	222,71	0,0003	H-3->L+3 (84%)	H-9->LUMO (2%), H-3->L+4 (4%), HOMO->L+7 (3%), HOMO->L+12 (2%)	
34	46621,59	214,49	0,0023	H-3->L+4 (19%), HOMO->L+5 (76%)	HOMO->L+10 (2%)	
35	46924,05	213,11	0	H-8->L+2 (96%)		
36	47177,31	211,97	0	H-2->L+4 (93%)	H-2->L+6 (3%)	
37	47287,00	211,47	0	H-8->LUMO (31%), H-1->L+4 (34%)	H-12->LUMO (8%), H-9->L+1 (3%), H-6->L+3 (3%), H-1->L+3 (4%)	
38	47760,45	209,38	0,0022	H-3->L+4 (34%), HOMO->L+5 (11%), HOMO->L+7 (48%)	H-3->L+6 (2%), HOMO->L+10 (2%)	
39	48262,13	207,20	0	H-9->L+1 (86%)		
40	48743,65	205,15	0,0001	H-3->L+4 (36%), HOMO->L+7 (42%)	H-3->L+3 (9%), HOMO->L+5 (9%)	
41	48808,98	204,88	0,1911	H-10->L+1 (82%)	H-4->L+3 (9%)	
42	49071,11	203,79	0,0109	H-4->L+3 (81%)	H-10->L+1 (9%), H-4->L+4 (3%), H-1->L+5 (2%)	
43	49168,70	203,38	0	HOMO->L+6 (91%)	H-3->L+5 (2%), HOMO->L+4 (2%)	
44	49705,87	201,18	0,0029	H-1->L+5 (91%)	H-4->L+3 (3%), H-1->L+10 (4%)	
45	50718,91	197,17	0,0003	H-1->L+7 (89%)	H-1->L+13 (5%)	
46	51573,06	193,90	0,0078	H-2->L+5 (94%)	H-2->L+10 (3%)	
47	51589,19	193,84	0,0561	H-4->L+4 (91%)	H-4->L+3 (3%)	
48	51644,04	193,63	0	H-12->LUMO (12%), H-11->LUMO (60%)	H-5->L+2 (3%), H-3->L+15 (6%), H-1->L+6 (8%)	
49	51722,27	193,34	0,0006	HOMO->L+10 (34%), HOMO->L+12 (50%)	H-3->L+3 (2%), HOMO->L+13 (8%)	
50	51923,91	192,59	0	H-3->L+5 (78%)	H-5->L+3 (6%), H-3->L+7 (3%), H-3->L+10 (2%), HOMO->L+9 (6%)	

