



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

*Síntesis de tionitritos. Estudios de las
estructuras electrónica y molecular para una
familia de compuestos elusivos.*

Tesista: Lic. Antonela Cánneva

Director: Prof. Dr. Dr. Carlos O. Della Védova

Codirector: Prof. Dr. Mauricio F. Erben

La Plata

2016



Fotografía: Dra. Lupano

**El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Química Inorgánica
CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof.
Dr. Dr. Carlos O. Della Védova y la codirección del Prof. Dr. Mauricio
F. Erben, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las
autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la
Facultad de Ciencias Exactas.**

**“Soy lo que me enseñó mi padre,
el que no quiere a su Patria no quiere a su madre”**

A mis viejos, por lo enseñado.

A Fiore, mi Norte.

Domingo 32 de Otoño, “El Viaje”

¿Sera cuestión entonces de tener el alma liviana y limpia?

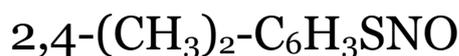
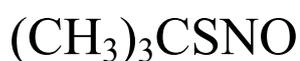
Prontos, nuestros puntapiés de niños traicionados, nuestra mejores ropas y nuestras peores blasfemias, enterados a nuestros huesos y a nuestras nostalgias.

Intactos nuestros sueños de alas, alguna ventana abierta...

**Y estas ganas tremendas, de estar bien pero bien vivo, para la hora
en la que nos toque comenzar el viaje...**

Si he de morir
que me muera de tanto vivir,
con la furia de la tempestad
incendiándome el alma
al partir.
Si he de partir
que me parta la vida
un amor
y transforme mis huesos en flor
en algún carnaval.
Y todo lo que fui
lo dejo en el adiós,
viviendo en el lugar
de lo que soy.
Y lo que quise ser
detrás de este telón
apenas fue
una efímera ilusión
Ya se encienden las luces del final.
Agradezco porque llegué hasta acá.

Compuestos estudiados en el presente trabajo



En negrita y subrayado: **Compuestos nuevos**

AGRADECIMIENTOS

“Las palabras nunca alcanzan cuando lo que hay para decir desborda el alma”

En el momento que me pongo a pensar en todas las personas e instituciones que colaboraron de alguna manera en la realización de mi tesis doctoral, tengo esa sensación de falta de palabras. La gratitud que siento es enorme.

En primer lugar quisiera agradecerles a Carlos y a Mauricio, es decir, a el Prof. Dr. Della Védova y a el Prof. Dr. Erben por ser los directores de este trabajo. Gracias por haberme acompañado estos años, por la confianza y el empuje permanente. A mi director le quiero agradecer por ser una de las personas más positivas que conozco. Su visión sobre mi trabajo me ayudo a ser optimista en los momentos críticos; gracias también por brindarme la posibilidad de formarme continuamente incluso en áreas de la química no vinculadas directamente a mi campo de trabajo y por compartir las tareas docentes. Gracias por las charlas y por considerarme siempre. A Mauricio quisiera agradecerle tantas cosas! Todos los conocimientos compartidos, la paciencia, la dedicación, los consejos. Por ser un referente como científico y como persona, gracias por permitirme aprender tanto.

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 Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) por financiar los 6 meses de estadía en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universität Bielefeld (Alemania), entre los días 1 de junio y 30 de noviembre de 2011.

Al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron por los subsidios para la realización de medidas y el otorgamiento de ayudas para viajes y estadías durante las medidas

Quiero agradecer al Prof. Dr. Norbert Mitzel por aceptarme en su grupo de trabajo, y hacerme sentir una becaria más. Por poner a mi disposición todo el equipamiento, recursos y facilidades para el desarrollo exitoso de mi estadía en Bielefeld. Por invertir su tiempo en compartir horas de trabajo en el laboratorio conmigo. Por hacer posible mi participación en el 14th European symposium on gas phase electron diffraction en la ciudad de Moscú.

Las horas de trabajo en Bielefeld las pude aprovechar mejor gracias a la ayuda de becarios y técnicos. En particular quiero agradecer a Yury Vishnevskiy y Christian Reuter por la ayuda en las medidas de GED y el posterior análisis computacional. A Bene, por la compañía diaria en el laboratorio, las charlas de música cerveza mediante y por compartir momentos únicos como recitales e idas a la cancha en Alemania.

A la Dra. Rosana Romano por las medidas de matrices y de espectroscopia Raman. Por su profesionalismo y rigurosidad en la forma de trabajo. Por permitirme estar presente durante sus medidas en el sincrotrón, siendo esa mi primera estadía en el LNLS.

A la Dra. Sonia Ulic por prestarme más de una vez material de laboratorio. Por seguir haciéndolo después de que rompa la celda de IR. Le agradezco también que haya aceptado formar parte de la mesa examinadora.

A mis compañeros de trabajo del CEQUINOR. A la gente “del otro lado”, en especial a Yanina Bava y a Yanina Berrueta por compartir mi primera estadía en el LNLS, por la ayuda y los conocimientos transmitidos. A los chicos “del doce” por permitirme usar su material de vidrio y por los “préstamos” de nitrógeno líquido.

Compartir diariamente durante años la oficina y el laboratorio con gente como Marianita, Noe, Zuly, Vani y Lucas hizo del trabajo algo mucho más placentero. En todos ellos encontré personas dispuestas a escucharme y ayudarme a solucionar tanto cuestiones académicas como de las otras. Gracias por la compañía, por las charlas de trabajo y de la vida, por los mates, las

anécdotas, congresos y tantos momentos compartidos. Por mostrarse siempre interesados en mis cosas. Se los va a extrañar!

A todo el personal técnico y administrativo de CEQUINOR, a las secretarías Adriana, Cristina, Celeste y Eugenia por ayudarme con trámites y burocracia que tan poco me agradan. A Fernando de la Cruz por su colaboración en las medidas de espectroscopia Raman. A todos los investigadores y becarios de CEQUINOR por las charlas y momentos aunque sea breves compartidos.

A mis amigas de Tandil, las chicas, gracias por estar siempre, por compartir las satisfacciones laborales y por festejar mis logros como propios pese a muchas veces no entender bien que era lo que se festejaba. A Luli y Toto por los años de convivencia, por hacer que el arte este siempre cerca. A Cami por acompañarme. A Lulan, por abrirme las puertas de su casa cada vez que tenía algún curso o congreso en Capital. Y a Rodri! Porque con el no hay situación ni momento malo incapaz de volverse tragicómico.

A toda la gente hermosa que me crucé durante todos estos años en la Facultad y que en estos momentos hacen que sea tan difícil pensarme en otro lugar de trabajo. Gracias al grupito de “compas de CIBEX” que pese al paso del tiempo sigue acompañandome. Agradezco en especial a mi amigo Hernán por estar siempre y a mi amiga Florcita por el encuentro.

A toda la familia de Pompeya, en especial al Consejo de Grupo por hacerme volver a participar después de tanto tiempo en este gran juego que conocemos como movimiento Scout. Gracias por obligarme a desconectar del trabajo (la mayoría de) los fines de semana. Agradezco en particular a Toni, Pini y Niño por los momentos juntos más allá de los sábados de actividad.

Gracias a Cristina, Verita, Javi, Mauro, Noe y Pato por ser parte de actividades extralaborales que me llenan de energía, lo cual influye directamente en mi rendimiento en el trabajo.

A toda la familia que siempre se preocupan e interesa por mi trabajo. A los abuelos, por el orgullo recíproco... porque realmente creo que las personas

somos instantes y estamos hechas de historias, y en mis mejores instantes e historias están ellos presentes. A la tía Su y los primos, por el reencuentro. A mi “Primo” Emi, por ser una de mis personas favoritas. A los que no son de la familia pero son familia igual (o más), en especial a los D’Alfonso-Pifano y a Marina.

A Fiore, mi hermana, mi referente de toda la vida. Por estar siempre, por contagiarme su energía e iluminarme con la luz que irradia. Gracias por volverme siempre al eje, por achicar cualquier miedo. Por darme junto con Sebas (otra de mis personas favoritas) un motivo para que todos los días sonría...Facu. Eternamente agradecida por eso. Gracias por triplicar los motivos con la (cada vez más próxima) llegada de los mellis.

Y como siempre se deja lo mejor para el final, agradezco profunda y sinceramente a mis viejos, Gustavo y Liliana. Por lo enseñado, por hacerme lo que soy. Por dejarme elegir, por respetarme y acompañarme siempre, muchas veces sin compartir mis elecciones. Gracias por el interés (en algunas oportunidades mayor al mío) en mi trabajo, por esforzarse en compartir y entender un campo tan alejado del suyo. Agradezco a mamá por las portadas de los capítulos, por el empeño en entender de que se trataba cada uno de ellos y cristalizar eso en una imagen y agradezco a papá por incluir a los “tío nitritos” y a la química en general en casi todos los almuerzos familiares.

Índice

1. Presentación.....	1
1.1 <i>Introducción.....</i>	3
1.2 <i>Referencias.....</i>	8
2. Técnicas Experimentales y Computacionales	11
2.1 <i>Procedimientos generales.....</i>	13
2.2 <i>Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR).....</i>	16
2.3 <i>Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas. 17</i>	
2.4 <i>Espectroscopia Raman</i>	20
2.5 <i>Espectroscopia UV-Visible.....</i>	21
2.6 <i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C</i>	21
2.7 <i>Difracción de electrones en fase gaseosa.....</i>	22
2.8 <i>Difracción de rayos X a bajas temperaturas.....</i>	24
2.9 <i>Química computacional.....</i>	25
2.9.1. <i>Determinación de la población teórica relativa de los diferentes conformeros</i>	28
2.9.2. <i>Cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y en su formalismo dependiente del tiempo (TD-DFT)</i>	28
2.10 <i>Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CGMS)</i>	29
2.11 <i>Síntesis NOCl.....</i>	30
2.12 <i>Referencias.....</i>	31
3. S-nitrosioles alquílicos RSNO, R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂	33
3.1 <i>Introducción.....</i>	35
3.2 <i>Síntesis</i>	37
Tionitrito de metilo (CH₃SNO).....	39
3.3 <i>Estudio conformacional.....</i>	39
3.4 <i>Espectroscopia infrarroja.....</i>	40
Tionitritos de etilo y 2,2,2-trifluoroetilo (CH₃CH₂SNO y CF₃CH₂SNO)	44

3.5 <i>Análisis Conformacional</i>	44
3.6 <i>Estructura molecular</i>	48
3.7 <i>Análisis Vibracional</i>	51
Tionitrato de etilo, CH₃CH₂SNO	52
Tionitrato de 2,2,2, trifluoroetilo CF₃CH₂SNO	56
3.8 <i>Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹⁹F</i>	63
Tionitrato de isopropilo (CH₃)₂CHSNO	66
3.9 <i>Análisis conformacional</i>	66
3.10 <i>Análisis vibracional</i>	69
3.11 <i>UV-visible</i>	72
3.12 <i>Conclusiones</i>	73
3.13 <i>Referencias</i>	75
4. ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO	76
4.1 <i>Introducción</i>	79
4.2 <i>Síntesis</i>	80
4.3 <i>Cálculos teóricos</i>	82
4.4 <i>Difracción de electrones en fase gaseosa</i>	84
4.5 <i>Espectroscopía IR fase gaseosa y matrices</i>	89
4.6 <i>Espectroscopía Raman</i>	94
4.7 <i>Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y HMBC</i> .97	
4.8 <i>UV-Visible</i>	100
4.9 <i>Conclusiones</i>	101
4.10 <i>Referencias</i>	102
5. S-nitrosotioles α-Carbonílicos RC(O)SNO (R= -CH₃, -CF₂Cl, -CF₃)	103
5.1 <i>Introducción</i>	105
5.2 <i>Estudio conformacional</i>	106
5.2.1. Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SY	106
5.3 <i>Síntesis de CF₂ClC(O)SH y CF₃C(O)SH</i>	107
5.4 <i>Síntesis de los derivados tionitritos</i>	111
5.5 <i>Estudio teórico químico-cuántico</i>	112
5.6 <i>Estudio teórico conformacional</i>	112

5.7 Estudio vibracional.....	123
5.8 UV-Visible.....	134
5.9 Espectrometría CG-MS	137
5.10 Conclusiones.....	139 138
5.11 Referencias.....	139
6. S-nitrosotioles aromáticos 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados.....	141
6.1 Introducción.....	143
6.2 Síntesis	145
6.3 Cálculos teóricos.	146
6.3.1. Estudio de las medidas del efecto de solvente en la región UV-Vis de 2MBSNO.....	147
6.4 Estudio conformacional mediante espectroscopía UV-Visible	151
6.5 Espectroscopía IR.....	157
Derivados disulfuros simétricos.....	159
6.6 Descomposición de S-nitrosotioles: obtención de disulfuros simétricos	159
6.7 Difracción de Rayos X.....	165
6.8 Espectroscopía Raman	166 167
6.9 Conclusiones.....	168
6.10 Referencias.....	168
7. Bis S-nitrosotioles ONS–R–SNO	171
7.1 Introducción.....	173
7.2 Síntesis	173
7.3 Estudio Teórico Conformacional	174
7.4 Espectroscopía UV-Visible.....	177
7.5 Propiedades vibracionales	180
7.6 Caracterización de los productos de reacción.....	191
7.7 Conclusiones.....	198
7.8 Referencias.....	199

8. Técnicas experimentales asociadas a la radiación sincrotrón y las líneas de luz 201

8.1 <i>Introducción</i>	203
8.2 <i>Ionización y excitación electrónica</i>	203
8.3 <i>Espectroscopía Fotoelectrónica</i>	204
8.4 <i>Destino de la especie excitada</i>	207
8.5 <i>Fotofragmentación</i>	210 209
8.6 <i>Radiación Sincrotrón</i>	211 210
8.7 <i>Instrumentación empleada para producir y procesar la radiación sincrotrón</i>	213 212
8.7.1. <i>Anillo de almacenamiento</i>	213 212
8.7.2. <i>Línea de luz</i>	214 213
8.8 <i>Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS)</i>	215 214
8.9 <i>Línea de luz TGM (Toroidal Grating Monochromator)</i>	217 216
8.10 <i>Rendimiento Total de Iones (TIY)</i>	220 219
8.11 <i>Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)</i> ...	220 219
8.12 <i>Referencias</i>	221 220

9. Estructura electrónica de t-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO e isopropil S-nitrosotiol (CH₃)₂CHSNO ~~222~~221

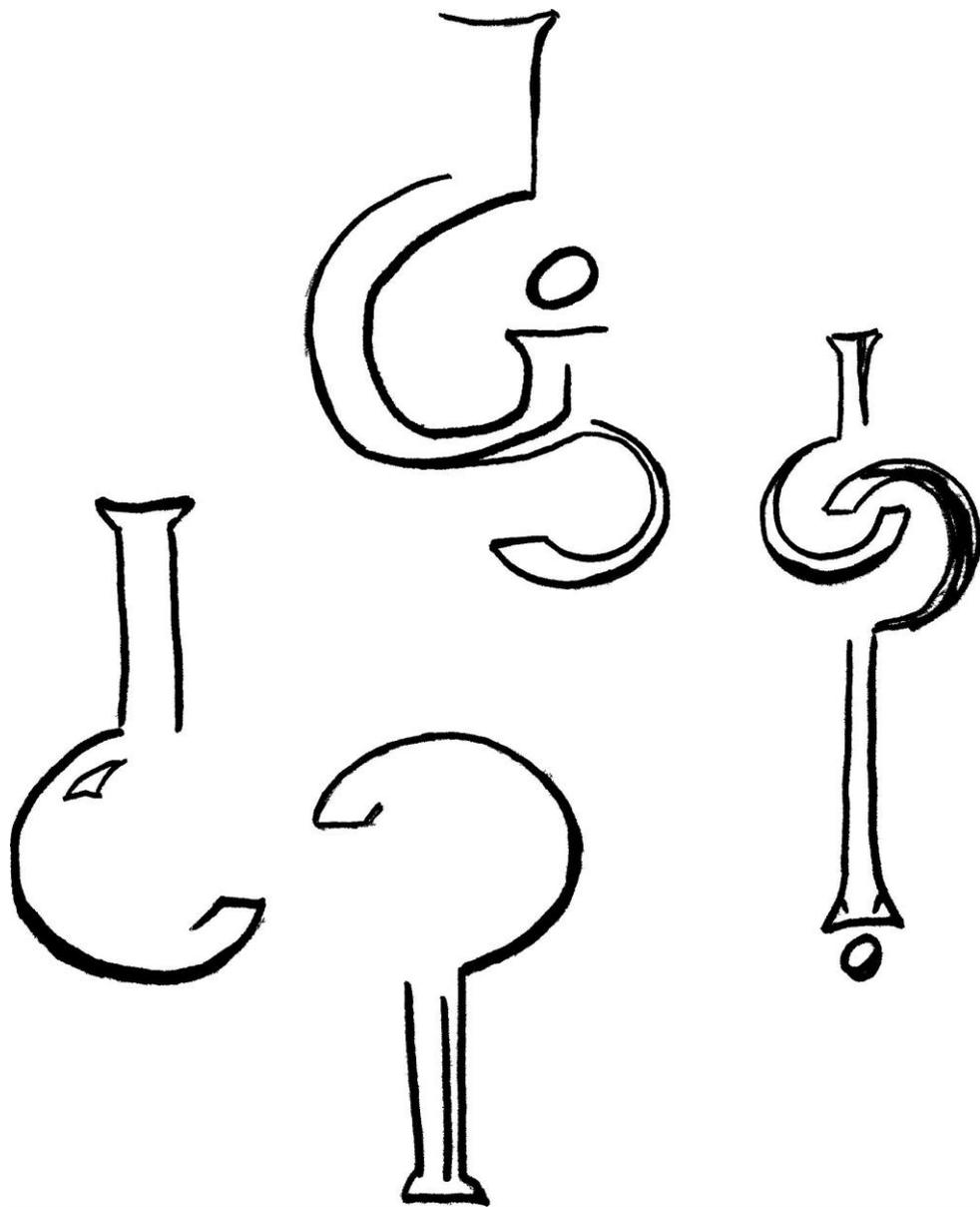
9.1 <i>Introducción</i>	225
9.2 <i>Método experimental</i>	228
9.3 <i>Espectro fotoelectrónico</i>	229
9.4 <i>Procesos de fotoionización y fotodisociación</i>	231 232
9.5 <i>Procesos observados para la especie (CH₃)₃CSNO</i>	232
9.6 <i>Región electrónica de capa interna. S 2p</i>	234
9.6.1. <i>Rendimiento total de iones</i>	234
9.6.2. <i>Espectros PEPICO</i>	238
9.7 <i>Conclusiones</i>	247 246
9.8 <i>Referencias</i>	248 247

10. Conclusiones 249

10.1 <i>Referencias:</i>	265
--------------------------------	-----

11. Apéndices 267

1. Presentación



“Miércoles 10 de abril.

Avellaneda tiene algo que me atrae. Eso es evidente, pero ¿qué es?” (M.Benedetti)

1.1 Introducción

La molécula de óxido nítrico, NO, formalmente es un radical libre, y es ubicada tanto en química orgánica como inorgánica en investigación básica y en industria, farmacia, bioquímica, neurociencia e inmunología. Estas características seguramente fueron tenidas en cuenta durante 1992 cuando fue declarada la “molécula del año”.¹ En términos bioquímicos puede producirse a través del metabolismo de la L-arginina por la óxido-nítrico sintasa (NOS). Un rol importante del NO es la producción de guanosina monofosfato cíclico. (cGMP). Otra función significativa está asociada a su reacción irreversible con tioles para producir S-nitrosotioles, RSNO (también denominados tionitritos). La Figura 1 muestra de manera global el transporte y metabolismo celular de NO y de S-nitrosotioles. La parte izquierda de la figura muestra el transporte de CysNO y HCysNO mediado por L-AT (transportador de aminoácidos L). Las proteínas SNAP y GSNO no pueden ingresar a las células y requieren una transformación antes de que esto sea posible. En el caso de GSNO la presencia de cistina es suficiente para lograr la absorción a través del sistema transportador Xc (sistema transportador de Cistina). Una vez en el interior de la célula CysNO puede transferir el grupo NO a otros tioles celulares, incluyendo proteínas y GSH. Una vez formado GSNO puede ser metabolizado por distintos sistemas enzimáticos como FDH (por la sigla en inglés GSH-dependent formaldehyde dehydrogenase). En la parte derecha de la imagen se muestra el ingreso de NO a las células y su difusión hacia distintos compartimentos celulares. NO reacciona con oxígeno del medio para formar nitritos, y con tioles para formar RSNO los cuales pueden ser transportados hacia la célula por los sistemas mostrados en el panel de la izquierda de la Figura 1. Tanto NO como el agente nitrosante formado por la reacción entre NO y oxígeno pueden difundir hacia células y actuar sobre distintos blancos intracelulares.

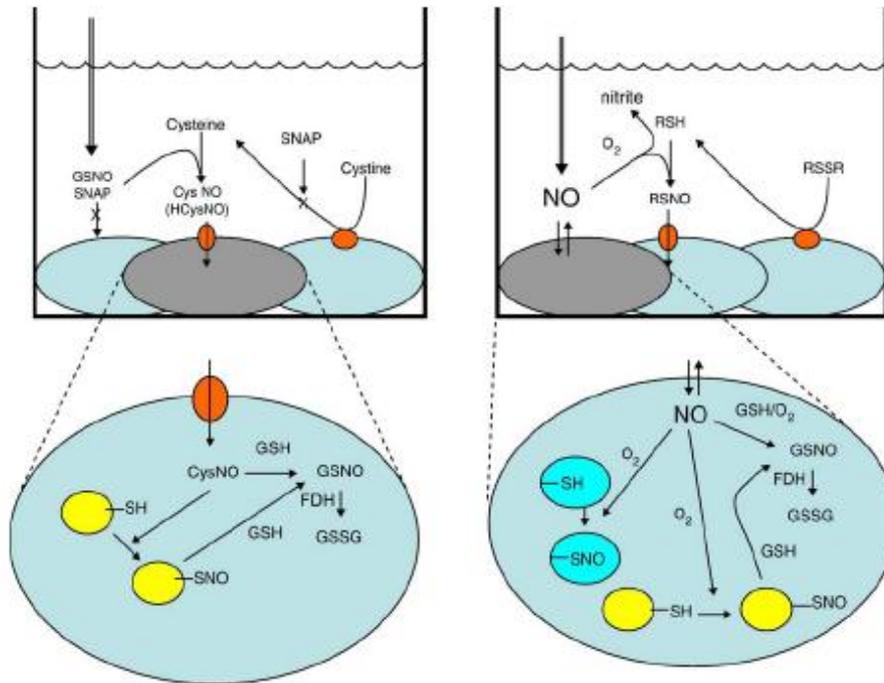


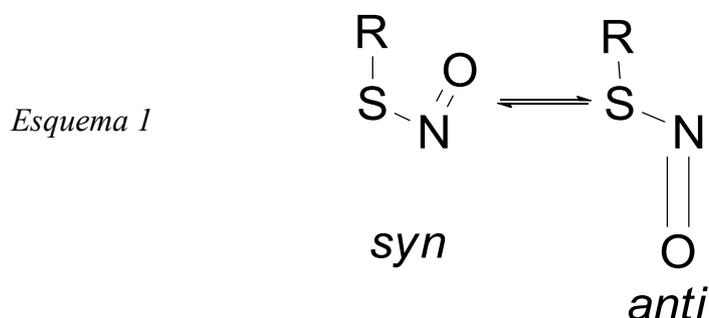
Figura 1. Transporte y metabolismo celular de NO y S-nitrosotioles (RSNO).

Las especies RSNO son menos estables que sus isómeros de enlace N-sulfeniliminas, RNSO, y pudieron ser aislados en 1840 según lo reportado por Oae y Shinhama.² Hasta hoy más de 1000 proteínas con el grupo S-nitrosotiol han sido reportadas. La señalización mediada por SNO esta involucrada en procesos del sistema cardiorrespiratorio tales como la ventilación, la relación ventilación-perfusión, la presión pulmonar arterial, el tono basal de las vías respiratorias, y en el funcionamiento de músculo respiratorio y periférico. Trastornos en la señalización de S-Nitrosotioles traen implicancias respiratorias tales como apnea, hipoxia, hipertensión asma, fibrosis quística, neumonía y shock séptico.³ Ha sido sugerido que la concentración de NO en humanos depende de la altitud de la zona donde habitan.⁴ Tanto el aumento de actividad de NOS para producir NO como la liberación de NO a partir de la descomposición de S-nitrosotioles permiten una mayor tolerancia a la hipoxia al permanecer en zonas de gran altitud. Un resultado similar se genera al disminuir la concentración de S-nitrosotioles

en el aire en individuos con asma.⁵ Estos compuestos son activamente metabolizados por las células y pueden tener efectos relacionados con NO (intermediarios) o mediante mecanismos que no involucren el NO. Algunos tionitritos pueden ser captados por la célula del sistema de transporte de aminoácidos L, pero otros requieren la presencia de cisteína o cistina antes del transporte del grupo funcional nitroso. La detección intracelular de S-nitrosotioles sólo es posible si las células contienen altos niveles de los mismos. RSNO's han sido observados en varios sistemas biológicos, desde animales hasta células en condiciones basales y se ha encontrado que su nivel aumenta en respuesta al estímulo inflamatorio^{6,7}. Sumado a lo expuesto anteriormente y a la propiedad saliente de ser compuestos fotosensibles, los tionitritos se comportan como drogas donantes de NO^{8,9} además de, por otra parte, tener implicancias atmosféricas¹⁰. Estos factores motivaron la utilización y estudio a través de un amplio rango de métodos analíticos y espectroscópicos.¹¹

Los S-nitrosotioles son a menudo especies altamente reactivas y su aislamiento como sustancias puras ha sido posible en muy pocos casos. En consecuencia, los estudios estructurales realizados son escasos y muchas de las propiedades de los compuestos de esta familia permanecen desconocidas. En vista de la gran importancia de estas sustancias se desea ampliar los estudios existentes. Un punto central es la síntesis y caracterización tanto fisicoquímica como espectroscópica de compuestos sencillos nuevos de esta familia y la generalización de los resultados. Además se plantea el estudio y análisis del comportamiento conformacional de exponentes seleccionados puesto que el mismo guarda relación con las propiedades biológicas anteriormente enunciadas. Se puede adelantar la presencia de dos conformaciones estables (mostradas en el esquema 1) para compuestos tionitritos, definidas como *syn* y *anti*, dependiendo de la orientación parcial alrededor del enlace S-N. Se determinó tempranamente que sus

isómeros de enlace, las N-sulfinilimas RNSO, muestran experimentalmente una única configuración *syn*.¹²



La primera preparación de una especie de la familia mencionada reportada hace más de un siglo por Tasker y Jones corresponde al S-nitrosufeniltiol, que fuera obtenido a partir de benenotiol y cloruro de nitrosilo.¹³ Existen en literatura variados métodos para la síntesis de tionitritos RSNO,¹⁴⁻¹⁶ que plantean cuestiones pendientes de estudio en su química.¹⁷ Principalmente debido a la inestabilidad térmica y fotoquímica inherente a esta familia de compuestos en la actualidad se reportan escasos estudios, pese a que como se mencionó se ha sugerido la formación y descomposición de los RSNOs como mecanismo de almacenamiento, transporte y entrega de óxido nítrico en el cuerpo de los mamíferos^{1,18-20} Desde entonces una serie de trabajos han sido publicados, enfocándose principalmente al estudio de las propiedades fundamentales de los compuestos más simples representativos de esta familia, típicamente con R = grupos alquilo o arilo.²¹⁻²⁵

En este contexto, la primera estructura molecular determinada para un compuesto del tipo tionitrilo – S-nitroso-N-acetil-D,L-penicilamina – fue reportada en 1978 por el grupo de Carnahan.^{26,27} La estructura cristalina del tri-fenil tionitrilo determinada por difracción de rayos X fue reportada en 1999 por Arulsami et al.²⁸ Esta estructura muestra una conformación *anti* [$\tau(\text{CS-NO})=175,7^\circ$], con una longitud de

enlace S-N de 1,792(5) y 1,177(6) Å para el doble enlace N=O.²⁸ Por otro lado la conformación *syn* [$\tau(\text{CS-NO})= 0,7^\circ$] fue observada en la estructura cristalina de S-nitrosocaptoprilo, molécula capaz de liberar NO y captoprilo en condiciones fisiológicas, con longitudes de enlace S-N y N=O de 1,766 y 1,206 Å, respectivamente.^{29,30} Se han determinado unas pocas estructuras más, las cuales pueden ser encontradas disponibles en literatura³⁰⁻³² En general se asume, principalmente debido a efectos estéricos, que los tionitritos terciarios prefieren una conformación *anti*, mientras que la forma *syn* es adoptada por los derivados primarios. Sin embargo es sabido que un cuidadoso balance entre los factores estéricos y los efectos electrónicos es el que determina el comportamiento conformacional.²⁵ Además, para compuestos isoméricos conteniendo el grupo -N=S=O fue encontrado transferencia configuracional. Por ejemplo se determinó que la estructura de PhNSO es plana y la introducción de dos grupos etilos voluminosos en posición orto que estéricamente obstaculizan la adopción de la configuración *syn* planar no altera la configuración *syn* del grupo R-N=S=O que prefiere rotar el grupo -N=S=O con un ángulo diedro de 55.3° respecto al la forma plana pero conservando su identidad configuracional.³³

En vistas de la gran importancia de la familia de tionitritos surge un renovado interés por sintetizar y caracterizar espectroscópicamente derivados R-SNO siendo estos resultados los que se mostrarán en los capítulos subsecuentes. Durante el desarrollo de la presente Tesis se estudiaron distintos tipos de S-nitrosotioles y ello marcó la estructuración del manuscrito, mostrándose los derivados alquílicos en el capítulo 3, carbonílicos en el capítulo 5, aromáticos en el capítulo 6, y Bis S-nitrosotioles en el capítulo 7. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos para el ter-butil S-nitrosotiol, compuesto central en este trabajo ya que su estabilidad adicional permitió recavar datos estructurales en fase gaseosa, incluyendo un análisis conformacional,

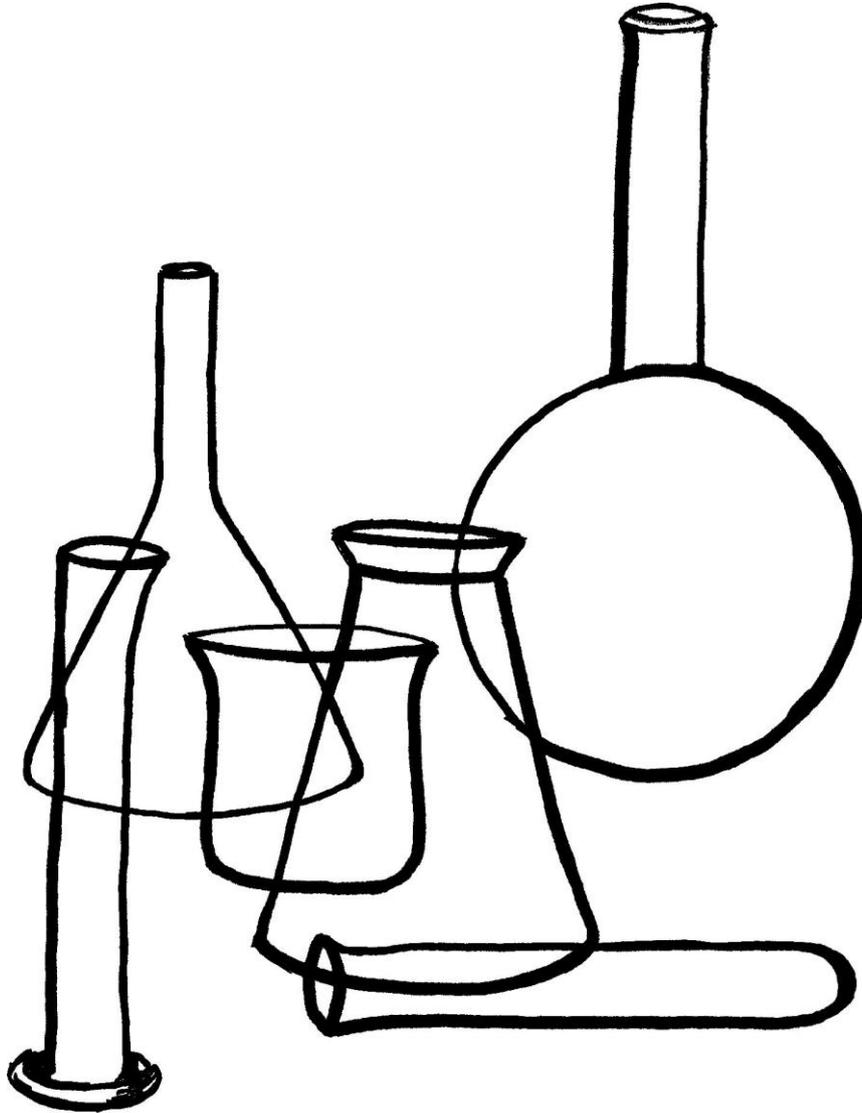
determinado por difracción de electrones. Esto último es remarcable en relación a las propiedades biológicas de este tipo de compuestos. En el capítulo 2 “Técnicas experimentales y computacionales” se describen las metodologías utilizadas en este trabajo, dejando para el capítulo 8 las técnicas asociadas a la radiación sincrotrón. Si bien en cada apartado presenta conclusiones parciales, en el capítulo 9 se desarrollan conclusiones de carácter general. Por último en los Apéndices se muestran tablas y figuras complementarias.

1.2 Referencias

- (1) Stamler, J. S.; Jaraki, O.; Osborne, J.; Simon, D. I.; Keaney, J.; Vita, J.; Singel, D.; Valeri, C. R.; Loscalzo, J. *PNAS* **1992**, *89*, 7674.
- (2) Oae, S.; Shinhama, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1983**, *15*, 165.
- (3) Gaston, B.; Singel, D.; Doctor, A.; Stamler, J. S. *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.* **2006**, *173*, 1186.
- (4) Levett, D. Z.; Fernandez, B. O.; Riley, H. L.; Martin, D. S.; Mitchell, K.; Leckstrom, C. A.; Ince, C.; Whipp, B. J.; Mythen, M. G.; Montgomery, H. E.; Grocott, M. P.; Feelisch, M.; for the Caudwell Extreme Everest Research, G. *Sci.Rep.* **2011**, *1*, 109.
- (5) Greenwald, R.; Fitzpatrick, A. M.; Gaston, B.; Marozkina, N. V.; Erzurum, S.; Teague, W. G. *PLoS ONE* **2010**, *5*, 1.
- (6) Crawford, J. H.; Chacko, B. K.; Pruitt, H. M.; Pikhova, B.; Hogg, N.; Patel, R. P. *Blood* **2004**, *104*, 1375.
- (7) Jourd'heuil, D.; Gray, L.; Grisham, M. B. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2000**, *273*, 22.
- (8) Bandarage, U. K.; Chen, L.; Fang, X.; Garvey, D. S.; Glavin, A.; Janero, D. R.; Letts, L. G.; Mercer, G. J.; Saha, J. K.; Schroeder, J. D.; Shumway, M. J.; Tam, S. W. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4005.
- (9) Eroy-Reveles, A. A.; Mascharak, P. K. *Future Med Chem.* **2009**, *1*, 1497.
- (10) Hochlaf, M.; Linguerri, R.; Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 234304.
- (11) Szilagyi, R. K.; Schwab, D. E. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *330*, 60.
- (12) Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Mol. Struct.* **2000**, *522*, 1.
- (13) Tasker, H. S.; Jones, H. O. *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95*, 1910.
- (14) Petit, C.; Hoffmann, P.; Souchard, J.-P.; Labidalle, S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *129*, 59.
- (15) Zolfigol, M. A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9509.
- (16) Soulère, L.; Sturm, J.-C.; Núñez-Vergara, L. J.; Hoffmann, P.; Périé, J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7173.
- (17) Williams, D. L. H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 869.

- (18) Stamler, J. S.; Toone, E. J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 779.
- (19) Bartberger, M. D.; Mannion, J. D.; Powell, S. C.; Stamler, J. S.; Houk, K. N.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8868.
- (20) Zhang, S.; Çelebi-Ölçüm, N.; Melzer, M. M.; Houk, K. N.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16746.
- (21) Schmaunz, A.; Kensy, U.; Slenczka, A.; Dick, B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9948.
- (22) Talipov, M. R.; Timerghazin, Q. K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1827.
- (23) Lanucara, F.; Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Scuderi, D.; Sinha, R. K.; Maître, P.; Fornarini, S. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *330-332*, 160.
- (24) Timerghazin, Q. K.; English, A. M.; Peslherbe, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 24.
- (25) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (26) Field, L.; Dilts, R. V.; Ravichandran, R.; Lenhert, P. G.; Carnahan, G. E. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, *0*, 249.
- (27) Carnahan, G. E.; Lenhert, P. G.; Ravichandran, R. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 2645.
- (28) Arulsamy, N.; Bohle, D. S.; Butt, J. A.; Irvine, G. J.; Jordan, P. A.; Sagan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7115.
- (29) Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Powell, S. C.; Mannion, J. D.; Lo, K. Y.; Stamler, J. S.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5889.
- (30) Yi, J.; Khan, M. A.; Lee, J.; Richter-Addo, G. B. *Nitric Oxide* **2005**, *12*, 261.
- (31) Goto, K.; Hino, Y.; Kawashima*, T.; Kaminaga, M.; Yano, E.; Yamamoto, G.; Takagi, N.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8479.
- (32) Perissinotti, L. L.; Estrin, D. A.; Leitus, G.; Doctorovich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2512.
- (33) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R. *J. Mol. Struct.* **1999**, *513*, 101.

2. Técnicas Experimentales y Computacionales



...“Pero la juventud tiene que crear. Una juventud que no crea, es una anomalía realmente.”
(E. Guevara)

En este capítulo se detallarán las técnicas experimentales y de cálculo utilizadas en el presente trabajo de tesis. Se describirá también el equipamiento utilizado para la síntesis y caracterización de los compuestos involucrados. Además se expondrán las bases teóricas necesarias para explicar, justificar y reproducir los resultados experimentales.

2.1 Procedimientos generales

Una característica central que marcó las tareas experimentales asociadas a este trabajo de tesis es la inestabilidad intrínseca de los compuestos estudiados. Los tionitritos o S-nitrosotioles son especies líquidas a temperatura ambiente con una alta presión de vapor, sensibles a la presencia de aire entre otros. Por ello es que en la mayoría de los casos tanto para la síntesis como para la manipulación de dichas sustancias fue ampliamente utilizada la línea de vacío. Se utilizaron líneas de vacío de vidrio equipadas con válvulas con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido), y manómetros de capacitancia para el monitoreo de la presión (221 AHS-1000 y 221 AHS-10, MKS Baratron, Burlington, MA), una de ellas instalada en el laboratorio de gases del Centro de Química Inorgánica “Dr. P.J. Aymonino” en la ciudad de La Plata así como también se contó con la posibilidad de realizar tareas en una línea de vacío montada en el laboratorio de química inorgánica a cargo del Prof. Dr. Norbert Mitzel en la Universidad de Bielefeld (Alemania). En la Figura 1 se muestra la línea de vacío utilizada durante la estadía en la ciudad de Bielefeld. La misma se encontraba conectada a una celda de infrarrojo (camino óptico de 50 mm y ventanas de Si de 0,5 mm de espesor) ubicada en el compartimiento de medida de un espectrómetro FTIR Nicolet Impact 400D. Este arreglo permitió observar con comodidad el curso de reacciones de síntesis con el tiempo, como así también el avance en los procesos de purificación con las sucesivas destilaciones.



Figura 1. Línea de vacío instalada en el Laboratorio de Química Inorgánica a cargo del Prof. Dr. Mitzel en la Universidad de Bielefeld.

El uso de la línea de vacío resulta particularmente ventajoso por varios motivos, principalmente permite evitar el contacto de las sustancias con el aire, por lo que los S-nitrosotioles, los cuales como ya se mencionó son sensibles al aire, pueden manipularse sin inconvenientes. Además se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación asociados con la manipulación de sustancias tóxicas y se evita la emisión

de olores desagradables al ambiente del laboratorio, tales como los característicos para los tioles de utilizados como productos de partida en la síntesis. Otra gran ventaja que ofrece el trabajo en la línea de vacío es la posibilidad de realizar la purificación de las sustancias in situ utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”.

Los productos purificados fueron almacenados en contenedores del tipo Dewar enfriados con nitrógeno líquido, dentro de tubos de 6 mm de diámetro externo o ampollas, cerrados en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama. Oportunamente, estos tubos se abrieron adosados a la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza de la muestra en estudio ¹

En la Figura 2 se muestra la línea de vacío instalada en el laboratorio de gases del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) la cual cuenta con:

- Bomba de Vacío: se trata de una bomba de aceite mecánica que permite alcanzar presiones del orden de 10^{-2} Torr.
- Trampa de seguridad: consiste en una trampa de vidrio sumergida en nitrógeno líquido contenido en un termo Dewar. Este sistema permite retener productos desechados que pudiesen dañar la bomba de vacío.
- Manómetro
- Balón de reacción
- Tren de trampas



Figura 2. Línea de vacío instalada en el Laboratorio de Gases del CEQUINOR.

2.2 Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR, fueron obtenidos en los laboratorios del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Universidad Nacional de La Plata y del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Bielefeld (Bielefeld, Alemania), con un equipo marca Bruker, modelos EQUINOX 55 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} .

El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR, y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz (beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil. El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia

los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Similarmente, si en el camino óptico de la señal se coloca una muestra, se obtendrá la distribución espectral correspondiente. Para la medida de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases con ventanas de KBr o de silicio, con un camino óptico de típicamente 5 o 10 cm. Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr para la región de 4000 a 400cm^{-1} .

2.3 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas

Los estudios realizados con la técnica de aislamiento de matrices a temperaturas criogénicas fueron desarrollados con un equipo instalado en nuestro centro CEQUINOR (Prof. Dra. Rosana M. Romano). El equipo presenta un sistema criogénico SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202, equipado con un compresor de Helio HC-2D-1, una bomba rotatoria BOC Edwards, una bomba difusora Edwards y una trampa de nitrógeno líquido. La unidad está provista de una ventana interna de CsI, sobre la cual se deposita la matriz, dos ventanas externas de CsI para la medición de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa que permite el paso de la radiación con luz UV visible.

Además consta de dos entradas de muestra, y un controlador de temperatura Lake Shore Cryotronics, Inc, modelo 331.

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices a temperaturas criogénicas fue desarrollada durante los años 50 en forma independiente por los grupos liderados de Porter y Pimentel.^{2,3} La técnica persigue, entre otros objetivos, el estudio de intermediarios de reacción y compuestos inestables en condiciones normales. La idea básica del método consiste en “congelar” estas especies a temperaturas comprendidas entre 10 y 40 K, formando una matriz rígida de una sustancia químicamente inerte para lo cual se emplean en general gases nobles o nitrógeno. Asimismo, se suprimen las reacciones entre partículas aisladas debido a la alta dilución de la muestra (típicamente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables para barreras de reacción suficientemente altas (mayores a 3 kcal mol⁻¹). De esta manera, es posible investigar especies muy inestables utilizando técnicas espectroscópicas (IR, UV-Visible, EPR).

La utilización de la espectroscopia infrarroja como herramienta de estudio asociada con la técnica de aislamiento de matrices ofrece otra ventaja adicional, originada por la ausencia de estructura rotacional de las bandas de especies atrapadas en la matriz rígida. En este sentido, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy estrechas, posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones de muestra (gas o líquida) resultan superpuestas. Así, la técnica resulta sumamente propicia para el estudio vibracional de especies estables y especialmente para el análisis de equilibrios conformacionales.

Básicamente el procedimiento general de trabajo consistió en la preparación previa de una mezcla de la muestra con Ar o N₂, generalmente en proporciones 1:1000

respectivamente, mediante el uso de una línea de vacío. Luego se realiza el depósito por pulsos⁴ sobre una ventana fría de CsI (entre 10 y 15 K) mediante la abertura y cierre de válvulas, las cuales conectan el balón que contiene la mezcla gaseosa y el ingreso a la cámara de matriz. El dispositivo se muestra en la Figura 3. Con el depósito por pulsos se logran obtener espectros FTIR de muy buena calidad dado que cada inyección produce un pequeño calentamiento local que reorganiza levemente la matriz, haciéndola más homogénea y transparente. Además, los tiempos de depósito son bastante cortos, lo cual facilita el proceso de medida de los espectros y disminuye considerablemente la probabilidad de introducir impurezas dentro de la matriz, en caso de que exista una pequeña fuga en el sistema de entrada.

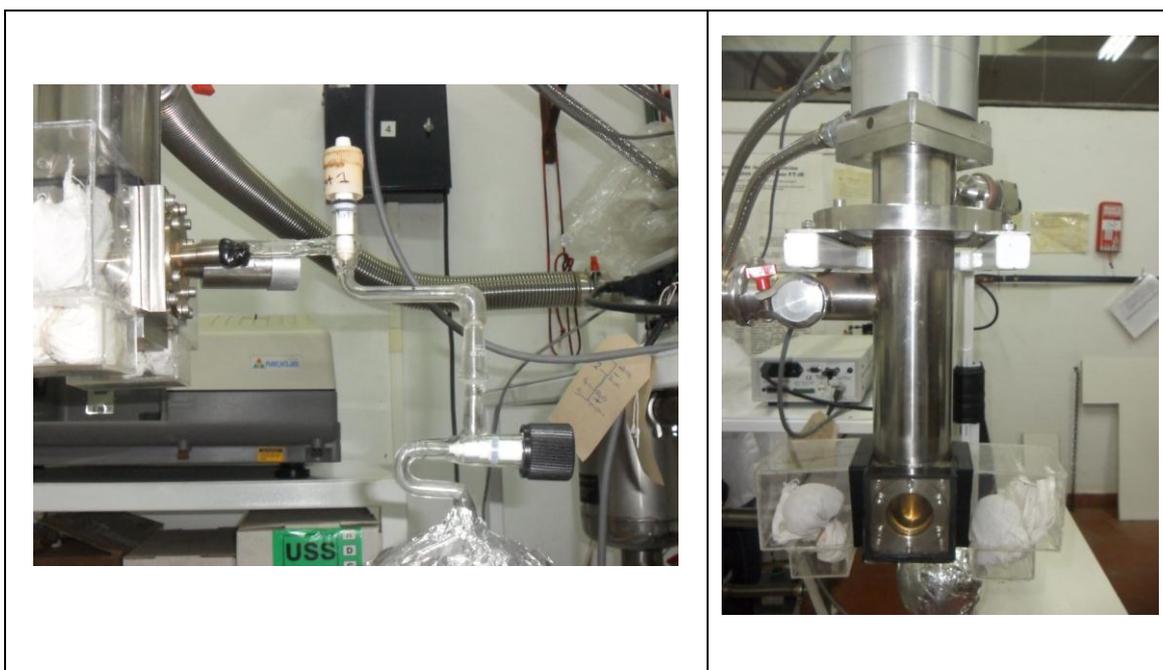


Figura 3. Sistema de medida de los espectros FTIR de matrices por depósito por pulsos.

Debido a que esta técnica parte de mezclas realizadas previamente, sólo puede ser utilizada con muestras que tengan al menos presión de vapor suficiente y sean estables a temperatura ambiente. Algunas alternativas del dispositivo de deposición

descrito pueden resultar superadoras cuando se emplean sustancias de muy baja presión de vapor.

Los experimentos de fotólisis sobre la matriz fueron llevados a cabo utilizando radiación UV-visible de amplio espectro, provista por una lámpara de arco de alta presión de mercurio-xenón marca Spectra-Physics, operado a 800 W, en combinación con un filtro de agua empleado para absorber la radiación infrarroja. El procedimiento general con estos estudios fue la medición de espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación con el objetivo de estudiar tanto los comportamientos conformacionales como los fotoevolutivos de las especies.

2.4 Espectroscopia Raman

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 4 mm de diámetro interno para las muestras en fase líquida. Para la excitación de la muestra se empleó 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 substractivo 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 4 líneas de un láser de argón Coherent, con longitudes de ondas entre 514,5 y 476,5 nm y la línea de 647,1 nm del láser de kriptón. El equipo posee

además un microscopio confocal donde se encuentra el portamuestras. Los resultados se registran y analizan mediante el programa LabSpec5⁵. Los estudios Raman prerresonantes se realizaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, 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. Las intensidades de las bandas se calcularon a partir del área integrada de las mismas. Teniendo en cuenta la coloración típica de los S-nitrosotioles se realizaron estudios para evaluar la presencia de Raman Resonante con lo cual se utilizaron láseres de longitudes de onda correspondientes a la zona visible.

2.5 Espectroscopia UV-Visible

Los espectros UV visible en solución se midieron usando solventes con diferentes polaridades en la región de 190 a 900 nm, con un espectrofotómetro Hewlett-Packard HP modelo 8452A disponible en el CEQUINOR. Este espectrofotómetro de simple haz cuenta con un sistema de detección de arreglo de diodos.

Se midieron las sustancias en fase gaseosa contenida en celdas con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. Típicamente el tiempo de integración utilizado fue de 0,5 segundos y se utilizó una resolución de 1 nm.

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

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C para los compuestos estudiados, se midieron en la cátedra de Química Orgánica, LADECOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, Argentina, a 298 K en solvente

deuterado (CDCl_3) con un espectrómetro Varian, Mercury Plus 200, empleando TMS como estándar interno.

2.7 Difracción de electrones en fase gaseosa

Para las experiencias de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa se utilizó un equipo Gasdiffraktograph KD-G2 de la firma Balzers A. G. (ver Figura 4) disponible a través de convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Norbert Mitzel de la Universidad de Bielefeld (Bielefeld, Alemania).

Resumidamente, el equipo está conformado por tres partes: una fuente de electrones, un sistema óptico para la focalización del haz de electrones y una cámara de difracción. El haz de electrones es producido por un cátodo caliente y se acelera mediante la aplicación de un voltaje de aceleración. Este haz se focaliza utilizando un sistema de lentes y rendijas sobre el área de difracción, donde se encuentra con la muestra de la sustancia gaseosa que se pretende medir. La cámara de difracción propiamente dicha consiste de un cilindro vertical de acero acoplado sobre un dispositivo que permite variar la distancia entre el área de difracción de muestra y el plato fotográfico. La cámara se encuentra en condiciones de alto vacío (aproximadamente 10^{-6} mbar) mediante bombeo con una bomba difusora. El sistema de entrada del gas a medir permite variar la temperatura de entrada de muestra.



Figura 4. Sistema de medida de difracción de electrones en fase gaseosa.

Para la detección de la señal difractada se utilizaron platos fotográficos Kodak Electron Plates, de 13 x 18 cm. La medida de la distribución de la densidad óptica de los platos fotográficos se realizó mediante un sistema digital que básicamente reconoce escalas de grises y la evaluación de los datos experimentales se llevó a cabo mediante la utilización de distintos programas computacionales desarrollados en la Universidad de Bielefeld.

La reducción y calibración de los datos utilizando los patrones de difracción de benceno se llevaron a cabo como se describe en las referencias^{6,7}. El análisis estructural fue llevado a cabo con el programa UNEX 1.6.⁸

Para los casos con dos conformaciones estudiados las diferencias entre los valores de los parámetros en un grupo fueron mantenidos fijos según los valores obtenidos de los cálculos a un nivel MP2(full)/cc-pVTZ. Las amplitudes cuadráticas

medias fueron refinadas en grupos (ver Tablas A.4.2 y A.4.3 en Apéndices). Con este fin los factores de escala (uno por grupo) fueron utilizados como parámetros independientes. Las relaciones entre las diferentes amplitudes en un grupo se fijaron a los valores teóricos calculados a un nivel de aproximación B3LYP/6-31G(d,p). La matriz de correlación entre los parámetros del refinamiento por mínimos cuadrados se da en la Tabla A.4.6 de la sección Apéndices.

2.8 Difracción de rayos X a bajas temperaturas

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere un procedimiento que permita la cristalización de la sustancia y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas⁹. El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización *in situ* a bajas temperaturas. La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. Sucintamente, el procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de N₂ enfriado. Se utiliza un microscopio acoplado y solidario al difractómetro con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente del gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15° C por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recristalización mediante la utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura⁹. Las medidas se realizaron en la Universidad de San Carlos, Brasil con un difractómetro Enraf-Nonius Kappa CCD con radiación de grafito monocromado MoK α .