TD-B3LYP/6-31+G*						
N°	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	f	Transiciones mayoritarias	Transiciones minoritarias	
51	51962,63	192,45	0,0971	H-9->L+2 (86%)		
52	52091,68	191,97	0	H-1->L+6 (82%)	H-11->LUMO (7%), H-10->L+2 (3%), H-1->L+4 (3%)	
53	52319,13	191,13	0	H-5->L+3 (48%), H-3->L+5 (11%), H-3->L+7 (22%)	H-3->L+12 (3%), HOMO->L+6 (2%), HOMO->L+9 (6%)	
54	52568,35	190,23	0	H-12->LUMO (27%), H-10->L+2 (48%), H-6->L+3 (15%)	H-11->LUMO (3%)	
55	52568,35	190,23	0,008	H-2->L+7 (85%)	H-2->L+13 (4%), HOMO->L+10 (3%)	
56	52827,26	189,30	0,001	H-3->L+6 (10%), HOMO->L+10 (45%), HOMO->L+12 (10%), HOMO->L+13 (20%)	H-2->L+7 (6%), HOMO->L+7 (2%)	
57	53317,65	187,56	0,0002	H-13->L+2 (13%), H-12->L+1 (61%), H-11->L+1 (21%)		
58	53395,08	187,28	0,0197	HOMO->L+8 (95%)		
59	53499,93	186,92	0	H-5->L+3 (26%), H-3->L+7 (21%), HOMO->L+9 (35%)	H-5->L+4 (4%), H-3->L+12 (3%), HOMO->L+14 (2%)	
60	53599,94	186,57	0	H-12->LUMO (14%), H-10->L+2 (34%), H-6->L+3 (34%)	H-6->L+4 (2%), H-1->L+6 (3%)	
61	53762,87	186,00	0,0574	H-1->L+10 (13%), H-1->L+12 (21%), HOMO->L+15 (51%)	H-1->L+13 (4%)	
62	53807,23	185,85	0	H-2->L+6 (86%)	H-2->L+4 (3%), HOMO->L+9 (6%)	
63	53960,48	185,32	0	H-3->L+7 (42%), HOMO->L+9 (38%)	H-5->L+3 (3%), H-2->L+6 (6%)	
64	53987,90	185,23	0,0582	H-1->L+10 (16%), H-1->L+12 (36%), HOMO->L+15 (31%)	H-1->L+13 (7%)	
65	54425,06	183,74	0,0083	H-12->L+1 (17%), H-11->L+1 (46%), H-1->L+15 (27%)	H-7->L+2 (4%)	
66	54586,37	183,20	0	HOMO->L+11 (92%)	H-3->L+8 (3%)	
67	54632,34	183,04	0,0006	H-3->L+6 (82%)	HOMO->L+7 (2%), HOMO->L+10 (4%), HOMO->L+12 (2%), HOMO->L+13 (4%)	
68	54696,06	182,83	0	H-13->L+1 (55%), H-12->L+2 (28%)	H-11->L+2 (6%), H-3->L+7 (2%)	
69	55281,62	180,89	0	H-12->LUMO (21%), H-6->L+3 (34%), H-1->L+9 (20%)	H-11->LUMO (4%), H-8->LUMO (3%)	
70	55357,44	180,64	0	H-4->L+5 (94%)		
71	55371,96	180,60	0,0163	H-13->LUMO (90%)	H-7->L+3 (2%), H-2->L+15 (3%)	
72	55379,22	180,57	0	H-11->L+1 (13%), H-1->L+8 (14%), H-1->L+15 (21%), HOMO->L+12 (10%), HOMO->L+13 (24%)	H-12->L+1 (3%), HOMO->L+10 (3%), HOMO->L+17 (4%)	
73	55577,63	179,93	0,0376	H-2->L+12 (11%), H-1->L+8 (11%), H-1->L+15 (10%), HOMO->L+12 (14%), HOMO->L+13 (28%)	H-11->L+1 (6%), H-2->L+10 (3%), H-2->L+13 (3%), HOMO->L+10 (5%), HOMO->L+17 (4%)	
74	55684,90	179,58	0,0027	H-1->L+10 (57%), H-1->L+13 (23%)	H-1->L+5 (3%), H-1->L+7 (5%), H-1->L+12 (8%)	