($\lambda=0.71073$ Å). Los datos de difracción fueron colectados con el programa COLLECT. Los datos cristalográficos de la estructura obtenida fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y se muestran en el apartado correspondiente al capítulo 6 de la sección Apéndices. Asimismo se listan en formato de tablas las condiciones de medida particulares de la sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizados. Estas medidas fueron posibles gracias a convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Oscar Piro de la Universidad Nacional de la Plata.

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose directamente a este centro vía correo postal a la siguiente dirección: 12 Union Road, Cambridge, U.K. CB2 1EZ, o por correo electrónico a la siguiente dirección: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

2.9 Química computacional

La química computacional ha adquirido en los últimos años una importancia creciente en diversos campos de la química, fundamentalmente representa el complemento superador en conjunto con la utilización de la técnica de matrices a temperaturas criogénicas. Tal vez el mejor testimonio de esta importancia esté reflejado en el hecho que el premio Nobel de Química del año 1998 fuera otorgado a los doctores W. Kohn y J. A. Pople, por el “desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad” y de los “métodos computacionales en química cuántica”, respectivamente. Otro ejemplo de la importancia de esta disciplina consiste en la diversidad de programas de cálculo disponibles (de uso gratuito y comercial) y la cantidad de referencias que reciben dichos programas.

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. Si se juzga un modelo teórico por la capacidad para reproducir un conjunto de parámetros experimentales, la elección de un modelo de cálculo no es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea.

Por lo expuesto anteriormente, es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales. En la presente tesis se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a la molécula en estudio, teniendo en cuenta los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas de la familia de S-nitrosotioles¹⁰⁻¹⁶. Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron los métodos provenientes de la teoría de los funcionales de la densidad principalmente B3P86 pero también B3LYP, B3PW91 y la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Los conjuntos de funciones base empleados más frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople. El esquema de cálculo típico consistió en la consecución de los siguientes pasos:

1. Se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos.

2. Una vez encontradas las estructuras correspondientes a los mínimos de dichas curvas, se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros.

3. Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus del estado estacionario y mínimo de la superficie de energía

potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos.

4. Se calcularon los estados de transición de primer orden o de ensilladura que unen conformaciones estables. Estas estructuras se caracterizan por ser estados estacionarios de la superficie de energía potencial, pero a diferencia de los mínimos posee un autovalor negativo en la matriz Hessiana.

5. Se realizaron análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para las conformaciones estables.

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

Los resultados de cálculos químico cuánticos expuestos en la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 03¹⁷ bajo distintas configuraciones.

Se realizaron simulaciones de los espectros infrarrojos utilizando los resultados provenientes de los cálculos químico cuánticos (números de onda e intensidades relativas) según el método recomendado por Francisco y colaboradores¹⁸. Asimismo, los resultados provenientes del cálculo de frecuencias normales de vibración; especialmente la animación de sus vectores desplazamiento, fueron visualizados utilizando el entorno gráfico del programa Gauss View¹⁹. Por otro lado para obtener valores teóricos de las energías de ionización de las especies estudiadas experimentalmente mediante espectroscopia fotoelectrónica, se utilizó el método de cálculo denominado “Outer Valence Green’s Function” (OVGF).²⁰

2.9.1. **Determinación de la población teórica relativa de los diferentes conformeros**

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 de esta manera 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:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G^\circ_n}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G^\circ_i}{RT}\right)}}$$

Donde, P_n es la proporción de cada conformero en el equilibrio a la temperatura T , A_n es la degeneración de cada estructura, G° se refiere a la energía libre de Gibbs en 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.

2.9.2. **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)^{21,22}. Los cálculos se han realizado con el programa Gaussian'03 y el funcional híbrido B3P86, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G(d,p), 6-311+G(2df), 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 mismo programa de cálculo.

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.^{23,24} 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. Estos son:^{25,26}

(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).

2.10 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CGMS)

Esta técnica se utilizó principalmente para el monitoreo continuo de ciertas reacciones químicas, y el control de pureza de las sustancias sintetizadas. El

equipamiento disponible en CEQUINOR es un equipo Shimadzu QP-2010 que utiliza helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetro de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. El sistema de detección es a través de un cuadrupolo simple.

2.11 Síntesis NOCl

El cloruro de nitrosilo fue sintetizado según lo reportado en literatura por Tilden²⁷. Esta obtención se llevó a cabo varias veces ya que el NOCl se utilizó como reactivo en reacciones posteriores. La reacción se lleva a cabo en un sistema abierto. Se colocan aproximadamente 40 mmoles (2,34 gr) de cloruro de sodio, en la mínima cantidad de H₂O necesaria para su disolución, en un balón de dos bocas de aproximadamente 250 ml de volumen. En una de las bocas se adosa una ampolla de decantación, a través de la cual se agrega gota a gota una solución y 6,8 ml de solución de NOSO₄H en H₂SO₄ al 40%. El agregado se realiza a temperatura ambiente, con agitación constante con el recipiente de reacción protegido de la luz. La reacción es inmediata y muy exotérmica, se observa la aparición de un gas pardo en el balón a medida caen las gotas de NOSO₄H, por lo tanto se realiza en simultáneo una destilación en vacío. Se utiliza un tren de trampas a -10 y -90 °C, colectando en la trampa mas caliente restos de vapor de agua y en la otra la mayoría del producto de una coloración marrón aunque también se observan impurezas de color verde. El espectro infrarrojo del gas tomado desde la trampa de -90 °C confirma la obtención de NOCl, impurificado con NO. Luego de sucesivas destilaciones trampa a trampa en la línea de vacío utilizando un tren de trampas a -95 y -196 °C se logra eliminar por completo la presencia de NO en el espectro gaseoso de NOCl.

2.12 Referencias

- (1) Gombler, W.; Willner, H. *J. Phys. E* **1987**, *20*, 1286.
- (2) Norman, I.; Porter, G. *Nature* **1954**, *174*, 508.
- (3) Dows, D. A.; Pimentel, G. C.; Whittle, E. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- (4) Perutz, R. N.; Turner, J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, *69*, 452.
- (5) *HORIBA Scientific's LabSpec 6 software plataform.*
- (6) Vishnevskiy, Y. V. *J. Mol. Struct.* **2007**, *871*, 24.
- (7) Vishnevskiy, Y. V. *J. Mol. Struct.* **2007**, *833*, 30.
- (8) Vishnevskiy, Y. V. UNEX 1.6 Program; Universität Bielefeld: Bielefeld, (Germany), 2014.
- (9) Brodalla, D.; Mootz, D.; Boese, R.; Oßwald, W. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316.
- (10) Bak, B. r.; Kristiansen, N. A.; Johansen, H. *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 453.
- (11) Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Powell, S. C.; Mannion, J. D.; Lo, K. Y.; Stamler, J. S.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5889.
- (12) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (13) Ruano, C.; Otero, J. C.; Arenas, J. F.; Soto, J. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *553*, 17.
- (14) Sicinska, W.; Stefaniak, L.; Witanowski, M.; Webb, G. A. *J. Mol. Struct.* **1987**, *160*, 179.
- (15) Timerghazin, Q. K.; English, A. M.; Peslherbe, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 24.
- (16) Yi, J.; Coppens, P.; Powell, D. R.; Richter-Addo, G. B. *Comments on Inorganic Chemistry* **2015**, (ASAP).
- (17) Frisch, M. J. T., G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. & Pople, J. A., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc. Wallingford CT., 2004.
- (18) Good, D. A.; Kamboures, M.; Santiago, R.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9230.
- (19) GaussView 4.1. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA.
- (20) Cederbaum, L. S.; Schirmer, J.; Domcke, W.; von Niessen, W. *J. Phys. B* **1977**, *10*, L549.
- (21) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- (22) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.

- (23) Fabian, J. *Dyes and Pigments* **2010**, 84, 36.
- (24) Rosa, A.; Ricciardi, G.; Gritsenko, O.; Baerends, E. *Struct. Bond.* **2004**, 112, 49.
- (25) Sun, G.; Fu, Q.; Liu, C.; Duan, X.; Wang, X.; Jiang, C. *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **2010**, 955, 7.
- (26) Jacquemin, D.; Laurent, A. D.; Perpète, E. A.; André, J.-M. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 3506.
- (27) Tilden, W. A. *J. Chem. Soc.* **1874**, 27, 630.

3. S-nitrosotioles alquílicos RSNO, R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂

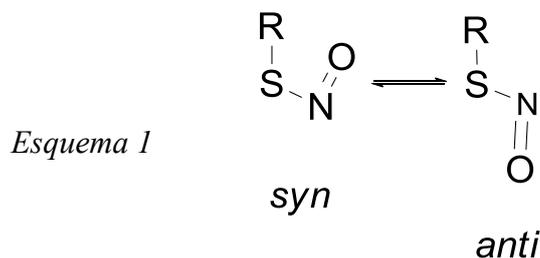


“No acepten lo habitual como cosa natural pues en tiempos de desorden sangriento, de confusión organizada, de arbitrariedad conciente, de humanidad deshumanizada, nada debe parecer imposible de cambiar” (B. Brecht)

En el presente capítulo se estudiará la síntesis y propiedades estructurales de la serie de tionitritos alquílicos RSNO $R = (-CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3$ y $-CH(CH_3)_2$). Los mismos se caracterizaron espectroscópicamente, incluyendo la medición y el análisis detallado de los espectros infrarrojos, y UV-Visible en fase gaseosa. Además se profundizó el estudio estructural con ayuda de cálculos computacionales.

3.1 Introducción

Los compuestos del tipo S-nitrosotioles resultan interesantes de estudiar desde el punto de vista estructural, puesto que si bien la información reportada es limitada, es bien conocido que a temperatura ambiente pueden coexistir dos formas estables que se diferencian en el valor que toma el ángulo diedro $\delta(CS-NO)$. Los conformeros que se muestran en el Esquema 1 *syn* y *anti* corresponden a valores de $\delta(CS-NO) = 0$ o 180° respectivamente.



Para la especie más sencilla de este tipo de compuestos, el ácido tionitroso HSNO, un estudio teórico comparativo utilizando muy altos niveles de cálculo sugiere que la conformación *anti* es más estable que la *syn* por 0,74 kcal/mol [CCSD(T)/AVQZ] incluyendo correcciones debido a efectos relativistas y de acoplamiento espín-órbita.¹ Este valor está en buen acuerdo con cálculos recientes desarrollados mediante la aproximación de coupled cluster correlacionada (RCCSD(T)-F12) utilizando el conjunto de funciones base cc-pVTZ-F12. El valor computado en este caso es de $\Delta E = 0,715 \text{ kcal.mol}^{-1}$.² De acuerdo a estos valores, se espera la presencia de

3.*S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

ambas conformaciones en equilibrio a temperatura ambiente, con una abundancia relativa de la forma más estable *anti* cercana al 77%.

Por otro lado, los estudios espectroscópicos llevados a cabo para el derivado alquílico más simple, tionitrato de metilo (CH_3SNO), muestran que también en este caso existe un equilibrio conformacional en fase gaseosa, resultando ahora la forma *syn* la más abundante³⁻⁶ Mediante estudios cinéticos de irradiación con luz visible (entre 485 y 590 nm) a la mezcla de ambos conformeros aislados en una matriz de Ar a 12 K, Müller y Hubert determinaron un $\Delta G^\circ_{298} = 1,33 \pm 0,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para el equilibrio $syn \rightleftharpoons anti$.⁷ Las propiedades conformacionales fueron asimismo confirmadas durante la fotodisociación dinámica de CH_3SNO (enfriado por expansión) utilizando para la fotólisis un láser con luz polarizada de una longitud de onda de 355 nm.⁸

Se ha reportado para compuestos nitroso alquílicos relacionados, RONO,^{9,10} que la perfluoración de los grupos alquílicos genera la estabilización de los grupos funcionales lábiles,²⁸ pero pareciera no ser el caso para los compuestos RSNO, en los cuales la estabilidad parecería disminuir al aumentar el efecto aceptor de electrones del sustituyente R. El único tionitrato fluorado que ha podido sintetizarse es el tionitrato de trifluorometilo CF_3SNO , que fue preparado por Mason en 1969. Sus espectros infrarrojo y UV-vis en fase gaseosa fueron interpretados en términos de “una molécula de simetría C_s probablemente *trans*”.¹¹ En efecto, la preferencia por la forma *anti* (*trans*) fue recientemente confirmada por cálculos químico-cuánticos a un nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df) y MP2/6-311+G(2df) los cuales arrojan una diferencia de energía de aproximadamente 1,5 y 0,9 kcal.mol^{-1} , respectivamente.¹² Este resultado llama la atención por cuanto se acepta generalmente que compuestos RSNO con grupos R alquílicos están caracterizados por la preferencia por la forma *syn* cuando R es un

sustituyente alquílico primario. De esta manera, el CF₃SNO es el único tionitrito primario conocido con una marcada preferencia por la forma *anti*.

Impulsados por estos resultados, surge el interés en profundizar los estudios existentes, haciendo hincapié en el comportamiento conformacional de los derivados etílicos e isopropílicos. En particular, se busca establecer si la presencia de átomos de flúor afirma el comportamiento conformacional denominado “fluorine effect”.¹³

Partiendo de unos pocos reportes sobre la preparación¹⁴ y las propiedades fundamentales³ existentes en literatura de CH₃CH₂SNO, en el presente trabajo de tesis se sintetizaron los tionitritos de etilo y de 2,2,2-trifluoroetilo (CX₃CH₂SNO, X = H y F). Subsecuentemente sus espectros infrarrojos en fase gaseosa han sido analizados en detalle, complementando el estudio vibracional con cálculos químico-cuánticos. Debe remarcarse que el derivado CF₃CH₂SNO es un compuesto nuevo con lo cual se reportará su preparación, aislamiento, y caracterización.

3.2 Síntesis

Los compuestos fueron manipulados en una línea de vacío equipada con llaves de PTFE (válvulas Young) y juntas de vidrio esmeriladas, correctamente engrasadas. Todos los experimentos fueron llevados a cabo protegiendo al sistema de la incidencia de luz. Los derivados S-nitrosotioles estudiados en el presente capítulo fueron preparados siguiendo el método general para la síntesis de derivados RSNO reportados por Tasker y Jones (Referencia 13, Capítulo 1). En general, este consiste en la reacción entre cloruro de nitrosilo con el correspondiente mercaptano, según la siguiente ecuación:



3.S-nitrosotioles alquílicos RSNO (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂)

El cloruro de nitrosilo NOCl fue preparado a partir de NaCl y NOSO₄H (Aldrich) siguiendo el método reportado y detallado por Tilden tal como se desarrolló en el capítulo 2.¹⁵

Vale la pena detallar la síntesis del derivado CF₃CH₂SNO ya que se trata de un compuesto nuevo. En la preparación típica, un poco más que la cantidad estequiométrica de NOCl se condensa sobre 8 mmol de CF₃CH₂SH (Aldrich, 95%) mantenido en vacío en una ampolla de reacción enfriada en nitrógeno líquido. El recipiente de reacción se calienta levemente para fundir el NOCl y se mantiene a -50 °C hasta observar la formación de un líquido rojo brillante. El baño se calienta a -20°C y la mezcla se purifica por destilación trampa a trampa utilizando trampas a -60, -90 y -196 °C. CF₃CH₂SNO puro (aproximadamente 7 mmol, 87 %) fue obtenido como un líquido pardo-rojizo en la trampa mantenida a -60 °C. HCl y pequeñas cantidades de NO fueron observadas en la trampa enfriada a -196 °C.

Algunos intentos para obtener CF₃CH₂SNO mediante la reacción de intercambio nitrito/tionitrito también fueron llevados a cabo.¹⁶ En este caso cantidades equimolares de nitrito de terbutilo (Across, 95 %) y CF₃CH₂SH fueron condensadas en un tubo de Carius. La reacción se evidencia por la coloración rojiza que adquiere la mezcla de reacción, aún mantenida a -30 °C. Sin embargo la separación de los productos obtenidos en el tubo de reacción (presumiblemente (CH₃)₃COH y CF₃CH₂SNO) mediante destilación trampa a trampa resulta dificultosa y afecta al rendimiento final del compuesto deseado.

El compuesto nuevo es un líquido pardo rojizo a temperatura ambiente fotosensible en presencia de luz visible. Evidencias de la descomposición aparecen luego de 30 minutos de mantener una pequeña muestra a temperatura ambiente ya que se evidencia la presencia de NO (medida mediante el espectro infrarrojo del vapor

correspondiente). La presión de vapor de CF_3CH_2SNO se ajusta, en un rango de temperatura entre 226 y 268 K, a la ecuación $\log p = 12,0 - 3881/T$ ($p/\text{bar}, T/\text{K}$), y el punto de ebullición puede extrapolarse a 51 °C.

Tionitrato de metilo (CH_3SNO)

3.3 Estudio conformacional

El compuesto CH_3SNO es el derivado alquilo más simple y por lo tanto uno de los tionitros más estudiados. Análisis espectroscópicos previos han permitido evidenciar el equilibrio conformacional existente en fase gaseosa a temperatura ambiente. Incluso experiencias de fotoquímica en matriz de Ar realizadas a 12 K por Müller y Huber determinaron un valor $\Delta G^\circ_{298} = 1,33 \pm 0,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para el equilibrio $syn \rightleftharpoons anti$.⁷ El hecho de contar con datos experimentales para esta sustancia permite utilizar el S-nitrosotiolato de metilo para explorar la bondad de los métodos de cálculos sugeridos en literatura para este tipo de moléculas.

En la Tabla 1 se encuentran listadas las diferencias energéticas entre los conformeros *anti* y *syn* calculadas en el presente trabajo a distintos niveles.

Tabla 1. Diferencias energéticas (kcal.mol^{-1}) entre las conformaciones *anti* y *syn* de CH_3SNO obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *syn*)

	ΔE^0	$\Delta G^0(anti-syn)$	% <i>syn</i>
B3P86/6-311+G(2df)	1,09	1,08	86
B3LYP/6-311+G(2df)	0,78	0,81	80
B3PW91/6-311+G(2df)	0,90	0,90	82
B3PW91/cc-pVTZ	1,04	1,00	84
B3LYP/cc-pVTZ	0,98	0,96	83
B3P86/cc-pVTZ	1,24	1,19	88
MP2(full)/cc-pVTZ	1,29	1,30	90

Contrastando los resultados teóricos con los experimentales, se verifica que tanto el uso de métodos como el DFT o MP2, complementados con los conjuntos de funciones base 6-311+G(2df) y cc-pVTZ resultaría pertinente para estimar los parámetros termodinámicos de estas especies químicas.

3.4 Espectroscopía infrarroja

El compuesto CH_3SNO se obtiene en la trampa enfriada a $-100^\circ C$ luego de realizar la síntesis y destilación trampa a trampa. El espectro infrarrojo medido en fase gaseosa se muestra en la Figura 1. Consecuentemente se realiza para el conformero *syn* más estable la asignación de las bandas observadas con la ayuda de reportes previos así como de cálculos computacionales. Los $3N-6=15$ modos normales de vibración para la molécula CH_3SNO perteneciente al grupo de simetría C_s pueden clasificarse en 10 modos de simetría A' (en el plano) y 5 modos de simetría A'' (fuera del plano). Además, se ha calculado la distribución de energía potencial (P.E.D.) bajo la aproximación armónica de cada modo normal vibracional. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

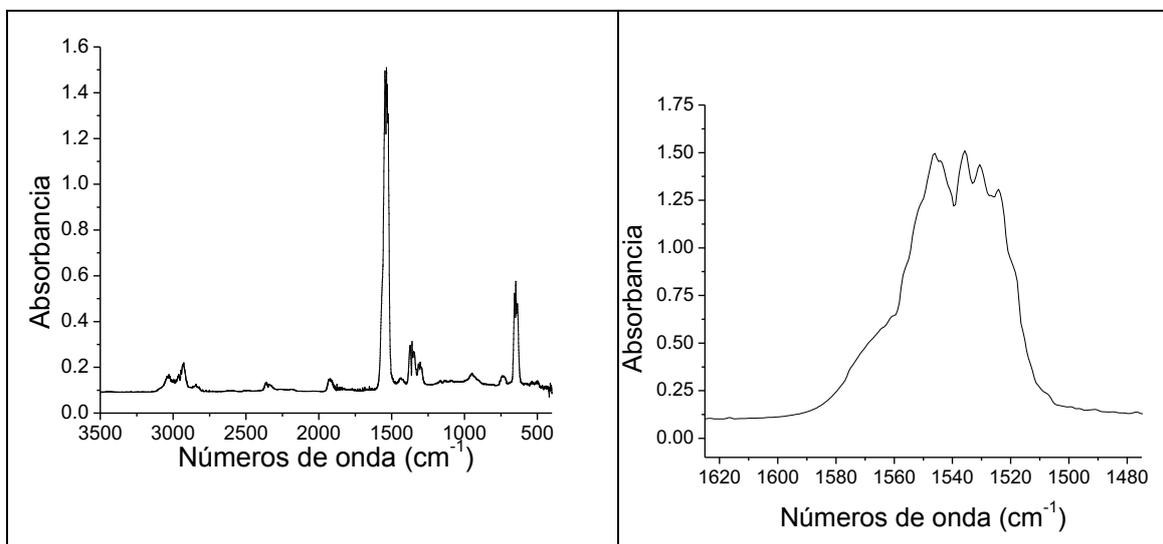


Figura 1. Espectro infrarrojo en fase gaseosa para CH_3SNO medido a $p=25\text{mbar}$. En la zona derecha de la figura se muestra ampliada la región del espectro correspondiente al estiramiento $\nu(N=O)$

3.*S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

Como se observa en la parte derecha de la Figura 1, la banda centrada alrededor de 1530 cm^{-1} tiene un ancho de casi 100 cm^{-1} , con lo cual se sospecha la presencia de más de un conformero. Además es evidente que se cuenta con una banda principal de mayor intensidad y a mayores números de onda se tiene un hombro menos intenso el cual correspondería a la forma *anti* menos estable. Este resultado estaría en acuerdo con el comportamiento en matrices reportado por Müller y Huber, quienes informan que el estiramiento $\nu(N=O)$ del conformero *syn* se observa a 1527 cm^{-1} y corrido 21 cm^{-1} hacia mayores números de onda la misma señal correspondiente a la forma *anti* de mayor energía.

Tabla 2. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del CH_3SNO

Fundamental	Descripción ^a	Frecuencia reportada ^a	Experimental	B3P86/6-311+G(2df)	Asignación propuesta ^b	Simetría
ν_1	estiramiento C-H	~ 3000	3028	3150	$\nu_{as}(CH_3)$	A''
ν_2	Estiramiento C-H	2912	2928	3116	$\nu_{as}(CH_3)$	A''
ν_3	estiramiento C-H	2810	2844	3020	$\nu_s(CH_3)$	A'
ν_4	estiramiento N=O	1530	1531	1648	$\nu(N=O)$	A'
ν_5	Deformación asim. CH_3	1432	1436	1468	$\delta_{as}(CH_3)$	A'
ν_6	Deformación asim. CH_3	1414		1464	$\delta_{as}(CH_3)$	A'
ν_7	Deformación asim. CH_3	1301	1304	1325	$\rho_s(CH_3)$	A'

3.S-nitrosotioles alquílicos RSNO (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂)

υ8	CH ₃ wagging	985		957	ρ _{as} (CH ₃)	A''
υ9	CH ₃ wagging	946	949	954	ρ _{as} (CH ₃)(9 0)+δ _{as} (CH ₃) (10)	A'
υ10	Estiramiento S-N	734	729	750	υ (C- S)(85)+δ(S NO)(15)	A'
υ11	estiramiento C-S	648	649	673	δ(SNO)(80) + υ(S- N)(10) + υ(C-S)(10)	A'
υ12	deformación S-N=O	375		410	υ(S- N)(85) + υ(N=O)(15)	A'
υ13	Deformación C-S-N	240		308	η(CSNO)	A''
υ14	Torsión S-N	183		266	δ(CSN)(80) + υ(S- N)(10) + δ(S NO)(10)	A'
υ15	Torsión CH ₃	No se observa		118	η(CCSN)	A''

^a Los datos fueron extraídos del trabajo de D.H. Christensen.⁶

^b La asignación se propone según los resultados de los cálculos realizados a un nivel B3P86/6-311+G(2df)

Las mayores diferencias en cuanto a la asignación propuesta y la encontrada en estudios previos radican en la asignación de las bandas reportadas a 375, 648 y 734cm⁻¹. La primera se asignó por Christensen et al. a la deformación (SNO), la segunda al estiramiento (C-S) y la tercera al estiramiento (S-N) mientras que los resultados de los cálculos realizados indican que la primera corresponde al estiramiento (S-N), a 673 cm⁻¹

se encuentra el modo de deformación (SNO) y a 750 cm^{-1} se espera el modo normal de estiramiento (C-S). En base a las diferencias halladas en la literatura y a las que surgen a partir de los resultados obtenidos, se realizó un estudio más profundo del modo de estiramiento $\nu(\text{S-N})$ y del enlace asociado. Se encuentran valores de distancias de enlace $r(\text{S-N})$ que varían entre 1,775 y 1,843 Å para la forma *syn* más estable. Si bien puede sorprender el bajo valor del número de onda correspondiente a la asignación del modo de estiramiento $\nu(\text{S-N})$, el mismo resulta consistente con una longitud de enlace elongada en relación a la distancia S-N en otras familias de compuestos. En la Tabla 3 se resumen los resultados mencionados.

Tabla 3. Distancias de enlace S-N (Å) y frecuencias normales de vibración (cm^{-1}) para las formas *anti* y *syn* de CH_3SNO obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica.

Métodos	$r(\text{S-N})$ <i>syn</i>	$\nu(\text{S-N})$ <i>syn</i>	$r(\text{S-N})$ <i>anti</i>	$\nu(\text{S-N})$ <i>anti</i>
B3LYP/6-311+G(2df)	1,823	377	1,831	373
B3PW91/6-311+G(2df)	1,802	402	1,813	392
B3PW91/cc-pVTZ	1,820	392	1,831	382
B3LYP /cc-pVTZ	1,843	368	1,853	363
B3P86/cc-pVTZ	1,813	398	1,825	387
B3P86/6-311+G(2df)	1,794	410	1,806	398
MP2(full)/cc-pVTZ	1,795	372	1,801	381

Tionitritos de etilo y 2,2,2-trifluoroetilo **(CH₃CH₂SNO y CF₃CH₂SNO)**

Los derivados estudiados en este apartado son sustancias líquidas a temperatura ambiente con alta presión de vapor tal que pueden ser estudiados en fase gaseosa. En la Figura 2 se observan muestras de ambos compuestos.