75	55994,62	178,59	0,0043	H-2->L+10 (17%), H-2->L+12 (33%), H-1->L+8 (36%)	H-2->L+13 (6%), HOMO->L+13 (2%)	
76	56481,78	177,05	0	HOMO->L+14 (81%)	H-5->L+4 (7%), H-3->L+13 (3%), HOMO->L+9 (3%), HOMO->L+21 (3%)	
77	56506,79	176,97	0,0064	H-2->L+10 (10%), H-1->L+8 (36%), H-1->L+15 (31%)	H-11->L+1 (6%), H-2->L+12 (8%)	
78	56601,96	176,67	0,0059	H-7->L+3 (12%), H-2->L+15 (76%)	H-2->L+8 (4%)	
79	56722,95	176,30	0	H-4->L+7 (46%), H-1->L+9 (33%)	H-12->LUMO (2%), H-8->L+3 (4%), H-1->L+14 (2%)	
80	56760,05	176,18	0	H-5->L+4 (66%)	H-5->L+3 (9%), H-3->L+12 (9%), HOMO->L+14 (4%)	
81	56837,48	175,94	0	H-4->L+7 (39%), H-1->L+9 (35%)	H-6->L+3 (5%), H-6->L+4 (5%), H-1->L+14 (2%)	
82	57187,52	174,86	0	H-3->L+12 (10%), HOMO->L+16 (70%)	H-5->L+4 (2%), H-3->L+10 (8%), H-3->L+13 (2%)	
83	57369,81	174,31	0	H-1->L+11 (98%)		
84	57513,37	173,87	0	H-3->L+10 (56%), HOMO->L+16 (17%)	H-5->L+4 (5%), H-3->L+5 (2%), H-3->L+12 (7%), HOMO->L+14 (3%)	
85	57587,58	173,65	0,0008	H-2->L+10 (54%), H-2->L+12 (10%), H-2->L+13 (23%)	H-2->L+5 (2%), H-2->L+7 (4%)	
86	57681,94	173,36	0,1027	H-7->L+3 (30%), H-4->L+6 (62%)		
87	57959,40	172,53	0,0969	H-7->L+3 (40%), H-4->L+6 (31%), H-2->L+8 (12%)	H-13->LUMO (3%), H-7->L+4 (4%), H-2->L+15 (4%)	
88	58057,80	172,24	0,0112	H-3->L+9 (32%), HOMO->L+17 (54%)	H-3->L+14 (2%), HOMO->L+12 (4%)	
89	58071,51	172,20	0,1312	H-2->L+8 (80%)	H-7->L+3 (6%), H-2->L+15 (7%)	
90	58140,07	172,00	0	H-2->L+9 (88%)	H-2->L+14 (4%)	
91	58354,62	171,37	0	H-8->L+3 (57%), H-3->L+8 (12%)	H-8->L+4 (5%), H-6->L+4 (3%), H-4->L+7 (6%), H-4->L+10 (2%), H-4->L+12 (6%)	
92	58361,88	171,34	0,0001	H-1->L+12 (27%), H-1->L+13 (54%)	H-1->L+10 (8%), H-1->L+17 (7%)	
93	58466,73	171,04	0	H-11->L+2 (29%), H-3->L+12 (25%), H-3->L+13 (18%)	H-12->L+2 (3%), H-5->L+4 (6%), H-3->L+10 (7%), HOMO->L+16 (4%)	
94	58511,90	170,91	0	H-6->L+4 (73%)	H-12->LUMO (2%), H-3->L+8 (2%), H-2->L+11 (5%), H-1->L+16 (6%)	
95	58590,13	170,68	0	H-11->L+2 (55%), H-3->L+10 (11%)	H-12->L+2 (7%), H-5->L+4 (2%), H-3->L+12 (9%), H-3->L+13 (8%), HOMO->L+16 (2%)	
96	58806,29	170,05	0	H-8->L+3 (14%), H-3->L+8 (74%)	H-2->L+11 (3%), HOMO->L+11 (2%)	
97	59174,08	168,99	0,0017	H-3->L+9 (59%), HOMO->L+17 (34%)		
98	59373,30	168,43	0	H-2->L+11 (72%), H-1->L+16 (18%)	H-3->L+8 (3%), H-1->L+14 (2%)	
99	59412,82	168,31	0	H-1->L+14 (83%)	H-2->L+11 (7%), H-1->L+9 (3%), H-1->L+21 (3%)	
100	59609,62	167,76	0,1525	H-7->L+4 (90%)	H-7->L+3 (4%)	