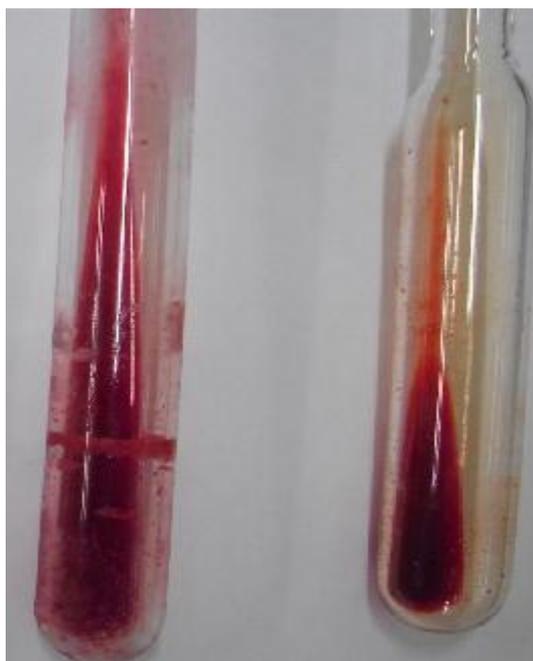


Figura 2. Muestras de tionitrato de etilo CH₃CH₂SNO (izquierda) y tionitrato de 2,2,2-trifluoroetilo CF₃CH₂SNO (derecha)

3.5 Análisis Conformacional

Como se mencionó en la Introducción de este capítulo, el interés central de este estudio es la comprensión del equilibrio conformacional del grupo tionitrato en compuestos RSNO y cómo estas propiedades conformacionales son afectadas por la naturaleza de los sustituyentes R. Obviamente, a medida que se incorporan grupos R de mayor complejidad conformacional, aumenta el número de isómeros rotacionales posibles. Para el caso de derivados con R del tipo etilo, es posible realizar un estudio

sistemático de las propiedades conformacionales de la molécula que incluya no sólo el enlace de interés central S–N, sino también el comportamiento del grupo sustituyente.

Las curvas de energía potencial para la rotación interna en torno a los enlaces C–S y S–N fueron obtenidas por optimizaciones de la estructura realizadas a ángulos diedros fijos entre 0° y 180° en pasos de 10°, a un nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df), para ambos compuestos CH₃CH₂SNO y CF₃CH₂SNO. Como se muestra en la Figura 3 (derecha) las curvas de energía potencial para la rotación en torno al enlace S–N son similares, con dos mínimos a 0 y 180°. En ambos casos, la forma más estable corresponde a la conformación *syn* (el enlace simple C–S y el enlace doble N=O en orientación *syn*periplanar). El conformero *anti* es observado a una energía más alta, aproximadamente por 0,7 kcal/mol, con los enlaces C–S y N=O en conformación antiperiplanar. Las curvas son aproximadamente simétricas con respecto al máximo local en $\delta(\text{CS-NO}) = 90^\circ$, correspondiente al estado de transición ubicado en el máximo de la barrera energética para la rotación interna a 15,2 kcal/mol (CH₃CH₂SNO) y 14,1 kcal/mol (CF₃CH₂SNO).

La Figura 3 (izquierda) muestra las curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor del enlace C–S para CF₃CH₂SNO y CH₃CH₂SNO, correspondientes a la rotación de los grupos 2,2,2-trifluoroetilo y etilo respecto al grupo –SNO, respectivamente. Para ambos compuestos, el mínimo global corresponde a una estructura de tipo *gauche* con un ángulo diedro $\delta(\text{CC-SN}) \approx 110^\circ$ para CF₃CH₂SNO, mientras que el correspondiente mínimo para el derivado etílico se encuentra en una porción más plana de la curva de energía potencial. Es importante resaltar que ambas conformaciones *syn* y *anti* alrededor del enlace C–S [$\delta(\text{CC-SN}) = 0$ y 180° , respectivamente] están ubicadas en un máximo local de las curvas de energía potencial. Posteriores cálculos de frecuencias permiten asignar a dicha forma *anti* como

correspondiente a la estructura del estado de transición rotacional que conecta dos formas *gauche* equivalentes en energía (rotámeros \pm *gauche*). Las barreras calculadas son 1,5 y 1,2 kcal.mol⁻¹, más altas en energía para el derivado de 2,2,2-trifluoroetilo sugiriendo la influencia de factores estéricos para el grupo relativamente más voluminoso CF₃CH₂-.

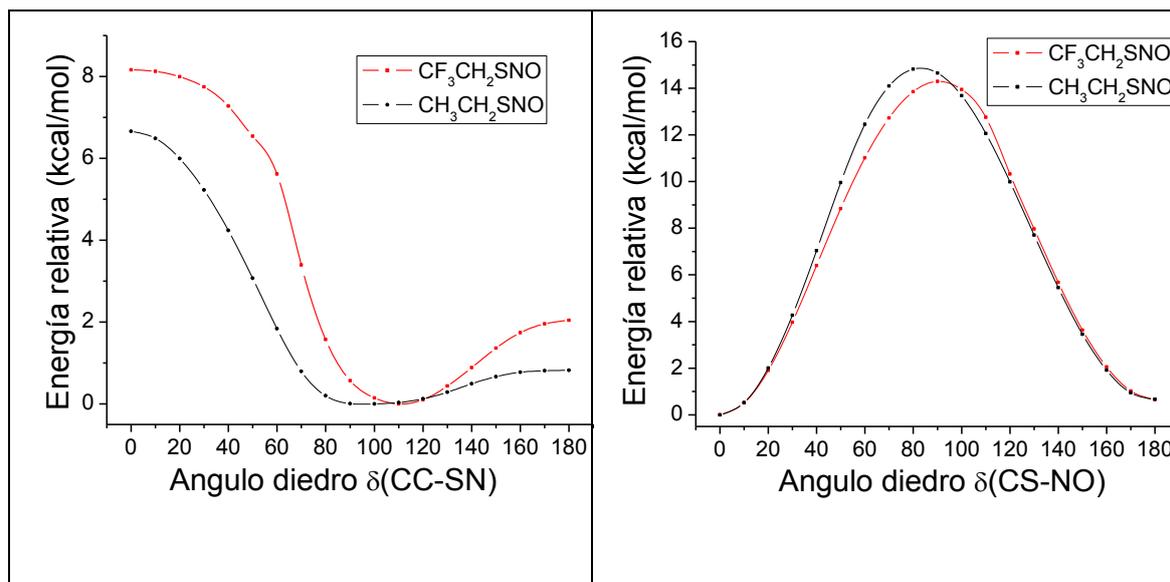


Figura 3. Curvas de energía potencial para la rotación interna en torno a los enlaces S–N (derecha) y C–S (izquierda) calculadas a un nivel [B3P86/6-311+G(2df)] para los compuestos CF₃CH₂SNO (línea roja) y CH₃CH₂SNO (línea negra).

Los cálculos de optimización de geometría y frecuencias fueron desarrollados a altos niveles de aproximaciones teóricas para cada una de las estructuras estables. Éstos incluyeron métodos tales como DFT y MP2(full) con conjuntos de funciones bases bastante completos [6-311+G(2df) y cc-pVTZ]. Siguiendo a Marazzi et al.¹² se hizo uso de tres funcionales híbridos (B3P86, B3LYP y B3PW91). La estructura optimizada de las formas *syn* y *anti* de CF₃CH₂SNO y CH₃CH₂SNO se muestran en la Figura 4. Los resultados obtenidos para todos los niveles de aproximación confirman la preferencia de la forma *syn* como el confórmero más estable. Los resultados de la diferencia de energía calculada (corregida por la energía del punto cero) y la diferencia en la energía libre de Gibbs (en kcal.mol⁻¹) entre las formas *anti* y *syn* se encuentran listadas en la Tabla 4.

Puede observarse que las funciones base polarizadas de tipo Dunning, cc-pVTZ, arrojan sistemáticamente diferencias levemente mayores en energía que los resultados obtenidos con las funciones bases tipo Pople 6-311+G(2df). Como fue observado previamente para otros tionitritos,¹² la inclusión de la correlación electrónica en el método MP2 arroja diferencias de energía mayores que las obtenidos utilizando métodos de DFT.

De acuerdo a la distribución de Boltzmann y teniendo en cuenta los valores calculados de ΔG^0 a un nivel de aproximación MP2(full)/cc-pVTZ, se espera que la forma menos estable *anti* esté presente a temperatura ambiente con una abundancia relativa de 21 y 26 % en los vapores de CF_3CH_2SNO y CH_3CH_2SNO , respectivamente.

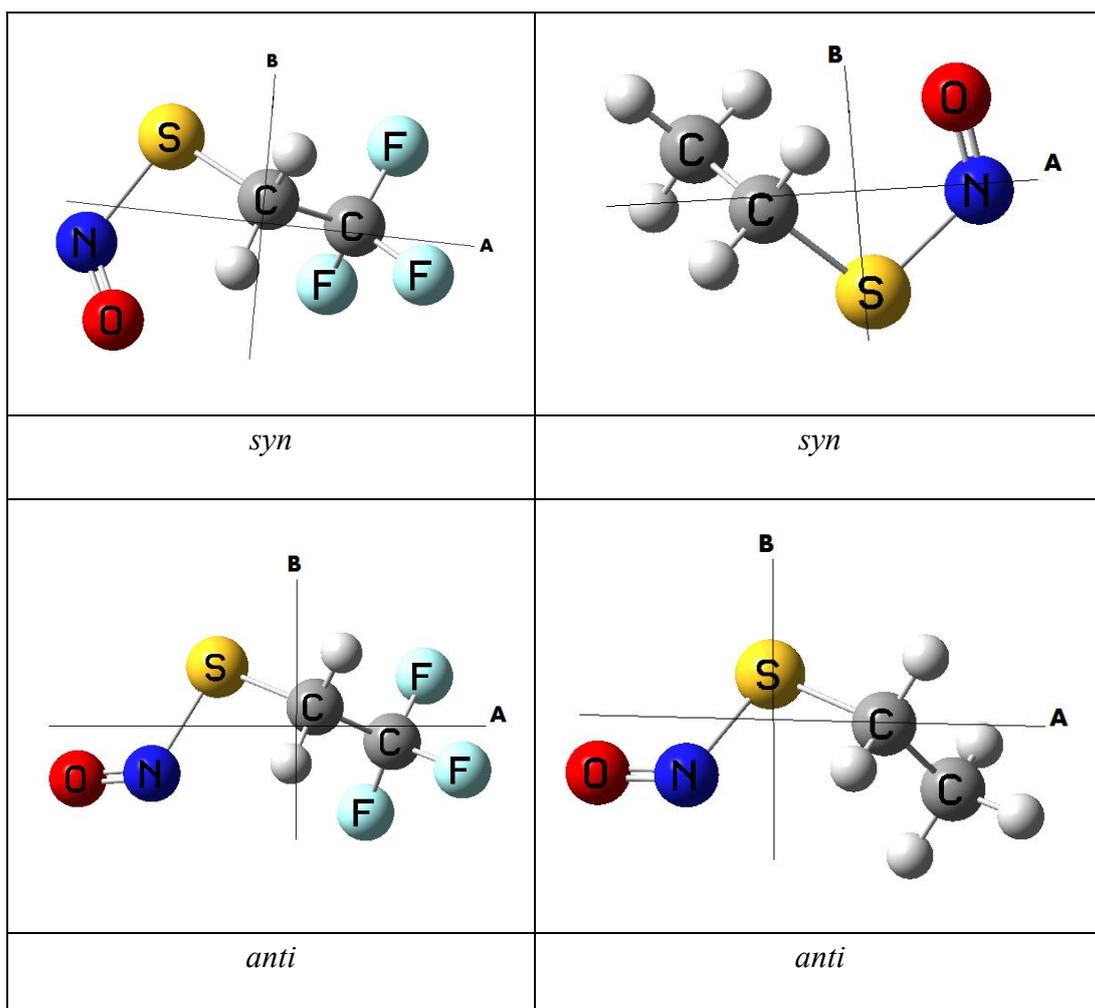


Figura 4. Modelos de los dos conformeros principales de las moléculas de CF_3CH_2SNO (izquierda) y CH_3CH_2SNO (derecha). Los ejes principales de inercia son mostrados en la figura (el eje C es perpendicular al plano formado por los ejes A y B)

Tabla 4. Valores de Energía relativa (corregida por la energía de punto cero), diferencias de energía libre de Gibbs (en kcal.mol⁻¹) y concentraciones de la forma más estable *syn* calculadas para CX₃CH₂SNO (X = F e H)

Nivel de aproximación		CF ₃ CH ₂ SNO			CH ₃ CH ₂ SNO		
		ΔE°	ΔG°	%	ΔE°	ΔG°	%
B3P86	6-311+G(2df)	0,65	0,52	71	0,68	0,82	80
	cc-pVTZ	0,75	0,65	75	0,79	0,92	83
B3LYP	6-311+G(2df)	0,37	0,25	60	0,42	0,44	68
	cc-pVTZ	0,52	0,43	68	0,58	0,66	75
B3PW91	6-311+G(2df)	0,46	0,34	64	0,51	0,64	75
	cc-pVTZ	0,56	0,46	69	0,61	0,71	77
MP2(full)	6-311+G(2df)	0,86	0,60	74	1,04	0,39	66
	cc-pVTZ	1,02	0,78	79	1,24	0,63	74

3.6 Estructura molecular

Ha sido reportado¹⁷ que diferentes métodos de cálculos utilizando conjuntos base lo suficientemente grandes reproducen estructuras RSNO que están en buen acuerdo con los valores experimentales. Los parámetros geométricos obtenidos para las estructuras moleculares optimizadas a los niveles de cálculo B3P86/6-311+G(2df) y MP2(full)/cc-pVTZ para los conformeros *syn* y *anti* de CH₃CH₂SNO y CF₃CH₂SNO están listados en la Tabla 5.

Los valores de longitudes de enlace $r(N=O)$ y $r(S-N)$ obtenidos computacionalmente [MP2(full)/cc-pVTZ] para las formas *syn* de CH₃CH₂SNO, 1,202 y 1,775 Å respectivamente, muestran un buen acuerdo con los reportados previamente (1,188 y 1,792 Å) a un nivel de cálculo QCISD/6-311G(df,p).¹⁸

Tabla 5. Parámetros geométricos obtenidos computacionalmente a distintos niveles de aproximación para los conformeros *syn* y *anti* de CX₃CH₂SNO (X = H y F) (distancias en Å, ángulos en grados).

Parámetro	CF ₃ CH ₂ SNO				CH ₃ CH ₂ SNO			
	B3P86 6-311+G(2df)		MP2(full) cc-pVTZ		B3P86 6-311+G(2df)		MP2-(full) cc-pVTZ	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
<i>r</i> (N=O)	1,174	1,168	1,182	1,178	1,183	1,178	1,202	1,194
<i>r</i> (S-N)	1,823	1,835	1,850	1,853	1,792	1,803	1,775	1,796
<i>r</i> (C-S)	1,787	1,792	1,780	1,787	1,799	1,805	1,794	1,800
<i>r</i> (C-C)	1,510	1,511	1,501	1,502	1,518	1,516	1,514	1,513
∠(SNO)	117,5	116,4	116,3	116,1	117,5	116,7	116,3	116,0
∠(CSN)	101,3	93,5	99,4	91,8	102,5	95,2	100,8	93,7
∠(CCS)	113,9	113,7	113,4	113,3	113,8	113,6	112,8	113,1
∠(SCH)	106,8	108,6	108,7	108,7	105,9	106,0	106,1	106,0
∠(CCH)	108,5	108,5	108,3	108,3	111,5	111,6	111,6	111,6
∠(HCH)	109,0	108,9	109,4	109,4	107,7	107,6	108,3	108,1
∠(XCC)	111,3	111,3	111,2	111,2	110,9	110,9	110,5	110,5
∠(XCX)	107,5	107,6	107,7	107,7	108,0	108,0	108,4	108,4
∠(CS-NO)	0,4	179,4	0,4	178,0	0,3	179,0	0,5	177,9
∠(NS-CC)	110,1	107,9	98,9	102,5	97,9	107,7	83,6	97,8
∠(SC-CX)	179,3	179,3	178,6	179,8	179,8	179,0	179,0	179,4

El enlace N=O presenta una longitud mayor en los conformeros *syn* de ambos compuestos estudiados. Por otro lado, y en acuerdo con resultados previos¹² para

3.S-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

compuestos RSNO primarios el enlace S–N es más largo en el conformero *anti* que en el *syn*. Según lo sugerido por Timerghazin et al.^{1,19} la repulsión entre los pares de electrones del azufre y del oxígeno podría ser responsable del alargamiento del enlace S–N en las formas *anti*.

Diferencias entre los parámetros geométricos de ambos conformeros son evidenciadas al observar los valores de ángulo CSN en CH_3CH_2SNO y CF_3CH_2SNO . En efecto los valores calculados mediante el empleo de la aproximación MP2(full)-cc-pVTZ para $\angle(CSN)$ son 91,8 y 93,7° para la forma *anti* de CH_3CH_2SNO y CF_3CH_2SNO , respectivamente, los cuales son aprox. 8° más pequeños que los respectivos ángulos en las formas *syn*. Esta tendencia puede ser interpretada también a partir de los efectos estéricos presentes en la forma *syn*, principalmente debido a la repulsión de los pares libres de electrones formalmente ubicados sobre los átomos de azufre y oxígeno.

Cuando se comparan los parámetros geométricos obtenidos para CF_3CH_2SNO y CH_3CH_2SNO , se encuentran diferencias importantes especialmente en lo que respecta al grupo tionitrito. Ambos métodos de cálculos utilizados reproducen la misma tendencia. Considerando específicamente la aproximación MP2(full)/cc-pVTZ se puede concluir que el enlace N=O es 0,02 Å más corto en el compuesto fluorado, mientras que el enlace S–N es más largo en 0,075 Å. En concordancia con resultados recientes¹⁸ el enlace S–N en CX_3CH_2SNO ($X = H$ y F) debe ser considerado como un enlace simple, con una longitud de enlace elevada, que sugiere la formación de un enlace débil. Estos resultados contradicen reportes previos que indicaban un carácter de doble enlace para la unión S–N.¹⁹ Además, la labilidad del enlace S–N observada en CF_3CH_2SNO podría ser un factor relevante que contribuye a explicar la alta inestabilidad observada experimentalmente en estos compuestos.

3.7 Análisis Vibracional

Las Figuras 5 y 6 muestran los espectros FTIR medidos en fase gaseosa para CH_3CH_2SNO y CF_3CH_2SNO , respectivamente. Cálculos de frecuencia a un nivel de aproximación MP2(full)/cc-pVTZ fueron realizados para complementar los resultados experimentales. Una asignación tentativa de las bandas observadas fue llevada a cabo basándonos en los vectores de desplazamiento calculados para los modos fundamentales, así como de la comparación con espectros de moléculas relacionadas, particularmente CX_3SNO ($X = F^{11}$ y H^{3-6}). Los análisis vibracionales previamente reportados para las especies CH_3CH_2SNO han sido especialmente considerados a la luz de los nuevos datos disponibles. Además, se han realizado, en el marco de aproximación de armonicidad, estudios de distribución de energía potencial (PED) asociados con cada modo normal de vibración. Del análisis de PED, resulta claro que muchas vibraciones presentan un alto grado de mezcla de sus coordenadas de simetría. Una asignación tentativa para las bandas características más intensas y sobresalientes de los espectros vibracionales de las moléculas pudo ser discutida. Las Tablas 6 y 7 listan los resultados vibracionales para CH_3CH_2SNO y CF_3CH_2SNO , respectivamente.

Es bien sabido que el análisis detallado del contorno de bandas en el espectro infrarrojo puede proveer importante información respecto a la estructura en estado gaseoso de los rotámeros.²⁰⁻²² El contorno observado experimentalmente para las bandas del espectro infrarrojo en fase gaseosa para CF_3CH_2SNO y CH_3CH_2SNO está listado en las Tablas 6 y 7. Las constantes rotacionales calculadas (cm^{-1}) y los parámetros moleculares, en conjunto con la separación estimada entre las ramas P y R [$\Delta\nu(PR)$ valores en cm^{-1}] –obtenidos siguiendo el método clásico de Seth-Paul²⁴– están listados en la Tabla 8. Ambas moléculas pueden clasificarse como rotores asimétricos prolados.

Se observa que debido a los valores elevados de ρ^* ($\rho^* > 1$) que se calculan, la estructura de banda PQQR es la esperada para un contorno tipo B.

Una asignación tentativa asociada al espectro infrarrojo del tionitrito de etilo, CH_3CH_2SNO , fue reportada tempranamente por Philippe y Moore,³ asumiendo que dicho compuesto pertenecía al grupo puntual de simetría C_s . Sin embargo, con ayuda de los cálculos químico cuánticos, fue claramente demostrado que CH_3CH_2SNO adopta una simetría C_1 .¹⁷ El parámetro de simetría ($\kappa = -0.42$) calculado a un nivel [MP2(full)/cc-pVTZ] para el conformero *syn* CH_3CH_2SNO , con una simetría C_1 indica que la molécula puede ser clasificada también como un rotor prolado asimétrico. Cuando se comparan los resultados con el derivado trifluorado se encuentran valores mayores para la separación entre las ramas P- y R- en acuerdo con la menor masa del H respecto a los átomos de flúor. El $\Delta\nu(PR)$ esperado para la forma *syn* más estable es 16,4 , 12,6 y 24,6 cm^{-1} para una banda tipo A, B y C respectivamente.

Tionitrito de etilo, CH_3CH_2SNO

La Figura 5 muestra el espectro FTIR medido en fase gaseosa para CH_3CH_2SNO . El mismo muestra claramente a 2988 y 2981 cm^{-1} bandas asociadas a los modos de vibración antisimétricos correspondientes al grupo CH_3 y a 2888 cm^{-1} la banda asociada a la vibración simétrica del mismo grupo. A 2945 cm^{-1} una banda con una estructura de banda PQR bien definida puede ser asignada al modo de estiramiento C–H antisimétrico del grupo.

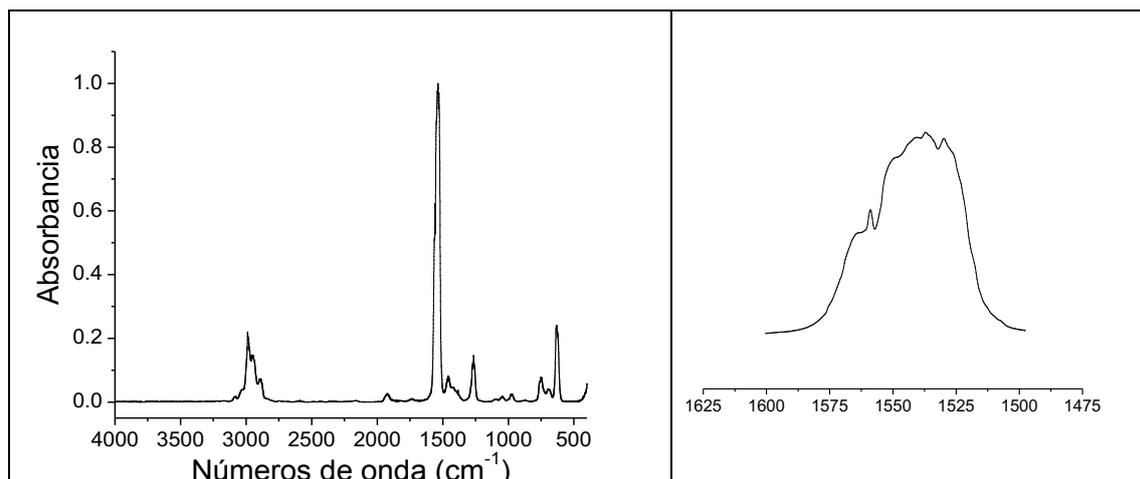


Figura 5. Espectro infrarrojo medido a 11 mbar (celda de vidrio, 10 cm de camino óptico, ventanas de KBr, 2 mm de espesor). La figura de la derecha muestra la ampliación de la zona de absorción correspondiente a $\nu(N=O)$.

El modo de estiramiento $\nu(N=O)$ y su primer sobretono pueden ser usados para resolver una de las preguntas fundamentales en el estudio del equilibrio conformacional presente en las especies estudiadas. Este modo normal de vibración puede ser asignado a una banda ancha e intensa con un contorno de banda aproximado al tipo B y el máximo a 1538 y 1530 cm^{-1} , en perfecto acuerdo con el valor previamente reportado 1534 cm^{-1} .³ El contorno tipo B puede ser originado por el casi paralelismo entre este oscilador en relación con el eje principal de inercia B (Figura 4). Es interesante notar que superpuesta a esta banda, a valores de energía mayores, y centrada en 1559 cm^{-1} se observa en el espectro infrarrojo en fase gaseosa una banda de tipo A (ver Figura 5). Es razonable asumir que esta absorción corresponde al estiramiento N=O de la forma *anti*, en acuerdo con la orientación relativa de este oscilador respecto al momento de inercia principal detallado en la Figura 4. Las separaciones entre las ramas para las bandas tipo A y B también muestran buen acuerdo con los resultados calculados listados en la Tabla 8. La asignación relacionada con los estiramientos N=O para los dos rotámeros es confirmada al evaluar los sobretonos de dichos modos. Centradas en 3083 y 3034 cm^{-1} dos bandas débiles con contornos B y A, respectivamente, pueden ser observadas en los

3.*S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

espectros FTIR de muestras en fase gaseosa. Estas bandas pueden ser asignadas de manera sencilla a los primeros sobretonos de los estiramientos N=O para las formas *anti* y *syn*, respectivamente, teniendo en cuenta sus contornos, intensidades relativas y las anarmonicidades observadas mediante la evaluación de la diferencia entre sus números de onda con respecto al doble del valor de los dos modos fundamentales (con un resultado de 49 y 25 cm^{-1} , respectivamente, para el modo fundamental de vibración N=O correspondiente a los rotámeros *anti* y *syn*, respectivamente). Los valores de frecuencias calculados al nivel MP2(full)/cc-pVTZ para los modos fundamentales $\nu(N=O)$ son muy bajos (1524 y 1492 cm^{-1} para los conformeros *anti* y *syn*, respectivamente).

En acuerdo con las asignaciones vibracionales previamente reportadas,²⁴ las bandas a 1464, 1457 y 1384 cm^{-1} son tentativamente asociadas con las deformaciones de los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente.