Capítulo 6: [Ni(ROC(S)S)₂ (N-donor)_x]

Tabla A.6.1. Datos cristalográficos para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ Ni O ₂ S ₄		
Peso	487,34 Da		
Densidad (calculado)	1,447 g cm ⁻³		
F(000)	4064		
Temperatura	100(1) K		
Tamaño del cristal	0,28 x 0,25 x 0,18 mm		
Color del cristal	verde		
Descripción del cristal	bloque		
Longitud de onda	0,71073 Å		
Sistema cristalino	ortorrómbica		
Grupo espacial	<i>Fddd</i>		
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 14,532(3) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	<i>b</i> = 21,130(4) Å	$\beta = 90^\circ$	
	<i>c</i> = 29,148(4) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	8950(3) Å ³		
Z	16		
Rango θ [°] para la colección de datos	1,84° to 26,35°		
Completeness a $\theta = 26,35^\circ$	98,4 %		
Rango de los índices de Miller	-17<= <i>h</i> <=17, -25<= <i>k</i> <=26, -29<= <i>l</i> <=36		
Coefficiente de absorción	1,256 mm ⁻¹		
Corrección de absorción	Semi-empírica de los equivalentes		
Transmisión máxima y mínima	0,75 / 0,64		
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa		
Total de reflexiones colectadas	14345		
reflecciones independientes	2256 [<i>R</i> (int) = 0,0231]		
Datos / restricciones / parámetros	2119 / 0 / 123		
Bondad del ajuste en F ²	1,056		
Índices final de R [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0205, <i>wR</i> 2 = 0,0550		
Índices de R (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0,0225, <i>wR</i> 2 = 0,0562		
Picos máximo y mínimo en mapa	0,431 and -0,202 eÅ ⁻³		
Fourier diferencia final (e. Å ⁻³)			