Tal como lo reconocieron Philippe y Moore,²⁴ la asignación de los modos vibracionales correspondientes a los estiramientos C-S, S-N y la deformación S-N=O no resultan sencillas. Sin embargo, y basados en los resultados derivados del análisis de los contornos de banda y de los cálculos químico-cuánticos una asignación tentativa se lista en la Tabla 6. Las absorciones débiles a 1045 cm^{-1} y la banda tipo B centrada en 974 cm^{-1} pueden tener su origen en los modos fundamentales de vibración $\nu(C-C)$ y $\rho_{as}(CH_3)$. Según la base del análisis de distribución de energía potencial, la banda centrada a 693 cm^{-1} se asigna ahora al estiramiento $\nu(C-S)$. La banda tipo AB de intensidad media observada a 629 cm^{-1} es generada por el movimiento de deformación $\delta(SNO)$, en buen acuerdo con el valor obtenido computacionalmente (648 cm^{-1}). Los resultados de los cálculos MP2(full)/cc-pVTZ sugieren que el modo de estiramiento $\nu(S-N)$ contribuye a una vibración presente en el espectro en la región próxima a 400

3-*S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

cm^{-1} (el valor computado para la forma *syn* es 398 cm^{-1}). Como se observa en la Figura 5, una banda incompleta aparece en el límite de nuestro espectrómetro. Las bandas que aparecen a 2167 y 1923 cm^{-1} corresponden a la combinación las señales correspondientes a los modos normales $\nu(N=O) + \delta(SNO)$ y $\nu(N=O) + \nu(S-N)$ respectivamente.

Tabla 6: Números de onda experimentales y calculados y asignación de los modos de vibración del CH_3CH_2SNO

IR gas ^a	Contorno de banda ($\Delta\nu(PR)$)	MP2(full)/cc-pVTZ ^b		Asignación tentativa (P.E.D) ^c
		<i>syn</i>	<i>anti</i>	
3089 QR (vw) 3078 QP (vw)	B (11)			$2*\nu(N=O)$ <i>anti</i>
3041 R 3034 Q (vw) 3029 P	A (12)			$2*\nu(N=O)$ <i>syn</i>
2988 (vw)		3187(4)	3183 (5)	$\nu_{as}CH_3(90)+\nu_{as}(CH_2)(10)$
2981 (vw)		3172(6)	3168 (7)	$\nu_{as}CH_3(100)$
2953 R 2945 Q(vw) 2938 P	A (15)	3155(<1)	3154 (<1)	$\nu_{as}(CH_2)(80)+$ $\nu_s(CH_3)(10)+\nu_s(CH_2)(10)$
		3100(4)	3107 (4)	$\nu_s(CH_2)(70)+\nu_s(CH_3)(20)+\nu_{as}(CH_2)(10)$)
2888 (vw)		3099(7)	3095 (8)	$\nu_s(CH_3)(80)+\nu_s(CH_2)(20)$
2167(vw)				$\nu(N=O) + \delta(SNO)$
1923(vw)				$\nu(N=O) + \nu(S-N)$
1564 R 1559 Q (vs) 1550 P	A (14)		1524 (100)	$\nu(N=O)(80)+\delta_{as}(CH_2)(20)$ (<i>anti</i>)
1538 QR (s) 1530 QP (s)	B (8)	1492(100)		$\nu(N=O)(80)+\rho(CH_2)(20)$ (<i>syn</i>)
1464 (w)		1457(27)	1478 (2)	$\delta_{as}(CH_3)(100)$
		1525(2)	1522 (29)	$\delta_{as}(CH_3)(100)$
1457 w)		1521(<1)	1520 (37)	$\delta_s(CH_3)(100)$

		1421(4)	1423 (2)	$\delta_s(\text{CH}_3)(100)$
1384 (vw)		1307(10)	1315 (7)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)(85) + \rho_s(\text{CH}_2)(15)$
1272 R	AC (23)	1294(1)	1299 (3)	$\rho_s(\text{CH}_2)(80) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)(20)$
1265 Q (vw)				
1259 P				
1045 (vw)		1096(1)	1102 (0.1)	$\nu(\text{C-C})(60) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)(40)$
		1062(1)	1067 (3)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)(50) + \rho_s(\text{CH}_2)(35) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)(15)$
981 (vw) QR	B (10)	1007(2)	1011 (3)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)(45) + \nu(\text{C-C})(45) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)(10)$
974 (vw) QP				
752 (w)		768(21)	761 (5)	$\rho(\text{CH}_2)(40) + \delta(\text{SNO})(30) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)(30)$
693 (vw)		713(1)	721 (5)	$\nu(\text{C-S})(80) + \rho(\text{CH}_2)(20)$
635 (w) R	AB (12)	648(33)	658 (66)	$\delta(\text{SNO})(60) + \rho(\text{CH}_2)(25) + \nu(\text{S-N})(15) + \nu(\text{C-S})(10)$
623 (w) P				
aprox. 375(s)		398(68)	394 (41)	$\nu(\text{S-N})(100)$
		371(4)	327 (7)	$\delta(\text{CCS})(55) + \eta(\text{CS-NO})(45)$
		305(3)	292 (6)	$\eta(\text{HC-CS})(55) + \delta(\text{CSN})(45)$
		248(<1)	211 (<1)	$\eta(\text{CS-NO})(65) + \delta(\text{CCS})(35)$
		210(3)	194 (8)	$\eta(\text{CS-NO})(50) + \delta(\text{CSN})(50)$
		91(<1)	38 (<1)	$\eta(\text{CC-SN})(100)$

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil.

^b Entre paréntesis se indica la intensidad de banda relativa para las dos formas estables, Intensidad IR (100% = 204 km/mol para la forma *syn-gauche* y 100% = 220 km/mol para la forma *anti*). ^c Aunque no se indica, tanto la asignación como los valores PED corresponden al conformero mas estable, sólo se citan contribuciones mayores al 10%.

Tionitrato de 2,2,2, trifluoroetilo CF₃CH₂SNO

Como se mencionó anteriormente, el espectro IR en fase gaseosa de los RSNOs se caracteriza por presentar una absorción intensa en el rango 1700–1500 cm⁻¹, la cual corresponde al modo de estiramiento $\nu(\text{N=O})$.³ Este modo es muy sensible a la naturaleza del sustituyente R. Como ya se hizo mención, para CH₃SNO los valores correspondientes son 1548 y 1527 cm⁻¹ para las formas *anti* y *syn*, respectivamente,

como se determinó a partir de experiencias de aislación en matrices.⁷ Para el compuesto relacionado *anti*-CF₃SNO, este modo es observado a 1700 y 1660 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo en fase sólida y vapor, respectivamente.¹¹

En línea con esta tendencia, las vibraciones correspondientes a los estiramientos N=O para las formas *anti*- y *syn*- CF₃CH₂SNO son observadas en el espectro de la Figura 6 a números de onda mayores que las correspondientes a sus rotámeros en el compuesto análogo CH₃CH₂SNO.

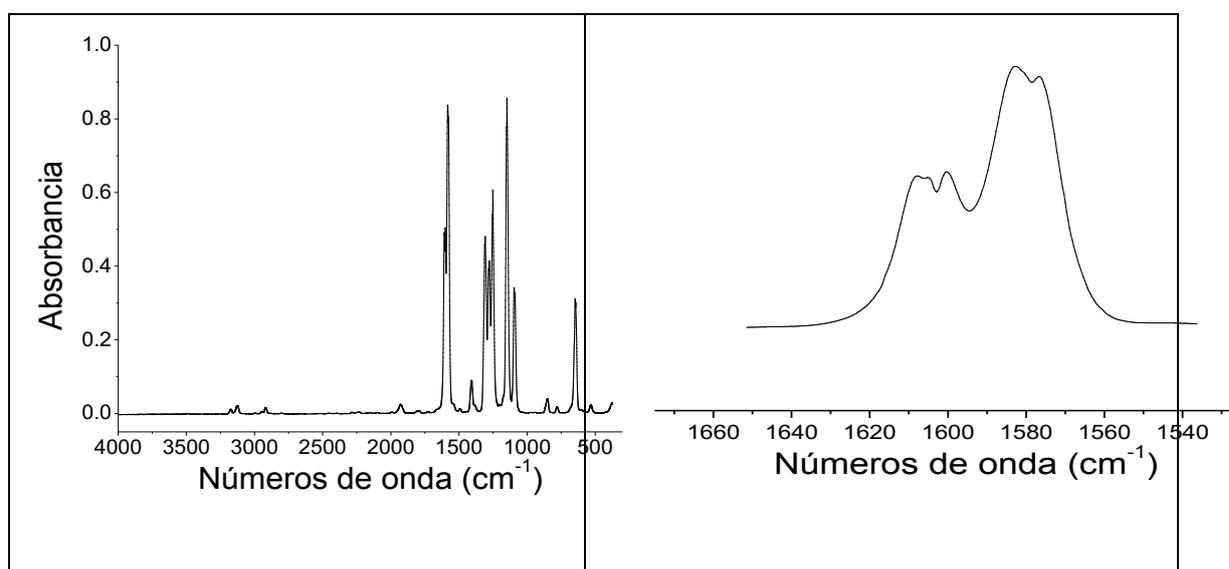


Figura 6. Espectro infrarrojo medido a 10 mbar (celda de vidrio, 10 cm de camino óptico, ventanas de KBr, 2mm de espesor). La parte derecha de la figura muestra la ampliación de la zona de absorción correspondiente al estiramiento $\nu(N=O)$.

Una absorción bien definida con estructura de banda PQR a 1605 cm⁻¹ es asignada al estiramiento N=O de la forma *anti* teniendo en cuenta la envolvente y la comparación con los resultados computacionales (Tabla 7). A menores número de ondas otra absorción con contorno tipo B- centrada a 1580 cm⁻¹ puede ser asignada a la vibración correspondiente al estiramiento N=O del rotámero más abundante *syn*. Como en el caso del análogo metilado, la evaluación del sobretono del modo N=O es indicativo para establecer el comportamiento conformacional de la molécula. Como en el caso de las especies ya analizadas y centrada en 3173 (contorno tipo B) y 3127 cm⁻¹

3. *S*-nitrosotioles alquílicos $RSNO$ ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

(contorno tipo A) dos bandas pueden ser asignadas al primer sobretono del modo correspondiente al estiramiento $N=O$ de ambos conformeros *anti* y *syn*, respectivamente, en vistas de sus envolventes, la separación de las bandas, intensidad relativa y la diferencia entre ellas cuando se las compara con el modo normal de vibración $N=O$ (46 y 25 cm^{-1} , respectivamente).

Para la especie CF_3SNO las vibraciones correspondientes a los estiramientos $\nu(C-F)$ fueron asignadas a las tres absorciones intensas observadas en el espectro infrarrojo a 1168 (A''), 1124 (A') y la totalmente simétrica (A') a 1099 cm^{-1} .¹¹ En el espectro de CF_3CH_2SNO , las absorciones intensas centradas a 1148 cm^{-1} (con estructura PQR) y la banda tipo B centrada en 1093 cm^{-1} se asignan a los modos de estiramiento antisimétricos $C-F$, mientras que el estiramiento simétrico aparece como una señal de menor intensidad a 853 cm^{-1} .

Es dificultoso asignar con seguridad las vibraciones correspondientes a los estiramientos $\nu(C-S)$ y $\nu(S-N)$ en el compuesto CF_3CH_2SNO , ya que ambos modos vibracionales son sensibles a la sustitución en el azufre. Por ejemplo, diferencias extremas fueron reportadas para la vibración correspondiente al estiramiento $\nu(C-S)$ que fue reportado a 731 cm^{-1} en CH_3SNO , mientras que presenta un corrimiento a menores números de onda (442 cm^{-1}) cuando se sustituye con átomos de flúor en CF_3SNO .¹¹ Por otro lado, el modo $\nu(S-N)$ fue reportado a 759 cm^{-1} en CF_3SNO ,¹¹ mayor valor que en el caso de CH_3SNO , en donde se asigna en literatura 649 cm^{-1} . En acuerdo con estas características, una banda de intensidad media con un contorno de tipo A centrada a 781 cm^{-1} es observada en el espectro infrarrojo de CF_3CH_2SNO , la cual es tentativamente asignada al estiramiento $\nu(C-S)$, mientras que el estiramiento $\nu(S-N)$ es computado a 295 cm^{-1} , por debajo del corte de las ventanas de KBr usadas en las medidas y por lo tanto por debajo del límite de nuestro espectrómetro.

Tabla 7. Números de onda experimentales y calculados y asignación de los modos de vibración del CF_3CH_2SNO

IR (gas) ^a	Contorno de banda. ($\Delta\nu$ (PR))	MP2(full)/cc-pVTZ ^b		Asignación tentativa (PED)
		<i>syn</i>	<i>Anti</i>	
3176 QR (vw) 3169 QP (vw)	B (7)			$2*\nu(N=O)$ <i>anti</i>
3132 R 3127 Q (vw) 3123 P	A (9)			$2*\nu(N=O)$ <i>syn</i>
3000 QR (vw) 2993 QP (vw)	B (7)	3187 (<1)	3188 (<1)	$\nu_{as}(CH_2)(70) + \nu_s(CH_2)(30)$
2951 R 2947 Q (vw) 2942 P	A (9)	3079 (3)	3115 (2)	$\nu_s(CH_2)(70) + \nu_{as}(CH_2)(30)$
2921 (vw)				?
2285 (vw)				$2*\delta_s(CH_2)$
2234 (vw)				$\delta_{as}(CH_2) + \delta_{as}(CH_2)$
1930 (vw)				$\nu(N=O) + \delta(SNO)$

3: *S*-nitrosotioles alquílicos RSNO (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂)

1608 R 1605 Q (s) 1600 P	A (8)		1586 (100)	$\nu(\text{N}=\text{O})$ (95) (<i>anti</i>)
1583 QR (vs) 1577 QP (vs)	B (6)	1572 (100)		$\nu(\text{N}=\text{O})$ (100) (<i>syn</i>)
1408 (vw)		1452 (12)	1461 (6)	$\Delta(\text{CH}_2)(80) + \nu(\text{C}-\text{C})(10) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)(10)$
1312 R 1308 Q (s) 1304 P	A (8)	1358 (46)	1367 (32)	$\nu(\text{C}-\text{C})(40) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)(25) + \nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)(20) + \delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)(15)$
1283 QR (s) 1277 PQ (s)	B (6)	1325 (41)	1326 (30)	$\rho(\text{CH}_2)(45) + \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)(45) + \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (10)$
1254 R 1251 Q (s) 1246 P	A (8)	1287 (38)	1291 (28)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)(45) + \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)(35) + \delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)(10) + \nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)(10)$
1151 R 1148 Q (vs) 1144 P	A (7)	1184 (65)	1186 (52)	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)(65) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)(25) + \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(10)$

3: *S*-nitrosotioles alquílicos RSNO (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂)

1096 QR (m) 1090 QP (m)	B (6)	1131 (32)	1132 (17)	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)(50) + \rho(\text{CH}_2)(50)$
855 QR (w) 850 QP (w)	B (5)	884 (2)	886 (4)	$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)(50) + \nu(\text{C-C})(30) + \nu(\text{C-S})(20)$
		867 (<1)	879 (3)	$\rho(\text{CH}_2)(75) + \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)(15) + \delta(\text{CSN})(10)$
784 R 781 Q (vw) 776 P	A (8)	813 (1)	816 (<1)	$\nu(\text{C-S})(60) + \nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)(15) + \delta(\text{CCS})(15) + \rho_{\text{s}}(\text{CF}_3)(10)$
648 QR (m) 643 QP (m)		673 (24)	665 (28)	$\delta(\text{S-NO})(90) + \nu(\text{S-N})(10)$
	B (5)	659 (6)	657 (7)	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)(70) + \delta(\text{CCS})(10) + \nu(\text{CC})(10) + \nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)(10)$
534 QR (vw) 529 QP (vw)	B (5)	546 (1)	545 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(70) + \delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)(10) + \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(10) + \nu(\text{C-S})(10)$
		541 (2)	544 (<1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(90) + \rho(\text{CH}_2)(10)$
		390 (1)	395 (7)	$\rho_{\text{as}}(\text{CF}_3)(45) + \rho(\text{CH}_2)(15) + \rho_{\text{s}}(\text{CF}_3)(15) + \delta(\text{CSN})(15) + \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(10)$
		359 (1)	362 (0.7)	$\rho_{\text{as}}(\text{CF}_3)(35) + \rho_{\text{s}}(\text{CF}_3)(35) + \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)(15) + \nu(\text{C-S})(15)$
		295 (38)	293 (23)	$\nu(\text{S-N})(70) + \nu(\text{N=O})(15) + \eta(\text{CSNO})(15)$

3: *S*-nitrosotioles alquílicos RSNO (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂)

		269 (20)	223 (<1)	N(S-N)(50) + ν (CSNO)(40) + ν (N=O)(10)
		235 (4)	208 (8)	Δ (CSN)(75) + ρ_{as} (CF ₃)(15) + ν (S-N)(10)
		170 (<1)	179 (1)	Δ (CCS)(65) + ρ_{as} (CF ₃)(25) + ν (S-N)(10)
		73 (<1)	71 (<1)	ν (CF ₃)(85) + δ (CSN)(15)
		51 (<1)	42 (<1)	η (CCSN)

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil. ^b Entre paréntesis se indica la intensidad de banda relativa para las dos formas estables, Intensidad IR (100% = 204 km/mol para la forma *syn-gauche* y 100% = 220 km/mol para la forma *anti*). ^c Aunque no se indica, tanto la asignación como los valores PED corresponden al conformero mas estable, solo se citan contribuciones mayores al 10%.

3: *S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

El parámetro de simetría ($\kappa = -0.84$) calculado a un nivel [MP2(full)/cc-pVTZ] para *syn* CF₃CH₂SNO indica que dicha molécula puede ser clasificada como un rotor prolado asimétrico. La separación entre las ramas P- y R- son 9,8 , 7,8 y 14,6 cm⁻¹ para bandas tipo A, B y C, respectivamente. Separaciones levemente menores son esperadas para el conformero *anti*, como se muestra en la Tabla 8. Sin embargo, se puede diferenciar entre los conformeros *syn* y *anti* a partir del análisis de los contornos de banda tipo A, B o C según la orientación relativa del momento dipolar de transición del modo en cuestión respecto a los ejes de inercia principales *A*, *B*, y *C*. Es así que los valores encontrados en los espectros experimentales mostraron un buen acuerdo con los valores esperados, representando un conjunto de evidencia adicional para la asignación de las bandas presentada en la Tabla 7.

Tabla 8. Constantes rotacionales (cm⁻¹), parámetros de asimetría y separación de las ramas P-R (cm⁻¹) calculadas a un nivel MP2(full)/cc-pVTZ para CX₃CH₂SNO (X= H y F)

		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>K</i>	ρ^*	<i>B</i>	<i>S</i> (β)	$\Delta\nu(\text{PR})^b$		
									<i>A</i> ()	<i>B</i> (\perp)	<i>C</i> (\perp)
CH ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	0,1968	0,1157	0,0825	-0,420	0,988	0,701	1,33	16,44	12,62	24,65
	<i>anti</i>	0,3244	0,0753	0,0677	-0,437	3,411	3,552	1,18	12,86	10,86	19,29
CF ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	0,1016	0,0395	0,0341	-0,840	1,708	1,572	1,265	9,8	7,8	14,8
	<i>anti</i>	0,1215	0,0317	0,0296	-0,953	2,897	2,829	1,206	8,5	7,1	12,8

^a Parámetros de asimetría: $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$, $\rho^* = (A - C)/B$, $\beta + 1 = A/B$ (prolate top), $\log S(\beta) = 0.712/(\beta + 4)^{1.13}$. ^b Separación P-R definida y calculada según el procedimiento establecido por Seth-Paul.²⁴

3.8 Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹⁹F

Los espectros de RMN de ¹H, ¹⁹F y ¹³C de CF₃CH₂SNO fueron realizados a temperatura ambiente y para esto se usaron muestras de la sustancia contenidas en tubos

3: *S*-nitrosotioles alquílicos $RSNO$ ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

de vidrio de 4 mm de diámetro sellados a la llama y en vacío, los que se colocaron dentro de tubos de RMN de 5 mm de diámetro.

En la Figuras 7, 8 y 9 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear que fueron medidos para el tionitrito de 2,2,2,-trifluoroetilo. Pese a la ya mencionada inestabilidad de este tipo de compuestos se logró obtener resultados que indican la presencia del *S*-nitrosotiol en un alto grado de pureza.

En el espectro de hidrógeno 1H mostrado en la Figura 7 se observan dos señales de multiplicidad 4 (cuartetos). La señal de mayor intensidad se asocia al grupo CH_2- de la molécula CF_3CH_2SNO y aparece a un desplazamiento químico $\delta = 3,43$ ppm. Del espectro puede calcularse una constante de acoplamiento a 3 átomos $^3J_{(F,H)} = 9,8$ Hz. La integración de la señal minoritaria muestra que representa sólo un 6% y se asigna tentativamente a restos de CF_3CH_2SH utilizado como reactivo de partida en la síntesis. Esta misma impureza se observa, casi representando el mismo porcentaje, en el espectro de ^{19}F medido (ver Figura 8). La señal asociada se desplaza a valores de campo ligeramente mayores, respecto de la señal correspondiente a los átomos de flúor de la molécula de *S*-nitrosotiol, la cual se observa a $\delta = -65,9$ ppm y exhibe el mismo acoplamiento observado en el espectro protónico $^3J_{(F,H)} = 9,8$ Hz.

Por último se midió para el tionitrito fluorado el espectro ^{13}C , el cual como se observa en la Figura 9, muestra dos señales de multiplicidad 4 (cuartetos) a valores de desplazamiento químico $\delta = 127,1$ ($^1J_{(F,C)} = 277$ Hz) y $43,4$ ($^2J_{(F,C)} = 31$ Hz) ppm. Estas señales se asignan al átomo de carbono del grupo CF_3 y CH_2 respectivamente y los valores de acoplamiento y desplazamiento químico están en buena concordancia con los reportados para la especie relacionada $(CF_3CH_2S)_4Sn^{26}$

3: *S*-nitrosotioles alquílicos RSNO ($R = -CH_3, -CH_2CH_3, -CH_2CF_3, -CH(CH_3)_2$)

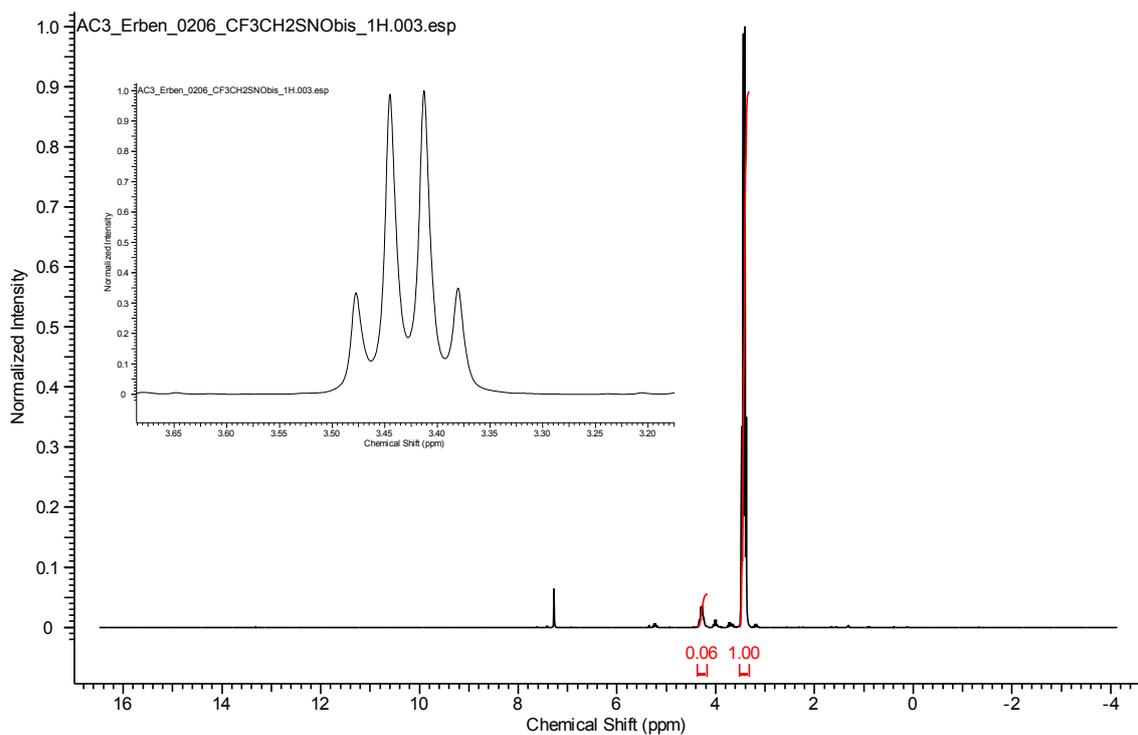


Figura 7. Espectro de ^1H RMN de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SNO}$. Arriba a la izquierda se muestra ampliada la señal mayoritaria