Tabla A.6.2. Coordenadas atómicas (x 10⁴) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotropico (Å²x10³), U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado, para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1250	1250	4472(1)	14(1)
S(1)	2397(1)	415(1)	4568(1)	17(1)
S(2)	2339(1)	1624(1)	5063(1)	18(1)
N(1)	495(1)	784(1)	3965(1)	17(1)
O(1)	3661(1)	751(1)	5140(1)	21(1)
C(1)	2864(1)	928(1)	4950(1)	16(1)
C(2)	4119(1)	1180(1)	5452(1)	24(1)
C(3)	5076(1)	920(1)	5538(1)	29(1)
C(4)	5079(1)	277(1)	5773(1)	39(1)
C(5)	101(1)	1108(1)	3621(1)	24(1)
C(6)	-387(1)	821(1)	3271(1)	29(1)
C(7)	-478(1)	168(1)	3271(1)	28(1)
C(8)	-83(1)	-170(1)	3626(1)	25(1)
C(9)	392(1)	151(1)	3966(1)	19(1)

Tabla A.6.3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

Ni(1)-N(1)A	2,0885(12)	N(1)-Ni(1)-S(2)	169,03(3)
Ni(1)-N(1)	2,0885(12)	S(1)A-Ni(1)-S(2)	97,279(16)
Ni(1)-S(1)A	2,4438(5)	S(1)-Ni(1)-S(2)	73,384(15)
Ni(1)-S(1)	2,4438(5)	N(1)A-Ni(1)-S(2)A	169,03(3)
Ni(1)-S(2)	2,4679(4)	N(1)-Ni(1)-S(2)A	90,37(3)
Ni(1)-S(2)A	2,4680(4)	S(1)A-Ni(1)-S(2)A	73,384(15)
S(1)-C(1)	1,6964(14)	S(1)-Ni(1)-S(2)A	97,278(16)
S(2)-C(1)	1,6880(15)	S(2)-Ni(1)-S(2)A	91,56(2)
N(1)-C(5)	1,3415(18)	C(1)-S(1)-Ni(1)	83,44(5)
N(1)-C(9)	1,3452(19)	C(1)-S(2)-Ni(1)	82,84(5)
O(1)-C(1)	1,3367(17)	C(5)-N(1)-C(9)	117,51(12)
O(1)-C(2)	1,4485(18)	C(5)-N(1)-Ni(1)	120,84(10)
C(2)-C(3)	1,516(2)	C(9)-N(1)-Ni(1)	121,64(9)
C(3)-C(4)	1,522(2)	C(1)-O(1)-C(2)	118,91(11)
C(5)-C(6)	1,383(2)	O(1)-C(1)-S(2)	123,69(11)
C(6)-C(7)	1,386(2)	O(1)-C(1)-S(1)	116,03(10)
C(7)-C(8)	1,382(2)	S(2)-C(1)-S(1)	120,26(8)
C(8)-C(9)	1,386(2)	O(1)-C(2)-C(3)	107,37(13)
N(1)A-Ni(1)-N(1)	89,78(6)	C(2)-C(3)-C(4)	113,54(14)
N(1)A-Ni(1)-S(1)A	95,66(3)	N(1)-C(5)-C(6)	123,07(15)
N(1)-Ni(1)-S(1)A	93,62(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119,07(15)
N(1)A-Ni(1)-S(1)	93,62(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118,35(14)
N(1)-Ni(1)-S(1)	95,66(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119,27(15)
S(1)A-Ni(1)-S(1)	166,89(2)	N(1)-C(9)-C(8)	122,71(14)
N(1)A-Ni(1)-S(2)	90,37(3)		