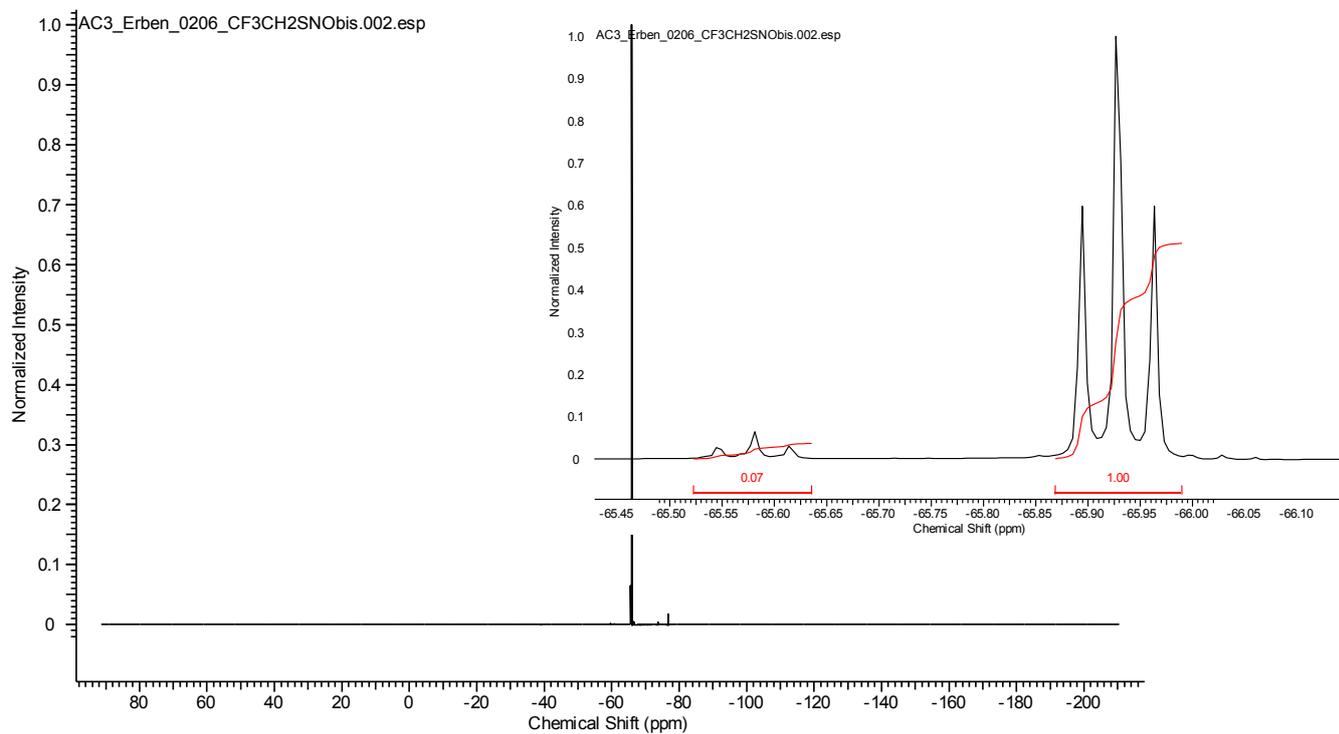


Figura 8. Espectro de ^{19}F RMN de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SNO}$. Arriba a la derecha se muestra ampliada la señal mayoritaria

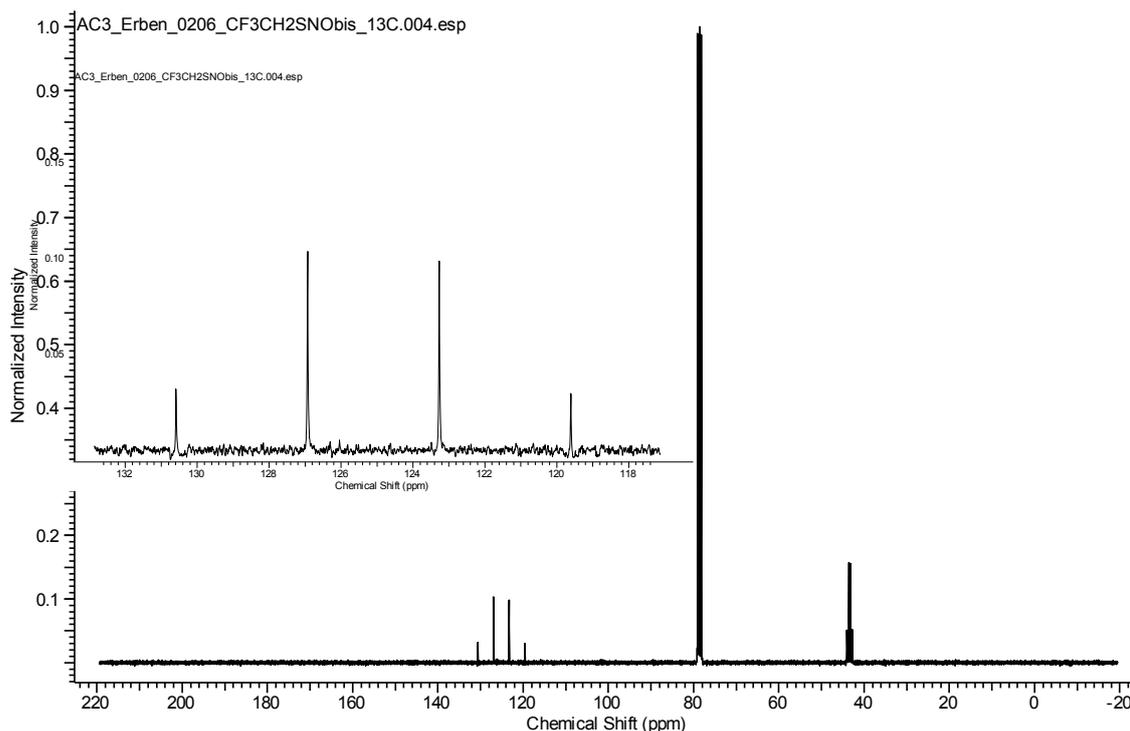


Figura 9. Espectro de ^{13}C RMN de CF_3CH_2SNO . Arriba a la izquierda se muestra ampliada la señal correspondiente al átomo de carbono del grupo CF_3

Tionitrilo de isopropilo $(CH_3)_2CHSNO$

3.9 Análisis conformacional

De manera similar a la estrategia adoptada para el estudio anterior, se calcularon las curvas de energía potencial a un nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df) y MP2/6-311+G(2df) para las rotaciones internas en torno a los enlaces C–S y S–N. Esto se realizó a partir de optimizaciones parciales de la estructura manteniendo los ángulos diedros de interés en valores fijos entre 0° y 180° en pasos de 30° . Como se muestra en la Figura 10 (derecha) las curvas de energía potencial para la rotación en torno al enlace S–N son similares, con dos mínimos a 0 y 180° . En ambos casos, la forma más estable corresponde a la conformación *anti* (el enlace simple C–S y el enlace doble N=O en orientación antiperiplanar). El conformero *syn* (con respecto a los enlaces C–S y N=O) es observado a una energía superior de aproximadamente de 1 kcal.mol^{-1} (B3P86/6-

311+G(2df). Las curvas son simétricas con respecto al máximo local que se corresponde con un ángulo de torsión $\delta(\text{CS-NO}) = 90^\circ$ que se corresponde al estado de transición ubicado en el máximo de la barrera energética para la rotación interna a $13,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

La Figura 10 (izquierda) muestra las curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor del enlace C-S para $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$, correspondientes a la rotación del grupo isopropilo respecto al grupo -SNO. El método MP2/6-311+G(2df) muestra tres mínimos correspondientes a estructuras de tipo *gauche* con ángulos diedros $\delta(\text{CC-SN}) \approx 90^\circ$, $\delta(\text{CC-SN}) \approx 150^\circ$ o $\delta(\text{CC-SN}) \approx 300^\circ$.

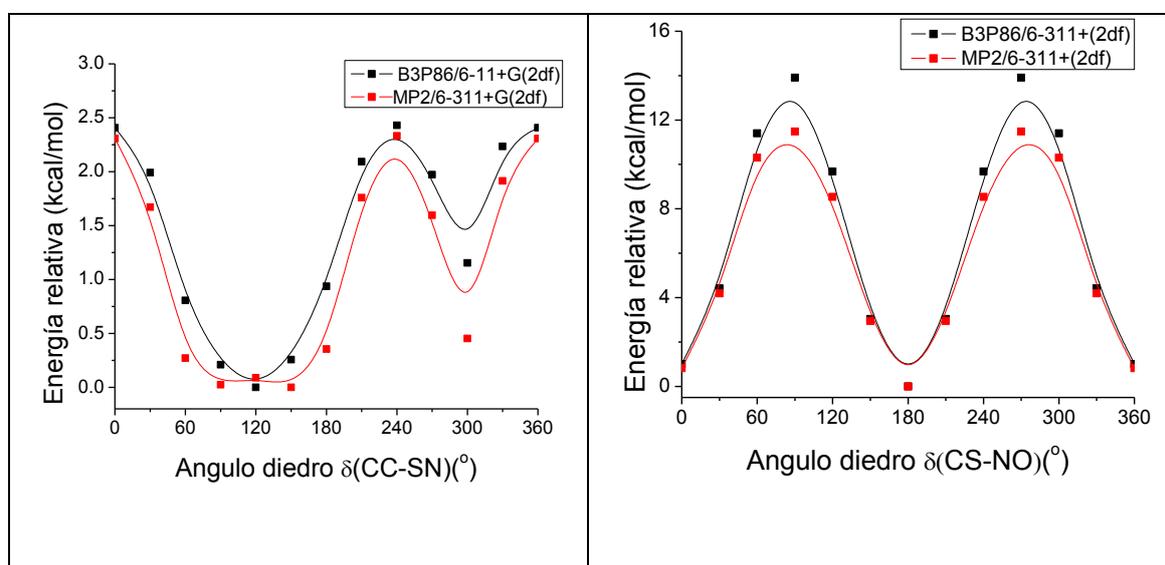


Figura 10. Curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor de los enlaces simples C-S (izquierda) y S-N (derecha).

Ambos métodos de cálculo concuerdan en que la estructura de mínima energía corresponde a un conformero con un $\theta(\text{CC-SN})$ cercano a 120° , correspondiente a una orientación *gauche* del grupo isopropilo. Sin embargo, la zona de la curva de energía potencial alrededor de este mínimo parece bastante plana, característica de grupos que presentan movimientos de vibración con amplitudes muy grandes. El método MP2 presenta dos mínimos que corresponden a estructuras equivalentes, con valores de $\theta(\text{CC-SN})$ de 90° y 150° , separados por una barrera de altura ínfima ($0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$), correspondiente a la estructura con $\theta(\text{CC-SN}) = 120^\circ$.

Cálculos de optimización y frecuencias armónicas convergen a 4 formas estables *syn-gauche145* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 145^\circ$], *syn-gauche60* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 60^\circ$], *anti-gauche60* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 60^\circ$], *anti-gauche120* [$\theta(CS-NO) = 180^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 120^\circ$] que se muestran en la Figura 11. Es importante destacar que excepto el conformero *syn-gauche145* las otras tres estructuras pertenecen al grupo de simetría C_s .

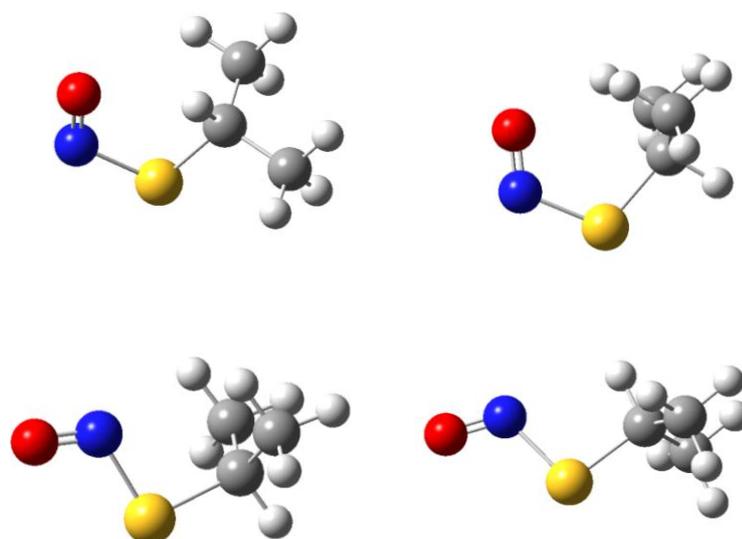


Figura 11. Formas estables del $(CH_3)_2CHSNO$. De arriba hacia abajo, de izquierda a derecha *syn-gauche145* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 145^\circ$], *syn-gauche60* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 60^\circ$], *anti-gauche60* [$\theta(CS-NO) = 0^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 60^\circ$], *anti-gauche120* [$\theta(CS-NO) = 180^\circ$ y $\theta(CC-SN) = 120^\circ$].

Para lograr cuantificar el aporte de cada una de las conformaciones a la estructura final del $(CH_3)_2CHSNO$ se realizó la determinación del equilibrio conformacional utilizando parámetros termodinámicos calculados y aplicando la ecuación de distribución poblacional de Boltzmann. Se calculó la concentración relativa a temperatura ambiente para las estructuras más estables tomando en cuenta los resultados obtenidos con el método B3P86/6-311+G(2df). En la Tabla 10 se muestran los valores calculados de energía relativa y energía de Gibbs relativa ΔG° (kcal.mol^{-1}) y la contribución porcentual a la estructura final.

Tabla 9. Diferencias energéticas (kcal.mol⁻¹) entre las conformaciones estables (los valores son relativos a la conformación más estable *syn-gauche145*)

	ΔE^0	ΔG^0	% poblacional
<i>syn-gauche145</i>	0	0	59
<i>anti-gauche120</i>	0,42	0,25	38
<i>anti-gauche60</i>	1,61	1,95	2
<i>syn-gauche60</i>	2,57	3,07	1

Así teóricamente se predice que en fase gaseosa a 25°C el 59% de las moléculas de (CH₃)₂CHSNO presentarán una conformación *syn-gauche145* y el 38% una conformación *anti-gauche120* mientras que las otras dos conformaciones no tienen un aporte significativo a la abundancia poblacional a temperatura ambiente.

3.10 Análisis vibracional

En la Figura 12 se muestra el espectro infrarrojo medido en fase gaseosa para el (CH₃)₂CHSNO. En la Tabla 10 se listan las posiciones de las bandas observadas en el espectro en conjunto con los valores teóricos obtenidos computacionalmente al nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df) para las dos conformaciones principales. La asignación de los modos normales de vibración se realizó por comparación con los espectros obtenidos computacionalmente para la especie *syn-gauche145*, en conjunto con datos experimentales reportados para especies relacionadas²⁵. Los 33 modos normales de vibración de esta conformación, perteneciente al grupo puntual de simetría C₁, son todos activos en el espectro infrarrojo. Las bandas más intensas observadas en el IR de la fase gaseosa fueron asignadas sin dudas.

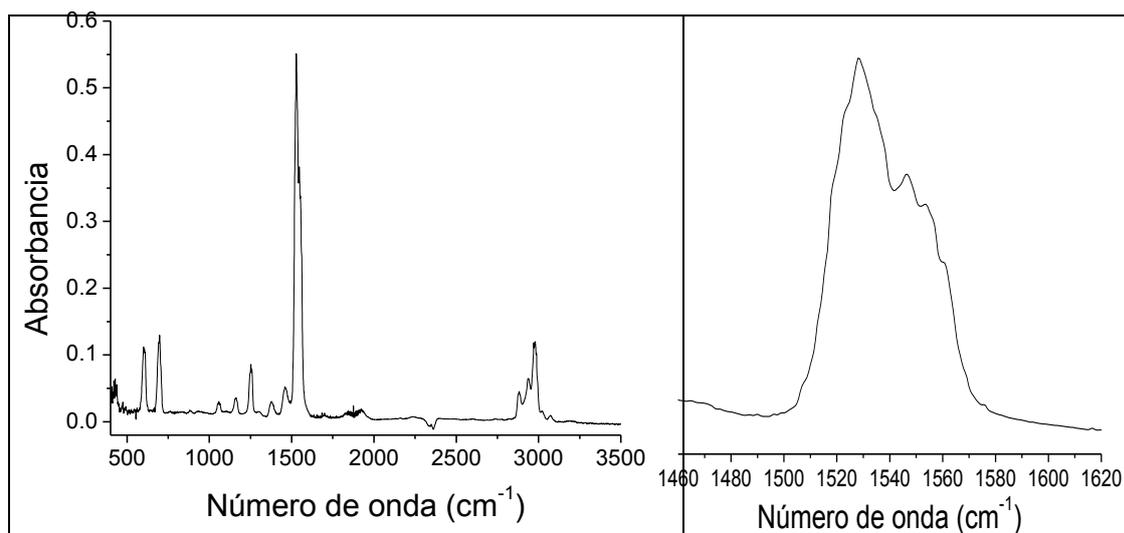


Figura 12. Espectro infrarrojo en fase vapor de $(CH_3)_2CHSNO$ medido a 25 mbar. A la derecha se muestra la zona de estiramiento N=O.

La banda más intensa observada en el IR de la fase gaseosa a 1529 cm^{-1} se asigna directamente al modo de estiramiento N=O, en buen acuerdo con los valores reportados para esta familia de compuestos.^{11,24,26} Esta banda revela un hombro a 1547 cm^{-1} , el cual podría corresponderse a la presencia del segundo conformero *anti-gauche120*.

Si bien cuantitativamente los resultados de los cálculos teóricos no reproducen exactamente lo observado experimentalmente, predicen para la forma *anti-gauche120* un corrimiento de la banda correspondiente al modo de estiramiento N=O hacia mayores valores de números de onda respecto a la análoga para la forma más estable *syn-gauche145*. Es interesante notar que incluso el nivel de cálculo más utilizado y recomendado en literatura arroja resultados numéricamente alejados de los experimentales para el estiramiento N=O observándose diferencias de 100 cm^{-1} entre los valores computados y los encontrados experimentalmente para el modo $\nu(\text{NO})$. Si bien las bandas presentan un contorno rotacional, el mismo no permite llevar adelante un estudio cuantitativo, debido en parte, a que el tamaño relativamente grande de la molécula resulta en valores de separación de bandas mucho menores.

Tabla 10. Números de onda experimentales, teóricos (nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df)) y asignación tentativa de los modos de vibración de las formas estables del (CH₃)₂CHSNO

Experimental ^a	<i>syn-gauche</i> 150 ^b	<i>Anti-gauche</i> 120 ^b	Asignación
3073 (vw)	3123 (3)	3123 (3)	ν(C-H)
3023 (vw)	3119 (4)	3121 (2)	ν(C-H)
2987 (vw)	3101 (8)	3101 (7)	ν(C-H)
2979 (m)	3097 (<1)	3096 (<1)	ν(C-H)
2971 (w)	3035 (7)	3035 (4)	ν(C-H)
2949 (w)	3031 (5)	3031 (3)	ν(C-H)
2940 (w)	3029 (1)	3030 (1)	ν(C-H)
2936 (w)			
2882 (w)			
1554 (vs)			
1547 (vs)	1628 (100)	1668 (100)	ν(N=O)
1529 (vs)			
	1503 (3)	1503 (1)	δ(HCH)(76) + τ(HCCC)(13) + δ(HCH)(11)
1464 (w)	1497 (3)	1496 (3)	δ(HCH)(74) + τ(HCCC)(26)
	1484 (1)	1484 (<1)	δ(HCH)
	1481 (<1)	1481 (<1)	δ(HCH)(83) + τ(HCCC)(17)
	1418 (<1)	1419 (<1)	δ(HCH)
1382 (w)	1398 (1)	1399 (1)	δ(HCH)
	1332 (<1)	1334 (<1)	τ(HCSN)
1253 (m)	1275 (6)	1272 (6)	δ(HCS)(78) + τ(HCCC)(22)
1163 (w)	1186 (1)	1186 (3)	τ(HCCC)(65) + δ(HCH)(21) + δ(CCC)(14)
	1139 (1)	1140 (<1)	ν(C-C)(79) + τ(HCCC)(21)
1058 (w)	1072 (2)	1073 (<1)	τ(HCCC)(43) + δ(HCS)(34) + δ(HCH)(23)
	966 (<1)	961 (<1)	τ(HCCC)(54) + ν(CC)(30) + δ(HCH)(16)
	934 (<1)	933 (<1)	τ(HCCC)(84) + δ(HCH)(17)
	899 (<1)	907 (<1)	ν(C-C)(86) + τ(HCCC)(14)
698 (m)	716 (15)	711(14)	δ(SNO)(65) + ν(C-S)(21) + δ(CSN)(14)
605 (m)	612 (6)	616 (12)	ν(C-S)(70) + δ(SNO)(30)
431 (w)	445 (16)	427 (<1)	ν(S-N)(63) + oop(SCCC)(37)
	406 (7)	409 (10)	ν(S-N)(51) + δ(CCC)(49)
	354 (<1)	331 (<1)	δ(SCC)(51) + τ(CSNO)(49)
	313 (6)	313 (1)	Oop(SCCC)(29) + δ(CCC)(28)
	254 (<1)	251 (<1)	τ(HCCC)(72) + δ(CCC)(14) + τ(CSNO)(14)
	238 (<1)	222 (<1)	τ(CSNO)(48) + δ(SCC)(35) + τ(HCCC)(17)
	226 (<1)	207 (<1)	τ(CCCH)
	156(3)	163 (<1)	δ(CSN)(82) + oop(SCCC)(18)
	33(<1)	29 (<1)	τ(CCSN)

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil.

^b Entre paréntesis se indica la intensidad de banda relativa para las dos formas estables, Intensidad IR (100% = 410 km/mol para la forma *syn-gauche* y 100% = 601 km/mol para la forma *anti*). ^c Aunque no se indica, tanto la asignación como los valores PED corresponden al conformero más estable, sólo se citan contribuciones mayores al 10%.

3.11 UV-visible

La Figura 13 presenta el espectro electrónico experimental medido en fase gaseosa a una presión de 5 mbar para el derivado isopropílico. En la parte izquierda de la figura se muestra la región comprendida entre 270 y 500 nm y en la parte derecha la zona entre 450 y 650 nm en la cual se evidencia la banda responsable de la coloración de este tipo de compuestos. Paralelamente se calculó el espectro UV-Visible para ambas formas estables del compuesto, así también como los correspondientes a los demás derivados estudiados en el presente capítulo. Para ello se utilizó la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df). Los espectros electrónicos calculados muestran el comportamiento esperado según reportes previos, dos bandas intensas centradas alrededor de 250 y 350 nm y una banda de mucha menor intensidad entre 500 y 600 nm. Esta última es la que mayor interés presenta puesto que, como ya se mencionó, se trata de la banda asociada a la coloración de estos compuestos en estrecha relación con el comportamiento conformacional.

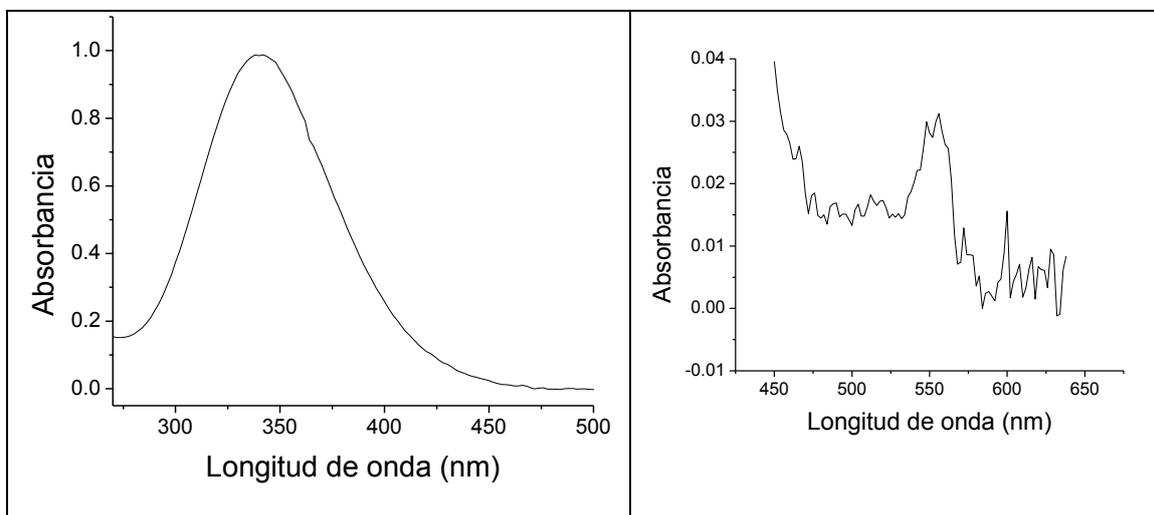


Figura 13. Espectros UV-Visible de $(CH_3)_2CHSNO$ medido a una presión de 5 mbar. A la izquierda se muestra la región entre 270 y 500 nm y a la derecha entre 450 y 650 nm.

En la Tabla 11 se presentan los datos correspondientes a las formas estables de las moléculas estudiadas y se observan variaciones entre los valores correspondientes a las

transiciones n(S)→σ*(S-N) o n(S)→π*(N=O) (HOMO-LUMO) de ambos confórmers.

Las absorciones más intensas (alrededor de 300 nm) corresponden mayoritariamente a transiciones n(O)→π*(N=O). La absorción débil responsable de la coloración de los tionitritos que aparece entre 500 y 600 nm se asigna a una transición electrónica n(S)→π*(S-N)

Tabla 11. Longitud de onda (λ_(nm)) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas de las formas estables de los derivados RSNO, R= (R= -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CF₃, -CH(CH₃)₂) calculadas con la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df)

Molécula	Confórmero	Transición	E (eV)	λ(nm)	F	
CH ₃ SNO	<i>syn</i>	HOMO → LUMO	2,4507	506	0,0001	
		OM 19 → OM 22 (74%) OM 20 → OM 22 (26%)	4,1118	302	0,0175	
	<i>anti</i>	HOMO (20) → LUMO (21)	2,2738	545	0	
		OM 19 → OM 21(70%) OM 20 → OM 22) (30%)	3,9356	315	0,0088	
	CF ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	HOMO (36) →LUMO (37)	2,4503	506	0,0001
			OM 35→OM 37 (74%) OM 36 → OM 38 (26%)	4,0516	306	0,014
<i>anti</i>		HOMO (36) →LUMO (37)	2,2917	541	0	
		OM 35→OM 37 (71%) OM 36 → OM 38 (29%)	3,9115	317	0,0065	
CH ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	HOMO (24) →LUMO (25)	2,3836	520	0,0001	
		OM 23→ OM 25 (73%) OM 24 → OM 26 (27%)	4,1104	302	0,0167	
	<i>anti</i>	HOMO (24) →LUMO (25)	2,2523	550	0	
		OM 23→ OM 25 (71%) OM 24 → OM 26 (29%)	3,945	314	0,0098	
(CH ₃) ₂ CHSNO	<i>syn-gauche145</i>	HOMO (28) → LUMO (29)	2,3454	529	0.0002	
		OM 27 → OM 29 (72%) OM 28 → OM 30 (28%)	4,1265	300	0,0156	
	<i>anti-gauche120</i>	HOMO (28) → LUMO(29)	2,2565	549	0	
		OM 27 →OM 29 (69%) OM 28 → OM 30 (31%)	3,9402	315	0,0104	

3.12 Conclusiones

Se sintetizaron y estudiaron los derivados CH₃SNO, CH₃CH₂SNO, CF₃CH₂SNO y (CH₃)₂CHSNO siendo el derivado fluorado un compuesto novel. Las propiedades

conformacionales, estructurales, y vibracionales se determinaron en base a un análisis detallado del espectro infrarrojo que incluyó la evaluación de los contornos de banda. Una evaluación en conjunto de los resultados teóricos y experimentales sugiere la existencia de una mezcla de dos conformeros (distinto ángulo diedro $\delta(\text{CS-NO})$) a temperatura ambiente en fase gaseosa. En todos los casos la forma *syn* (el doble enlace N=O adoptando una orientación *syn* con respecto al enlace simple S-C) es preferida sobre la forma *anti*. Los valores de diferencia de energía calculados son relativamente pequeños en todos los casos menores o cercanos a 1 kcal.mol^{-1} . De esta manera, el equilibrio conformacional a temperatura ambiente implica la presencia de ambas formas en concentraciones adecuadas para que su detección por técnicas espectroscópicas sea posible de realizar.

La banda de estiramiento $\nu(\text{N=O})$ es una de las absorciones más intensas observadas en el espectro infrarrojo de los compuestos tipo tionitritos y –como se demostró– su contorno y posición resulta sensible a la conformación alrededor del enlace S-N . Su primer sobretono también puede ser detectado aportando valiosa información a la hora de investigar el equilibrio conformacional. Dependiente a determinar los valores de frecuencia esperados para los conformeros *syn* y *anti* de las moléculas estudiadas, se realizaron cálculos químico-cuánticos a distintos niveles de aproximación. Cuando se comparan los métodos MP2 y DFT se encuentran diferencias notables en los valores, las frecuencias obtenidas mediante DFT son sistemáticamente mayores (aprox. 100 cm^{-1}) que las que se obtienen a un nivel de aproximación MP2. Debe destacarse que esta diferencia sistemática es esperada ya que el método MP2 arroja valores de longitud de enlace N=O mayores, como fue comentado previamente (ver Tabla 1). Todos los niveles de aproximaciones aplicados acuerdan en el hecho de que para todos los derivados estudiados la frecuencia de estiramiento correspondiente a

modo normal $\nu(N=O)$ de la conformación *anti* aparece a un valor mayor que la correspondiente a la forma *syn*. Nuevamente, este hecho está en acuerdo con que longitudes de enlace mayores se obtienen computacionalmente para los conformeros *syn*.

3.13 Referencias

- (1) Timerghazin, Q. K.; English, A. M.; Peslherbe, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 24.
- (2) Hochlaf, M.; Linguerri, R.; Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 234304.
- (3) Philippe, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 492.
- (4) Byler, D. M.; Susi, H. *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 25.
- (5) Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 7.
- (6) Christensen, D. H.; Rastrup-Andersen, N.; Jones, D.; Klabof, P.; Lippincott, E. R. *Spectrochim. Acta* **1968**, *24*, 1581.
- (7) Müller, R. P.; Huber, J. R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1605.
- (8) Kennedy, G. R.; Ning, C. L.; Pfab, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 161.
- (9) Mason, J. B. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1587.
- (10) Singh, R. P.; Shreeve, J. n. M. *Chem. Comm.* **2002**, 1818.
- (11) Mason, J. *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1587.
- (12) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (13) Kirsch, P.; Bremer, M. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 357.
- (14) Oae, S.; Kim, Y. H.; Fukushima, D.; Shinham, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1978**, 913.
- (15) Tilden, W. A. *J. Chem. Soc.* **1874**, *27*, 630.
- (16) Roy, B.; du Moulinet d'Hardemare, A.; Fontecave, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7019.
- (17) Baci, C.; Gauld, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9946.
- (18) Timerghazin, Q. K.; Peslherbe, G. H.; English, A. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3049.
- (19) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.; Willner, H.; Sala, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064.
- (20) Pasinszki, T.; Krebsz, M.; Hajgató, B. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 343.
- (21) Erben, M. F. R., R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3938.
- (22) Seth-Paul, W. A. *J. Mol. Struct.* **1969**, *3*, 403.
- (23) Philippe, R. J.; Moore, H. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 1004.
- (24) Hibbert, T. G.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Price, L. S.; Parkin, I. P. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 469.
- (25) Cánneva, A.; Della Védova, C. O.; Mitzel, N. W.; Erben, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 1524.

4. ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$



"Los científicos dicen que estamos hechos de átomos pero a mi un pajarito me contó que estamos hechos de historias" (E. Galeano)

4.1 Introducción

Los compuestos S-nitrosotioles, RSNO, son a menudo especies muy reactivas y su aislamiento como sustancias puras ha sido posible sólo en pocos casos. En consecuencia hay escasos estudios estructurales y muchas propiedades de estos compuestos permanecen aún muy poco estudiadas. En vistas de la gran importancia de esta familia de compuestos, la determinación estructural en fase gaseosa de algún exponente sencillo del tipo RSNO tendría gran relevancia. En este capítulo se expone una detallada caracterización espectroscópica del derivado (CH₃)₃CSNO y se presentan resultados estructurales en fase gaseosa, incluyendo un análisis conformacional, determinado por difracción de electrones. Lo último es marcadamente importante en relación a las propiedades biológicas de este tipo de compuestos.

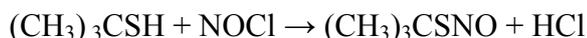
Dada las características químicas de relativa estabilidad, el ter-Butil S-nitrosotiol ha sido estudiado con mayor frecuencia que sus congéneres. En la literatura se reportan tanto resultados teóricos como experimentales relacionados a sus propiedades conformacionales y vibracionales. Por ejemplo, medidas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹⁵N de una solución de tolueno-d₈ sugieren la presencia de equilibrio conformacional entre las formas *anti* y *syn*, con una relación de abundancias relativas *anti/syn* de 4,78 : 1 a 298K. En buen acuerdo con estos resultados, cálculos computacionales a un nivel de aproximación MP2/6-311+G(2df) sugieren la preferencia de la forma *anti*-, más estable en 1,0 kcal.mol⁻¹ que la segunda conformación. También se encuentran en bibliografía varios trabajos publicados por Grossi y colaboradores¹⁻³ abordando la temática de la estabilidad de S-nitrosotioles. En una de las publicaciones³ se estudia la cinética de la descomposición de estos compuestos en distintas condiciones y encuentran que una solución de (CH₃)₃CSNO en n-pentano es estable por varias semanas. Las condiciones de estudio previeron la

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

eliminación del aire y la solución se mantuvo en un tubo sellado bajo una atmósfera de argón a 25°C. A partir de esta mayor estabilidad presentada por el ter-Butil S-nitrosotiol y teniendo en cuenta que el compuesto presenta una presión de vapor relativamente alta a temperatura ambiente, se lo identifica particularmente como un buen candidato para estudios utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa (GED).

4.2 Síntesis

Se llevaron a cabo reacciones de obtención del ter-Butil S-nitrosotiol siguiendo métodos reportados en la literatura. El procedimiento que resultó óptimo para los objetivos de este trabajo implica la reacción directa entre el correspondiente mercaptano y cloruro de nitrosilo. Según los estudios desarrollados por Tasker y Jones, la siguiente reacción explica la formación de (CH₃)₃CSNO a partir de un tiol de partida y el agente nitrosilante mencionado:



La síntesis, purificación y subsecuente manipulación del ter-Butil S-nitrosotiol fue llevada a cabo en una línea de vacío, equipado con válvulas de PTFE tipo Young y juntas engrasadas. Se colocaron en el balón de reacción aproximadamente 15 mmoles de (CH₃)₃CSH comercial sobre el cual se condensaron a través de la línea 17,0 mmoles de NOCl, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción antes mencionada y el mejor compromiso para obtener la sustancia pura. La ampolla fue calentada hasta -30°C notándose que luego de unos pocos minutos la mezcla de reacción comienza a tomar una coloración verdosa con lo cual se da inicio a la destilación. Para esto último se utilizó el sistema trampa a trampa, en el cual se colocan en la línea de vacío un tren de tres trampas (en forma de “U”) conectadas en serie, enfriadas con baños de alcohol a -25, -45 y nitrógeno líquido. El compuesto (CH₃)₃CSNO se colectó como un líquido verde brillante en una trampa en forma de U enfriada a -45°C mientras que NO, HCl y

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

cantidades residuales de NOCl quedaron retenidas en la trampa de nitrógeno líquido. Luego de repetidas destilaciones, se monitoreó el contenido de cada trampa mediante espectroscopía infrarroja:

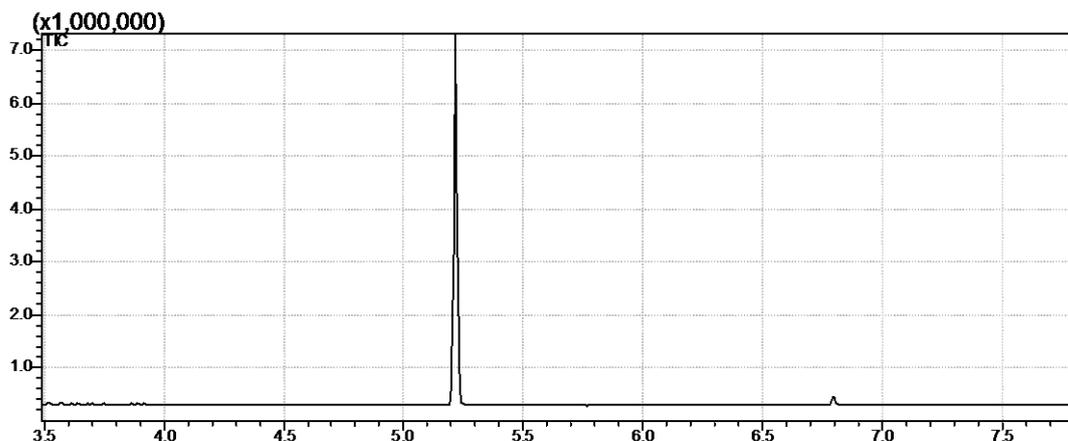
Trampa a $-25\text{ }^\circ\text{C}$: Se observan pequeñas cantidades de un líquido incoloro poco volátil, el cual no presenta la presión de vapor necesaria para poder medir su espectro infrarrojo de la fase gaseosa.

Trampa a $-45\text{ }^\circ\text{C}$: Se detecta la presencia mayoritaria del producto deseado $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$.

Trampa a $-196\text{ }^\circ\text{C}$: Se detecta principalmente la presencia de NO, HCl y NOCl en exceso.

La fracción obtenida en la trampa más caliente se mide por CGMS detectándose la presencia del disulfuro simétrico ($m/z=122$ figura 1.b.) y una sulfona derivada ($m/z=154$ figura 1.c.). El cromatograma correspondiente y los respectivos espectros de masas se muestran en la Figura 1. La pureza final del compuesto en fase gaseosa fue determinada mediante espectroscopia de IR (vapor).

a)



4: ter-Butil S-nitrosotiol ($(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$)

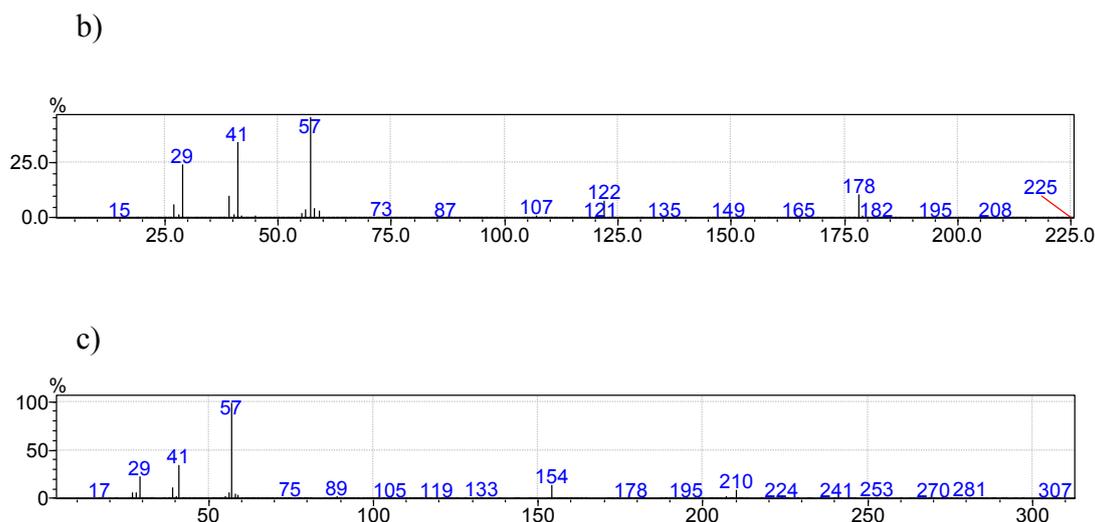


Figura 1: Cromatograma de la fracción obtenida en la trampa a -25°C (Figura a.). Espectro de masas asociado al pico de mayor intensidad del cromatograma que aparece a un tiempo de retención $t_R=5,22$ minutos. (Figura b.) Espectro de masas del producto de descomposición secundario que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=6,8$ min. (Figura c.)

4.3 Cálculos teóricos

Dos conformeros se esperan para compuestos tipo RSNO dependiendo de la orientación del enlace simple R-S respecto al grupo N=O. Estas formas se denotan como *syn* y *anti* según la orientación mutua del enlace simple S-R y doble N=O y se indican en la Figura 2. Como se observó previamente los derivados arilos, y alquilos primarios y secundarios son más estables en sus formas *syn*, mientras que los RSNO con sustituyentes terciarios prefieren una conformación *anti* (favorecida por efectos estéricos cuando R es un grupo voluminoso).⁴⁻⁷ Para el derivado ter-Butil S-nitrosotiol está bien documentada la mayor estabilidad de la forma *anti*^{4,8}

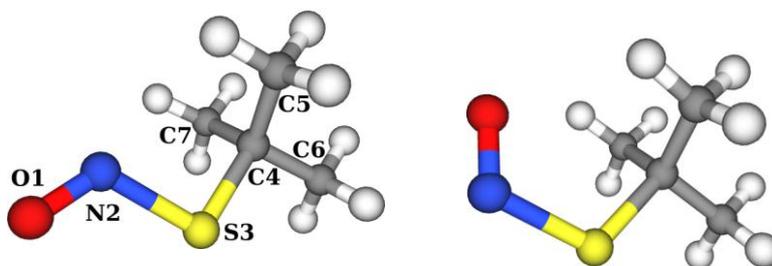


Figura 2. Estructuras moleculares de los conformeros *anti* (izquierda) y *syn* (derecha) de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$.

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

Con el fin de ampliar la discusión sobre el espacio conformacional se realizó una búsqueda conformacional para lo cual se calculó la superficie de energía potencial a partir de cálculos de optimización de la geometría molecular variando los ángulos diedros $\theta(\text{CS}-\text{NO})$ y $\theta(\text{CC}-\text{SN})$ cada 10° , entre 0 y 360° . El resultado de dichos cálculos a un nivel B3LYP/cc-pVTZ muestra, en coincidencia con la información previa, que al optimizar los conformeros generados por la rotación en torno al enlace C-S sólo se obtiene un mínimo a $\theta(\text{CC}-\text{SN})= 60^\circ$, mientras que para la rotación interna alrededor del enlace S-N ambos rotámeros, *anti* (180°) y *syn* (0°), son mínimos estables en la superficie de energía potencial (Figura 3). La preponderancia de la forma *anti*- sobre la *syn*- ha sido estimada con diferencias de energía de 0,88 y 0,85 kcal a niveles de teoría B3LYP/cc-pVTZ y MP2(full)/cc-pVTZ respectivamente.

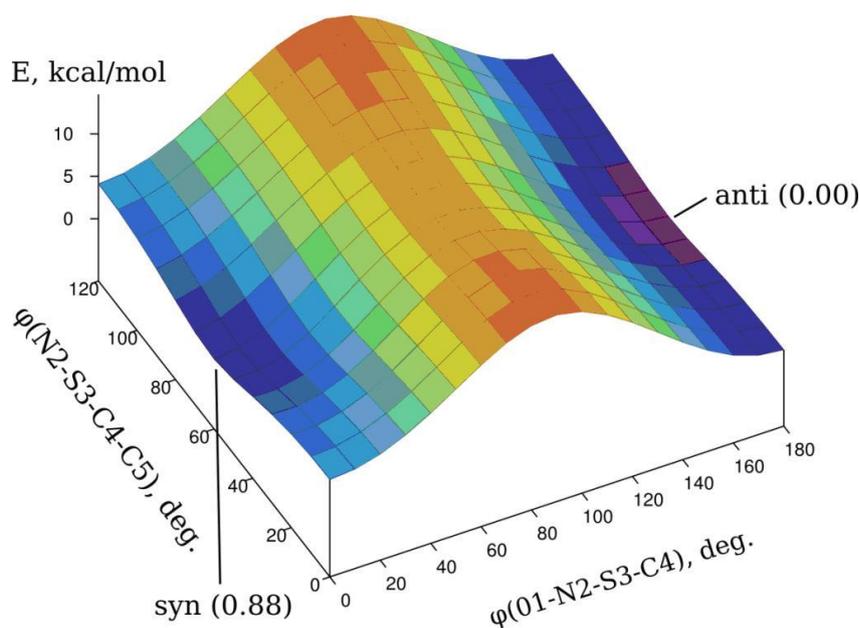


Figura 3. Superficie de energía potencial y valores de energía relativos de los conformeros *anti*- y *syn*- de (CH₃)₃CSNO calculados al nivel B3LYP/cc-pVTZ

4.4 Difracción de electrones en fase gaseosa

Esta técnica fue utilizada para determinar la estructura y la composición conformacional de (CH₃)₃CSNO en fase gaseosa. Las medidas experimentales fueron realizadas en la Universidad de Bielefeld (Alemania) utilizando el equipo de GED disponible en el laboratorio del Prof. Norbert Mitzel.⁹ Los detalles experimentales están dados en el capítulo 2 “Técnicas experimentales y computacionales” y en la Tabla A.4.1 de los Anexos. Para la definición de parámetros geométricos independientes y sus grupos en refinamientos por cuadrados mínimos ver la Tabla 1.

La Figura 4 muestra los resultados experimentales de difracción de electrones en fase gaseosa (GED) y el modelo que mejor ajusta las curvas de distribución radial de (CH₃)₃CSNO. Con el fin de describir el comportamiento conformacional de (CH₃)₃CSNO mediante GED han sido evaluados los modelos de las formas *anti*- y *syn*- los cuales dan factores estructurales totales R_{str} de 7,0 y 12,3%, respectivamente. El refinamiento de modelos de dos conformeros consiste en proponer una mezcla de las formas *anti*- y *syn*- que se ajuste mejor a las intensidades experimentales. El mejor resultado obtenido por este método, con un valor de $R_{\text{str}} = 6,2\%$, correspondió a una relación conformacional 79(8)% para la forma *anti*. Experiencias de espectrometría RMN de ¹⁵N arrojaron una relación de abundancia relativas entre formas *anti* y *syn* 4,78 : 1 a 298K, y el valor obtenido en fase gaseosa por GED se traduce en una relación 3,76 : 1, lo cual muestra un buen acuerdo experimental. Los parámetros estructurales correspondientes a la estructura refinada de (CH₃)₃CSNO están presentados en la Tabla 1. La mayor correlación en el refinamiento por cuadrados mínimos (-0,85) fue entre la longitud de enlace $r(\text{N-O})$ y el factor de escala para el primer grupo de amplitudes (ver Tabla A.4.6 en Anexos). Todas las otras correlaciones fueron por debajo de 0,7.

4: *ter*-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

También se muestra una comparación con los parámetros estructurales obtenidos en fase gaseosa.

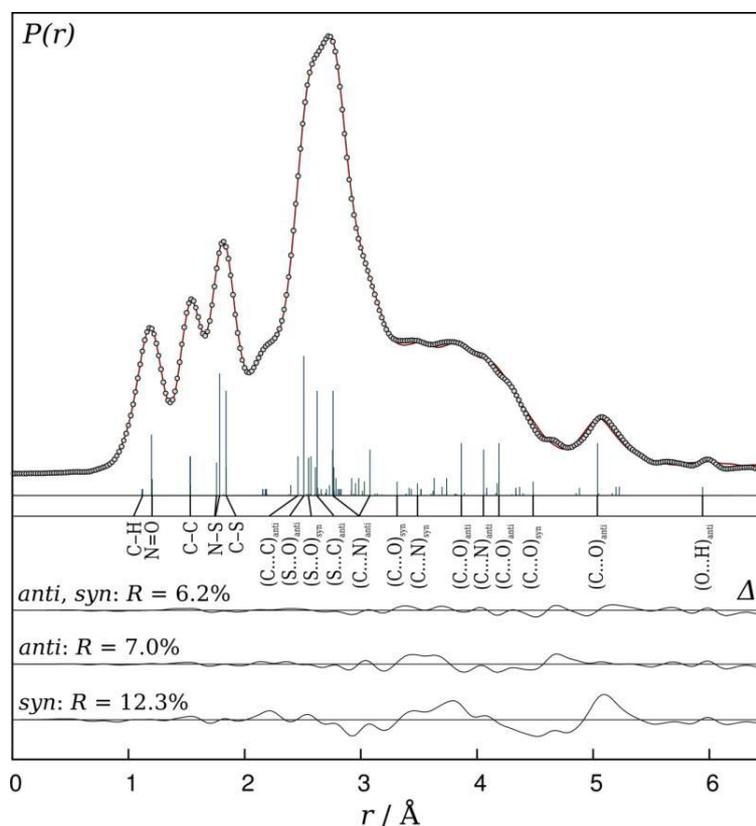


Figura 4. Curvas de distribución radial para (CH₃)₃CSNO experimental (círculos abiertos) y mejor ajuste teórico (línea). La diferencia entre las curvas para los diferentes modelos se muestra en la parte inferior del gráfico

En esta oportunidad se utilizó un nivel de cálculo MP2 full/cc-pVTZ lo cual representa un alto costo computacional y se observa un buen ajuste con los resultados experimentales de GED. En otros capítulos se utilizan resultados teóricos a un nivel B3P86/6-311+G(2df) puesto que se ha reportado (y verificado) que reproducen bien lo observado experimentalmente. Al comparar los valores experimentales hallados para las formas *anti* y *syn*, se verifica que las mayores diferencias radican en los parámetros asociados al grupo SNO. Para la forma *anti* más estable se encuentra una mayor longitud de enlace $r(\text{S-N})$ y una menor longitud de enlace $r(\text{N=O})$ respecto a la forma *syn*. Esta tendencia es bien reproducida por los cálculos realizados. Una buena

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

racionalización de estos resultados puede hacerse dentro del marco del modelo presentado por Timerghazin, mediante el análisis de las energías de interacción orbital tipo donador-aceptor obtenidos por cálculos NBO. Esta discusión se realizará de manera más general en capítulos posteriores. En la Tabla 2 se listan parámetros estructurales obtenidos experimentalmente. Es importante mencionar los datos de literatura corresponden todos a S-nitrosotioles medidos en fase sólida. Los datos de GED presentados en este capítulo corresponden a los primeros datos estructurales obtenidos para un S-nitrosotiol en fase gaseosa.

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO**Tabla 1.** Valores de longitudes de enlace [Å] y ángulos teóricos y experimentales [°] de (CH₃)₃CSNO (esd's expresado como 3 ζ).

Parámetro	<i>anti</i>			<i>syn</i>		
	Experimental		Calculado	Experimental		Calculado
	r_g	$r_e^{[c]}$		r_g	$r_e^{[c]}$	
$r(\text{N=O})$	1,199(5)	1,195(5) ¹	1,207	1,205(5)	1,202(5) ¹	1,214
$r(\text{S-N})$	1,787(2)	1,770(2) ²	1,775	1,761(2)	1,744(2) ²	1,750
$r(\text{C-S})$	1,842(2)	1,828(2) ²	1,833	1,844(2)	1,829(2) ²	1,834
$r(\text{C4-C5})$	1,531(2)	1,520(2) ³	1,524	1,533(2)	1,521(2) ³	1,525
$r(\text{C5-C6})$	1,534(2)	1,522(2) ³	1,526	1,536(2)	1,524(2) ³	1,528
$r(\text{C-H})_{\text{av}}$	1,124(5)	1,103(5) ⁴	1,090	1,124(5)	1,102(5) ⁴	1,089
$\angle(\text{O-N-S})$		113,6(6) ⁵	114,9		117,3(6) ⁵	118,6
$\angle(\text{N-S-C})$		97,6(14) ⁶	96,9		109,3(14) ⁶	108,6
$\angle(\text{S-C-C5})$		109,5(4) ⁷	110,0		109,9(4) ⁷	110,5
$\angle(\text{S-C-C6})$		102,2(8) ⁸	104,8		101,3(8) ⁸	103,9
$\angle(\text{C4-C-H})_{\text{av}}$		109,5(8) ⁹	110,3		109,5(8) ⁹	110,3
$\angle(\text{C5-C4-C6})$		114,3(12) ^[d]	110,4		102,8(25) ^a	109,9
$\angle(\text{C5-C4-C7})$		107,0(19) ^[d]	111,1		126,4(41) ^a	111,9
$\theta(\text{N-S-C-C5})$		58,5(11) ¹⁰	61,3		71,7(29) ¹¹	62,2
X, %	79(8)		86 ^[e]	21(8)		14 ^[e]

[a] GED. [b] MP2(full)/cc-pVTZ. [c] 1,2,...10 referido a los grupos de parámetros, las diferencias entre los valores de los parámetros en cada grupo fueron fijados según los valores arrojados por MP2(full)/cc-pVTZ [d] parámetro dependiente [e] calculado según los valores teóricos de ΔG° a la temperatura del experimento 277 K.