Tabla A. 6.4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico (Å²x 10³), El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma de: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	13(1)	16(1)	13(1)	0	0	0(1)
S(1)	17(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
S(2)	17(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	2(1)
N(1)	15(1)	20(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(1)	16(1)	22(1)	25(1)	4(1)	-5(1)	0(1)
C(1)	15(1)	20(1)	15(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	20(1)	26(1)	25(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C(3)	18(1)	37(1)	33(1)	4(1)	-4(1)	-3(1)
C(4)	27(1)	46(1)	43(1)	13(1)	-8(1)	6(1)
C(5)	25(1)	26(1)	20(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
C(6)	26(1)	43(1)	18(1)	0(1)	-5(1)	2(1)
C(7)	19(1)	44(1)	22(1)	-14(1)	0(1)	-4(1)
C(8)	20(1)	25(1)	31(1)	-10(1)	3(1)	-3(1)
C(9)	14(1)	22(1)	22(1)	0(1)	2(1)	0(1)

Tabla A.6.5. Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento i ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el *cis*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3773	1209	5744	28
H(2B)	4158	1609	5317	28
H(3A)	5422	1224	5730	35
H(3B)	5402	884	5241	35
H(4A)	4793	315	6076	58
H(4B)	5714	129	5807	58
H(4C)	4731	-25	5587	58
H(5)	160	1556	3618	28
H(6)	-657	1068	3034	35
H(7)	-804	-42	3033	34
H(8)	-138	-618	3637	30
H(9)	657	-85	4210	23

Tabla A.6.6. Datos cristalográficos para el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ Ni O ₂ S ₄	
Peso	487,34 Da	
Densidad (calculado)	1,517 g cm ⁻³	
F(000)	1016	
Temperatura	100(1) K	
Tamaño del cristal	0,13 x 0,11 x 0,01 mm	
Color del cristal	verde	
Descripción del cristal	bloque aplanado	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	ortorrómbica	
Grupo espacial	<i>Pna</i> 2 ₁	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16,9839(10)$ Å $b = 6,0656(4)$ Å $c = 20,7121(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2133,7(2) Å ³	
Z	4	
Rango θ [°] para la colección de datos	1,97° a 26,38°	
Completeness a $\theta = 26,38^\circ$	98,9 %	
Rango de los índices de Miller	-20 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 7, -25 ≤ l ≤ 25	
Coefficiente de absorción	1,317 mm ⁻¹	
Corrección de absorción	Semi-empírica de los equivalentes	
Transmisión máxima y mínima	0,75 / 0,43	
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos en F ² con matriz completa	
Total de reflexiones colectadas	13840	
reflecciones independientes	4292 [$R(\text{int}) = 0,0483$]	
Datos / restricciones / parámetros	4046 / 1 / 110	
Bondad del ajuste en F ²	1,143	
Índices final de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0818$, $wR2 = 0,1990$	
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0,0855$, $wR2 = 0,2012$	
Picos máximo y mínimo en mapa	2,643 and -1,544 eÅ ⁻³	
Fourier diferencia final (e. Å ⁻³)		

Tabla A.6.7. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado para el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1170(1)	4935(2)	1150(1)	4(1)	C(11)	-183(5)	3044(16)	398(4)	5(2)
S(1)	1444(1)	8328(4)	554(1)	7(1)	C(12)	-933(6)	2911(17)	121(5)	13(2)
S(2)	1779(1)	3802(4)	121(1)	7(1)	C(13)	-1450(6)	4733(16)	190(4)	13(2)
S(3)	536(1)	5974(4)	2191(1)	6(1)	C(14)	-1205(5)	6587(16)	522(4)	10(2)
S(4)	916(1)	1536(4)	1729(1)	5(1)	C(15)	-432(5)	6620(15)	780(4)	4(2)
O(1)	2047(4)	7436(12)	-564(3)	10(1)	C(21)	1790(5)	6562(15)	-14(4)	6(2)
O(2)	322(3)	2234(10)	2844(3)	6(1)	C(22)	2425(7)	6080(19)	-1047(5)	20(2)
N(1)	2288(4)	5107(12)	1578(3)	5(1)	C(23)	2564(6)	7420(19)	-1636(5)	22(2)
N(2)	53(4)	4833(12)	719(4)	5(1)	C(24)	2954(7)	9638(19)	-1499(6)	25(2)
C(1)	2793(6)	3457(16)	1527(4)	11(2)	C(31)	567(5)	3193(15)	2307(4)	5(2)
C(2)	3549(6)	3500(16)	1778(4)	11(2)	C(32)	-71(5)	3492(16)	3349(4)	9(2)
C(3)	3801(6)	5394(15)	2104(4)	8(2)	C(33)	-88(6)	2055(17)	3953(5)	12(2)
C(4)	3270(5)	7074(16)	2169(5)	12(2)	C(34)	-500(7)	-212(19)	3829(5)	22(2)
C(5)	2538(5)	6892(16)	1905(4)	7(2)					

Tabla A.6.8. Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento i ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2628	2166	1305	13
H(2)	3890	2268	1730	13
H(3)	4320	5508	2272	10
H(4)	3412	8370	2399	14
H(5)	2185	8093	1955	8
H(11)	166	1829	357	6
H(12)	-1091	1630	-109	16
H(13)	-1964	4678	9	15
H(14)	-1546	7813	577	12
H(15)	-249	7898	998	5
H(22A)	2086	4802	-1153	24
H(22B)	2933	5516	-879	24
H(23A)	2054	7680	-1855	26
H(23B)	2903	6571	-1936	26
H(24A)	2583	10593	-1268	37
H(24B)	3104	10336	-1907	37
H(24C)	3424	9410	-1233	37
H(32A)	-614	3870	3215	11
H(32B)	219	4877	3436	11
H(33A)	-370	2846	4301	15
H(33B)	458	1792	4101	15
H(34A)	-1047	39	3697	33
H(34B)	-491	-1090	4226	33
H(34C)	-221	-1005	3486	33

Tabla A.6.9. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el *trans*-[Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂]

Ni(1)-N(1)	2,097(7)	S(1)-Ni(1)-S(2)	73,62(8)
Ni(1)-N(2)	2,098(7)	N(1)-Ni(1)-S(3)	90,8(2)
Ni(1)-S(4)	2,423(3)	N(2)-Ni(1)-S(3)	89,2(2)
Ni(1)-S(1)	2,446(3)	S(4)-Ni(1)-S(3)	73,17(8)
Ni(1)-S(2)	2,467(2)	S(1)-Ni(1)-S(3)	107,86(8)
Ni(1)-S(3)	2,491(2)	S(2)-Ni(1)-S(3)	178,34(9)
S(1)-C(21)	1,695(9)	C(21)-S(1)-Ni(1)	83,4(3)
S(2)-C(21)	1,698(9)	C(21)-S(2)-Ni(1)	82,6(3)
S(3)-C(31)	1,705(9)	C(31)-S(3)-Ni(1)	81,9(3)
S(4)-C(31)	1,672(9)	C(31)-S(4)-Ni(1)	84,6(3)
O(1)-C(21)	1,331(11)	C(21)-O(1)-C(22)	120,8(8)
O(1)-C(22)	1,446(12)	C(31)-O(2)-C(32)	121,2(7)
O(2)-C(31)	1,321(10)	C(1)-N(1)-C(5)	116,4(8)
O(2)-C(32)	1,458(11)	C(1)-N(1)-Ni(1)	121,0(6)
N(1)-C(1)	1,322(12)	C(5)-N(1)-Ni(1)	122,6(6)
N(1)-C(5)	1,346(12)	C(11)-N(2)-C(15)	120,6(8)
N(2)-C(11)	1,334(12)	C(11)-N(2)-Ni(1)	120,6(6)
N(2)-C(15)	1,368(11)	C(15)-N(2)-Ni(1)	118,8(6)
C(1)-C(2)	1,386(13)	N(1)-C(1)-C(2)	123,8(9)
C(2)-C(3)	1,400(13)	C(1)-C(2)-C(3)	118,7(9)
C(3)-C(4)	1,367(13)	C(4)-C(3)-C(2)	117,2(9)
C(4)-C(5)	1,363(13)	C(5)-C(4)-C(3)	120,1(9)
C(11)-C(12)	1,399(12)	N(1)-C(5)-C(4)	123,7(9)
C(12)-C(13)	1,419(14)	N(2)-C(11)-C(12)	121,7(9)
C(13)-C(14)	1,383(14)	C(11)-C(12)-C(13)	118,5(9)
C(14)-C(15)	1,416(12)	C(14)-C(13)-C(12)	119,8(9)
C(22)-C(23)	1,485(16)	C(13)-C(14)-C(15)	118,6(9)
C(23)-C(24)	1,526(16)	N(2)-C(15)-C(14)	120,8(8)
C(32)-C(33)	1,525(13)	O(1)-C(21)-S(1)	117,1(7)
C(33)-C(34)	1,564(14)	O(1)-C(21)-S(2)	122,5(7)
N(1)-Ni(1)-N(2)	178,8(3)	S(1)-C(21)-S(2)	120,4(5)
N(1)-Ni(1)-S(4)	89,8(2)	O(1)-C(22)-C(23)	109,1(9)
N(2)-Ni(1)-S(4)	91,4(2)	C(22)-C(23)-C(24)	113,5(10)
N(1)-Ni(1)-S(1)	90,0(2)	O(2)-C(31)-S(4)	116,7(7)
N(2)-Ni(1)-S(1)	88,9(2)	O(2)-C(31)-S(3)	123,0(7)
S(4)-Ni(1)-S(1)	178,94(10)	S(4)-C(31)-S(3)	120,3(5)
N(1)-Ni(1)-S(2)	90,0(2)	O(2)-C(32)-C(33)	107,4(7)
N(2)-Ni(1)-S(2)	90,1(2)	C(32)-C(33)-C(34)	112,1(8)
S(4)-Ni(1)-S(2)	105,36(9)		

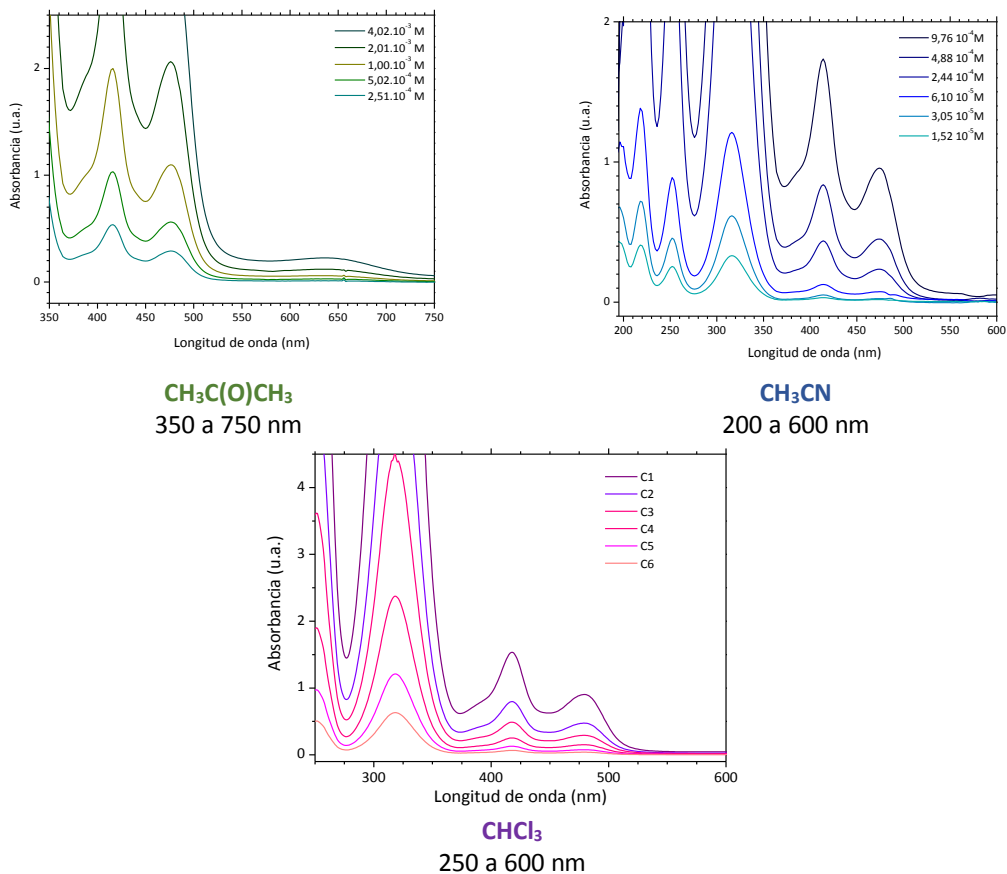


Figura A.6.1. Espectro UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂(Py)₂] en solución con diferentes solventes.

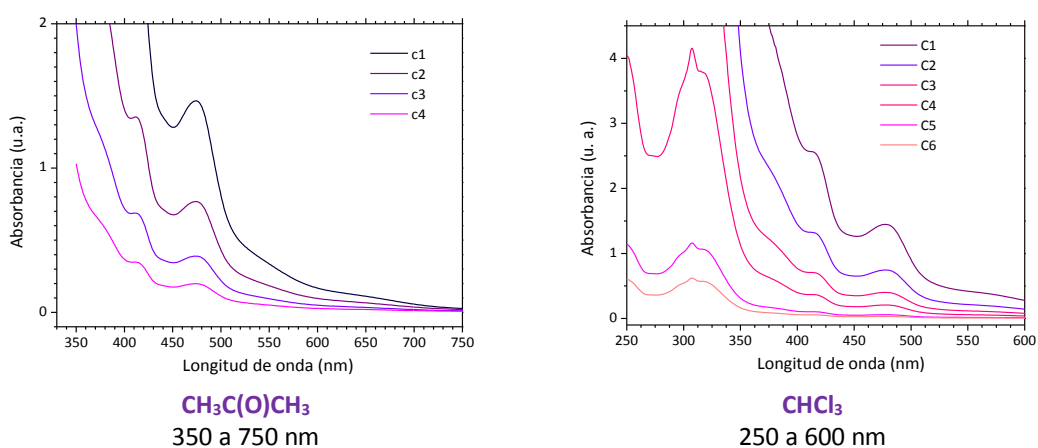


Figura A.6.2. Espectro UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂bipy] en solución con diferentes solventes.

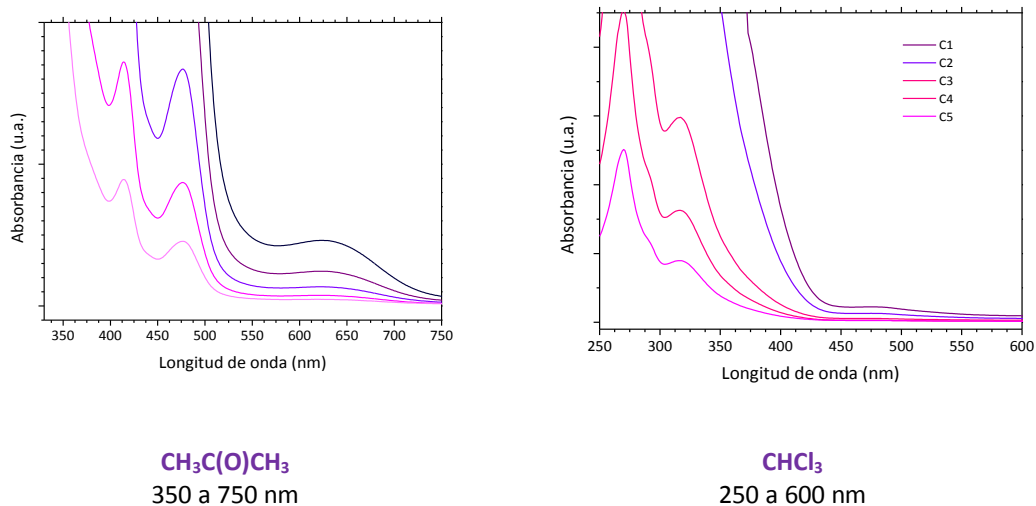


Figura A.6.3. Espectro UV-visible del [Ni(CH₃(CH₂)₂OC(S)S)₂phen] en solución con diferentes solventes.