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

Tabla 2. Parámetros estructurales y conformacionales de S- Nitrosotioles determinados mediante medidas cristalográficas utilizando rayos X (las desviaciones se dan como 1 ζ) comparados con la estructura de (CH₃)₃CSNO en fase gaseosa, determinada por GED (las desviaciones se dan como 3 ζ)

	Conformación	r(C-S) (Å)	r(S-N) (Å)	r(N=O) (Å)	\angle (SNO) (°)	\angle (CSN) (°)	Φ (CSNO) (°)	Ref.
(CH ₃) ₃ CSNO	<i>anti</i> (79%)	1,828(2)	1,770(2)	1,195(5)	113,6(6)	97,6(14)	<i>anti</i>	10
	<i>syn</i> (21 %)	1,829(2)	1,744(2)	1,205(5)	117,3(6)	109,3(14)	<i>syn</i>	
2-acetilamino-2-carboxi-1,1-dimetiletil tionitrato	<i>anti</i>	1,841(3)	1,771(3)	1,214(4)	113,2(2)	100,4(1)	-	11
Ácido 2-acetamido-3metil-3-tionitrosobutanoico	<i>anti</i>	1,833(1)	1,763(2)	1,199(2)	113,99(11)	100,80(7)	176,3	12
ONSC(Me) ₂ CH ₂ NHC(O)Me	<i>anti</i>	1,829(2)	1,754(2)	1,206(2)	114,9(2)	94,44(8)	178,5	13
Ph ₃ CSNO	<i>anti</i>	1,867(3)	1,792(5)	1,177(6)	114,0(4)	102,1(2)	175,7	14
Tri(3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenil-SNO	<i>anti</i> (67%)	1,841(4)	1,781(5)	1,205(6)	111,4(6)	104,2(3)	179,6	15
	<i>syn</i> (33%)	1,841(4)	1,781(5)	1,189(12)	123,6(7)	104,2(3)	7,3	
<i>S</i> -nitrosocaptopril ^a	<i>syn</i>	1,800	1,766	1,206	117,7	103,7	0,68	4
<i>S</i> -nitroso-L-cistein etil ester hydrochloride	<i>syn</i> molec. A	1,734(2)	1,769(3)	1,191(4)	117,6(2)	105,6(1)	2,4(3)	16
	<i>syn</i> molec. B	1,638(2)	1,728(5)	1,183(7)	116,4(4)	109,5(2)	3,3(5)	

4.5 Espectroscopía IR fase gaseosa y matrices

El espectro infrarrojo de la muestra en fase gaseosa fue medido con una resolución de 2 cm⁻¹ en el rango 4000–400 cm⁻¹ con un equipo FTIR Bruker IFS 66v y el espectro FT-Raman fue medido en fase líquida con una resolución de 4 cm⁻¹ y 1000 scan. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG del 1064 nm con una potencia de 15 mW. Estos espectros se muestran en las Figuras 5 y 6. En vista del rico comportamiento conformacional ya reportado y de los resultados obtenidos por cálculos químico-cuánticos se ha llevado a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para evaluar la presencia de más de una conformación a temperatura ambiente en fase gaseosa. Además según la información obtenida por difracción de electrones a temperatura ambiente debieran evidenciarse por espectroscopía infrarroja a temperatura ambiente las formas *syn* y *anti* del ter-Butil S-nitrosotiol. Se sabe que el modo normal de vibración (N=O) de compuestos S-nitrosotioles es muy sensible a propiedades conformacionales. A un nivel de aproximación MP2(full)/cc-pVTZ se predice una diferencia de casi 30 cm⁻¹ entre los valores calculados para las frecuencias de estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ para las formas *anti*- y *syn*-, siendo estas 1488 y 1454 cm⁻¹, respectivamente. La observación minuciosa de la región del estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ del espectro experimental muestra 2 absorciones: una banda muy intensa centrada en 1535 cm⁻¹ y un hombro a 1508 cm⁻¹. Es interesante notar que ambas señales muestran un contorno rotacional, la banda intensa centrada en 1534 cm⁻¹ muestra un contorno tipo A ($\Delta\text{PR} = 12 \text{ cm}^{-1}$) y puede ser asignada con confianza al modo de vibración fundamental $\nu(\text{N}=\text{O})$ del conformero más estable *anti*- ya que el oscilador N=O tiene una orientación casi paralela respecto al eje principal de inercia A de la molécula. Además, superpuesta a esta absorción intensa y corrida un poco a menores energías se observa una banda intensa que pareciera ser tipo B ubicada a 1508 cm⁻¹ [$\Delta(\text{PQ}-\text{QR}) = 9 \text{ cm}^{-1}$]. La región

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

del espectro infrarrojo entre $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ se muestra en la Figura 5 y permite confirmar la presencia de ambas conformaciones en fase gaseosa a temperatura ambiente, tal lo evidenciado por difracción de electrones.

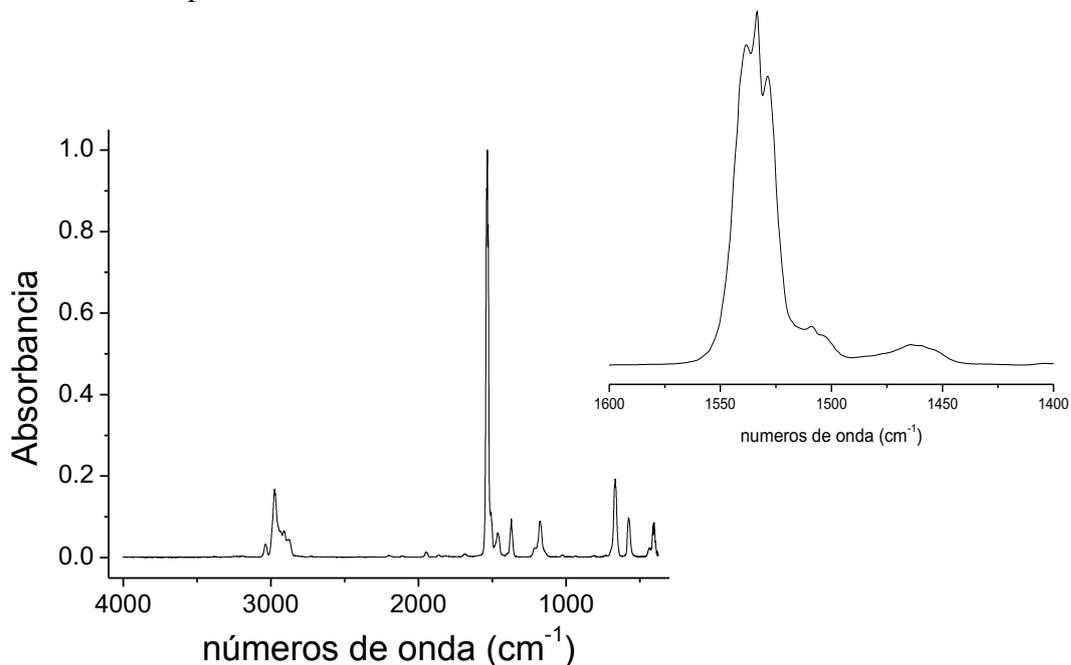


Figura 5. Espectro FTIR medido de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en fase gaseosa en la región $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

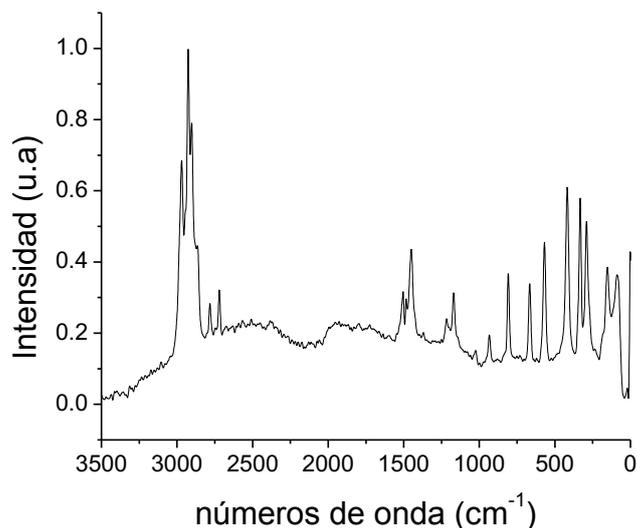


Figura 6. Espectro Raman medido de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en fase líquida

En la Tabla 2. se listan las asignaciones tentativas para las bandas observadas, en base a resultados ya reportados, además se muestran los valores de distribución de

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

energía potencial (P.E.D.) calculados bajo la aproximación armónica de cada modo normal vibracional

Tabla 2. Números de onda experimentales y teóricos a un nivel MP2 full/cc-pVTZ y asignación de los modos de vibración del (CH₃)₃CSNO

Raman experimental ^a	IR experimental ^a	<i>anti</i> ^b	<i>syn</i> ^b	Asignaciones
	3191	3178 (10)	3192 (8)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2969 (s)	3037 (vw)	3176 (3)	3191 (<1)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2926 (vs)	2976 (m)	3163 (13)	3164 (15)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2903 (vs)	2911 (w)	3155 (32)	3156 (21)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2864 (m)		3152 (5)	3154 (7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2782 (w)		3152 (3)	3150 (7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2720 (w)		3081 (26)	3084 (26)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
		3078 (15)	3081 (16)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
		3078 (12)	3075 (14)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	1947 (w)			
		1538 (11)	1542 (12)	$\bar{\delta}_{as}(\text{CH}_3)(35)+\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)(65)$
		1524 (8)	1527 (7)	$\bar{\delta}_{as}(\text{CH}_3)$
		1521 (7)	1522 (1)	$\bar{\delta}_{as}(\text{CH}_3)(50)+\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)(50)$
		1508 (<1)	1510 (<1)	$\bar{\delta}_{as}(\text{CH}_3)(60)+\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)(40)$
		1507 (11)	1506 (1)	$\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)(80)+\bar{\delta}_{as}(\text{CH}_3)(20)$
1504 (w)		1495 (<1)	1494 (<1)	$\bar{\delta}(\text{CH}_3)(60)+\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)(40)$
1483 (w)	1533 (vs)	1488 (256)		$\nu(\text{N=O})_{syn}$
1450 (m)	1509 (m, sh)		1454 (227)	$\nu(\text{N=O})_{anti}$
		1427 (3)	1423 (17)	$\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)$
	1464 (w)	1401 (21)	1400 (15)	$\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)$
1371 (w)	1371 (w)	1400 (14)	1398 (25)	$\bar{\delta}_s(\text{CH}_3)$
		1268 (3)	1264 (1)	$\nu_{as}(\text{C-C})(65)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(20)+\rho_s(\text{CH}_3)(15)$
1219 (w)	1228 (w)	1267 (1)	1258 (1)	$\nu_{as}(\text{C-C})(85)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(15)$
1170 (m)	1176 (w)	1210 (40)	1208 (38)	$\rho_s(\text{CH}_3)(50)+\bar{\delta}_s(\text{C-C})(25)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(15)+\nu(\text{S-C})(10)$
		1056 (<1)	1053 (<1)	$\rho_{as}(\text{CH}_3)(55)+\rho_s(\text{CH}_3)(30)+\nu_{as}(\text{C-C})(15)$
1027 (vw)	1026 (vw)	1053 (2)	1048 (2)	$\rho_s(\text{CH}_3)(80)+\bar{\delta}_{as}(\text{C-C})(10)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(10)$
		971 (<1)	971 (<1)	$\rho_{as}(\text{CH}_3)(75)+\rho_s(\text{CH}_3)(25)$
		961 (2)	959 (1)	$\nu(\text{C-C})(40)+\rho_s(\text{CH}_3)(30)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(30)$
934 (w)		955 (<1)	959 (<1)	$\nu_{as}(\text{C-C})(40)+\rho_s(\text{CH}_3)(40)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(20)$
809 (m)		853 (1)	845 (<1)	$\nu_s(\text{CH}_3)(80)+\nu(\text{C-S})(20)$
667 (m)	668 (m)	686 (3)	700 (70)	$\bar{\delta}(\text{SNO})(60)+\nu(\text{S-N})(25)+\nu(\text{C-S})(15)$
569 (m)	577 (w)	601 (<1)	590 (6)	$\nu(\text{C-S})(60)+\bar{\delta}(\text{C-C})(20)+\nu(\text{S-N})(10)+\nu_s(\text{CH}_3)(10)$
418 (s)	409 (w)	426 (63)		$\nu(\text{S-N})(60)+\bar{\delta}(\text{C-C})(20)+\bar{\delta}(\text{SNO})(10)+\nu(\text{N=O})(10)$
			485 (121)	
		406 (<1)	409 (<1)	$\bar{\delta}(\text{C-C})(90)$
		398 (<1)	380 (<1)	$\bar{\delta}_{as}(\text{C-C})(90)+\rho_{as}(\text{CH}_3)(10)$
334 (s)		337 (13)	345 (8)	$\bar{\delta}_s(\text{C-C})(70)+\nu(\text{S-N})(15)+\nu(\text{C-S})(15)$

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

		311 (<1)	343 (<1)	xx(90)+ δ _s (C-C)(10)
		310 (1)	290 (<1)	δ _{as} (C-C)
		295 (<1)	289 (2)	τ(HCCS)(50)+xx(50)
288 (s)		289 (4)	245 (1)	δ _s (C-C)(50)+xx(30)+ν(S-N)(20)
		237 (<1)	235 (<1)	τ(HCCS)(50)+xx(50)
		202 (<1)	213 (<1)	τ(CSNO)(50)+ δ _{as} (CC)(10)+τ(CCSN)(10)
154 (m)		148 (5)	169 (2)	δ(CSN)(80)+δ(SNO)(10)+δ(C-C)(10)
88 (m)		84 (<1)	110 (<1)	τ(CCSN)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Intensidad relativa

En la Tabla 2 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de ondas para los modos normales de vibración calculados (MP2 full) para las dos conformaciones estables del (CH₃)₃CSNO, *anti* y *syn* y la asignación de bandas propuesta.

Se midió el espectro infrarrojo de la muestra aislada en una matriz de Ar y posteriormente se analizó el comportamiento fotoquímico. Los detalles de esta técnica y metodología utilizada se presentan en el capítulo de métodos experimentales. Para ello una mezcla de (CH₃)₃CSNO con Ar (AGA) en una relación relativa 1:560, preparada según los métodos manométricos estándar, se depositó en una ventana de CsI enfriada a 10 K por un sistema cerrado de refrigeración con helio líquido (SHI-APD Cryogenics, model DE-202) usando la técnica de deposición por pulsos, en La Universidad de La Plata. El espectro FTIR de matrices fue medido utilizando un equipo Nexus Nicolet equipado con MCTB para el rango 4000–400 cm⁻¹. El depósito y análisis IR de la matriz resultante, la muestra se expuso a una banda ancha de radiación dentro de la zona UV–visible (200 ≤ λ ≤ 800 nm) utilizando una lámpara Spectra-Physics Hg–Xe arc a una potencia de 500 W. La radiación salida de la lámpara se hace pasar por un filtro de agua tal que absorba la radiación IR y se minimicen los efectos de calentamiento. Los espectros IR de matriz con resolución 0,5 y 0,125 cm⁻¹ fueron medidos a diferentes tiempos de irradiación en orden de registrar cualquier cambio que se presente.

4: ter-Butil S-nitrosotiol ($(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$)

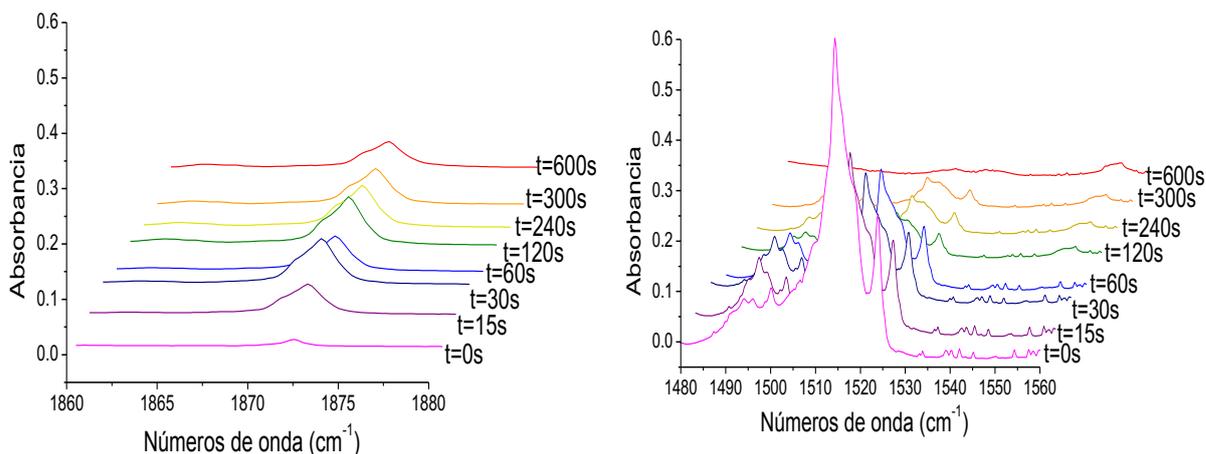


Figura 7. Espectros IR de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ aislado en Ar sólido en las regiones 1880–1860 y 1540–1480 cm^{-1} medidos inmediatamente después del depósito ($t = 0$) y luego del tiempo de irradiación indicado.

El espectro FTIR en matriz de Ar muestra la presencia de dos absorciones claras a 1514 y 1494 cm^{-1} asignadas a las formas *anti*- y *syn*-respectivamente. Un incremento relativo en la intensidad de la banda a 1494 cm^{-1} a expensas de la banda más intensa a 1514 cm^{-1} con el aumento de la irradiación en la zona de la banda UV-Vis es observado. Este comportamiento de fotoisomerización es común en otros sistemas reportados e implica procesos de randomización. Primero el sistema alcanza un estado electrónico excitado y subsecuentemente decae con casi la misma probabilidad en el estado electrónico fundamental de cada rotámero. La relación de intensidades de las bandas correspondientes al estiramiento N=O antes de irradiar al compuesto es aprox. 0,17:1 y acuerda, dentro del error experimental con la relación de abundancias entre las formas *syn*- y *anti*- 0,27(10) : 1 según lo determinado por GED. Paralelamente el coeficiente asociado a la intensidad de la absorción relacionada a la banda correspondiente al modo de estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ para el conformero *anti*- es 1,1 veces mayor que el de la forma *syn*- (calculados a un nivel MP2full/cc-pVTZ). Los datos de la Figura 7 confirman que luego de 6 minutos de irradiación en la zona UV-Vis el sistema alcanza igual abundancia para los conformeros *syn*- y *anti*-. Nuevamente el factor 1,6 se

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

estima experimentalmente. Luego de 300 segundos de iniciada la irradiación se observa la desaparición de las bandas correspondientes a ambos confórmers debido a la degradación del ter-Butil S-nitrosotiol dando lugar a la formación de NO claramente identificada con la aparición de una nueva banda a 1872 cm⁻¹ cuya intensidad pareciera disminuir al prolongar la irradiación (ver Figura 7). Este hecho probablemente está relacionado con la fotodegradación y también con la formación de subproductos explicable por la movilidad del NO aún en condiciones criogénicas.¹⁷ Un mayor tiempo de irradiación produce la fotólisis completa de la molécula del trabajo. Aunque es comúnmente aceptado que los S-nitrosotioles descomponen hacia la formación de los correspondientes disulfuros y NO vía una ruptura homolítica unimolecular del enlace S–N,¹⁸ no hay una indicación clara de la formación del radical (CH₃)₃CS[•]¹⁷ en el espectro de matriz medido. Se están desarrollando más estudios orientados a obtener un mejor entendimiento del comportamiento fotoquímico de la molécula aislada en matriz.

4.6 Espectroscopía Raman

Como se ha reportado algunas décadas atrás,¹⁹ la medida de un espectro Raman para tionitritos es una tarea compleja ya que los compuestos descomponen bajo irradiación láser. El espectro Raman de (CH₃)₃CSNO pudo medirse satisfactoriamente con una longitud de onda de excitación de 1064 nm manteniendo la potencia del láser tan baja como fue posible. Además el típico color verde de la muestra invita a estudiar la presencia de efecto Raman Resonante (RR) mediante la excitación con diferentes láseres de luz visible. Estos espectros complementan los espectros infrarrojos en fase gaseosa y de matrices, permitiendo una descripción completa de las propiedades vibracionales de la especie (CH₃)₃CSNO. La Figura 8 muestra el espectro RR normalizado de (CH₃)₃CSNO en la región del modo fundamental de estiramiento N=O.

4: ter-Butil S-nitrosotiol ($(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$)

Las áreas de las bandas fueron normalizadas contra la banda correspondiente al modo normal de vibración que aparece a menor número de onda 153 cm^{-1} el cual puede ser utilizado como patrón interno ya que no sufre cambios apreciables al realizar las medidas (cabe destacar que dicho modo se asigna a un modo normal de vibración asociado a una torsión). El máximo de intensidad de la banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ se encuentra cuando se aplica la mayor energía de excitación (láser de $476,5\text{ nm}$).

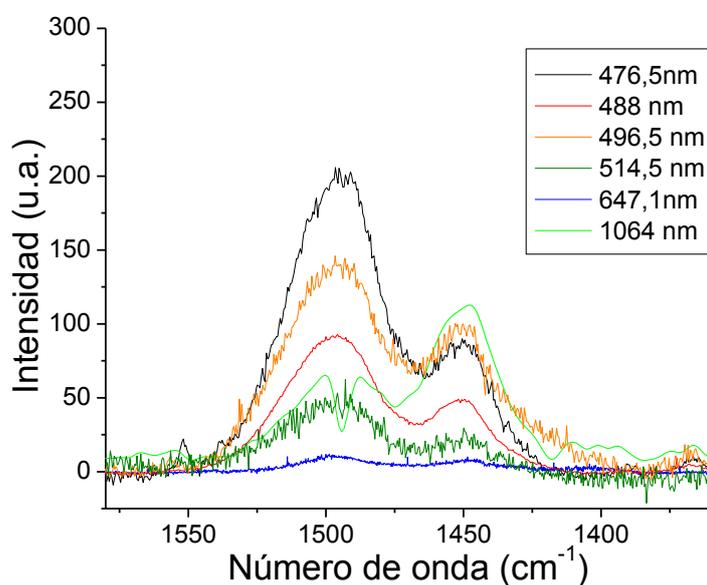


Figura 8. Espectro Raman Resonante de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en la región correspondiente al estiramiento $\text{N}=\text{O}$.

Teniendo en cuenta la información previa sobre la baja estabilidad de este compuesto y los resultados de CG-MS, en los cuales se evidenció la presencia del disulfuro simétrico como principal producto de descomposición se realizaron medidas de Raman Resonante tanto para el S-nitrosotiol como para el disulfuro mencionado. En la Figura 9 se muestra el espectro RR normalizado medido para $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en fase líquida en la región de $850\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, el espectro Raman del líquido $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$ y el espectro IR de matrices $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ con el fin de evaluar si la realización de la

4: ter-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO

medida aumenta de manera pronunciada la descomposición. Contrastando el Raman del líquido y el espectro IR de matrices, resulta evidente que la banda que aparece en el espectro Raman a 806 cm⁻¹ no tiene su contraparte en el espectro IR. Hay una clara evidencia de la naturaleza simétrica de esta vibración. En acuerdo con los valores computados a 853 y 845 cm⁻¹ calculados para los conformeros *anti*- y *syn*-, respectivamente, utilizando un nivel de aproximación MP2(full)/cc-pVTZ, esta banda se asigna a la vibración simétrica C-C en la especie (CH₃)₃CSNO. El máximo para la actividad Raman es nuevamente observado cuando la muestra líquida se excita con una radiación de 476,5 nm.

Comparando el espectro Raman en fase líquida para el ter-Butil S-nitrosotiol con el del disulfuro, tal como se observa en la Figura 9, la vibración que aparece a 665 cm⁻¹ en el espectro Raman de (CH₃)₃CSNO en fase líquida, con el máximo para una excitación a 476,5 nm, no está presente en las mismas condiciones para la muestra de (CH₃)₃CSSC(CH₃)₃. Por lo tanto esta banda se asigna al modo normal de estiramiento S-N de (CH₃)₃CSNO. Los valores obtenidos computacionalmente son 700 y 686 cm⁻¹ para las formas *syn*- y *anti*-, respectivamente.

Diferencias extremas se han reportados en la literatura para el modo normal de vibración $\nu(\text{C-S})$ en los compuestos tionitritos. En el espectro infrarrojo en fase gaseosa este modo aparece a 731 cm⁻¹ en CH₃SNO y se corre a menores números de onda al sustituir los átomos de H por átomos de F más electronegativos, 442 cm⁻¹ para CF₃SNO y para los derivados etílicos se reportan a 781 y 693 cm⁻¹ para CF₃CH₂SNO y CH₃CH₂SNO, respectivamente. El mismo desplazamiento se encuentra para la vibración correspondiente al estiramiento S-N. Este modo ha sido reportado a 759 cm⁻¹ en CF₃SNO, 649 cm⁻¹ en CH₃SNO y los resultados teóricos son 295 y 398 cm⁻¹ para CF₃CH₂SNO y CH₃CH₂SNO, respectivamente.²⁰ En el presente caso, la tercera banda

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

intensa en dicha región aparece en el espectro Raman de la muestra líquida a 567 cm^{-1} . El máximo relativo se encuentra nuevamente al utilizar el láser de Ar a una longitud de onda de excitación de $476,5\text{ nm Ar}^+$, y se asigna con confianza al estiramiento C-S en buen acuerdo con los datos teóricos calculados (601 y 590 cm^{-1} para las formas *anti*- y *syn*- respectivamente)

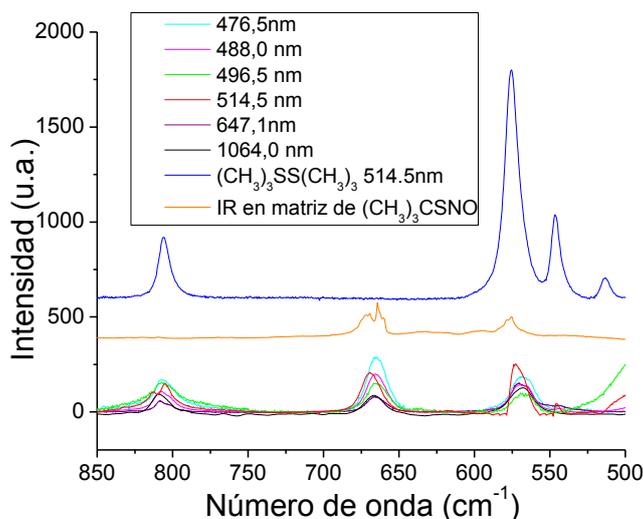


Figura 9. Espectro Raman Resonante normalizado de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en la región correspondiente a los estiramientos C-C, C-S y S-N. Se incluyen el espectro Raman Resonante de $((\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3)$ y el espectro IR de matrices de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ para comparaciones.

4.7 Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y HMBC

Se midieron los espectros RMN de ^1H , ^{13}C y el de correlación HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) para $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ contenido en tubos de vidrio de 4 mm de diámetro, sellados a la llama en vacío y colocados dentro de un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Se utilizó como solvente CCl_2D_2 . La mayor estabilidad del derivado ter-Butilo permitió realizar la medida a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos se muestran en las Figuras 10, 11 y 12

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

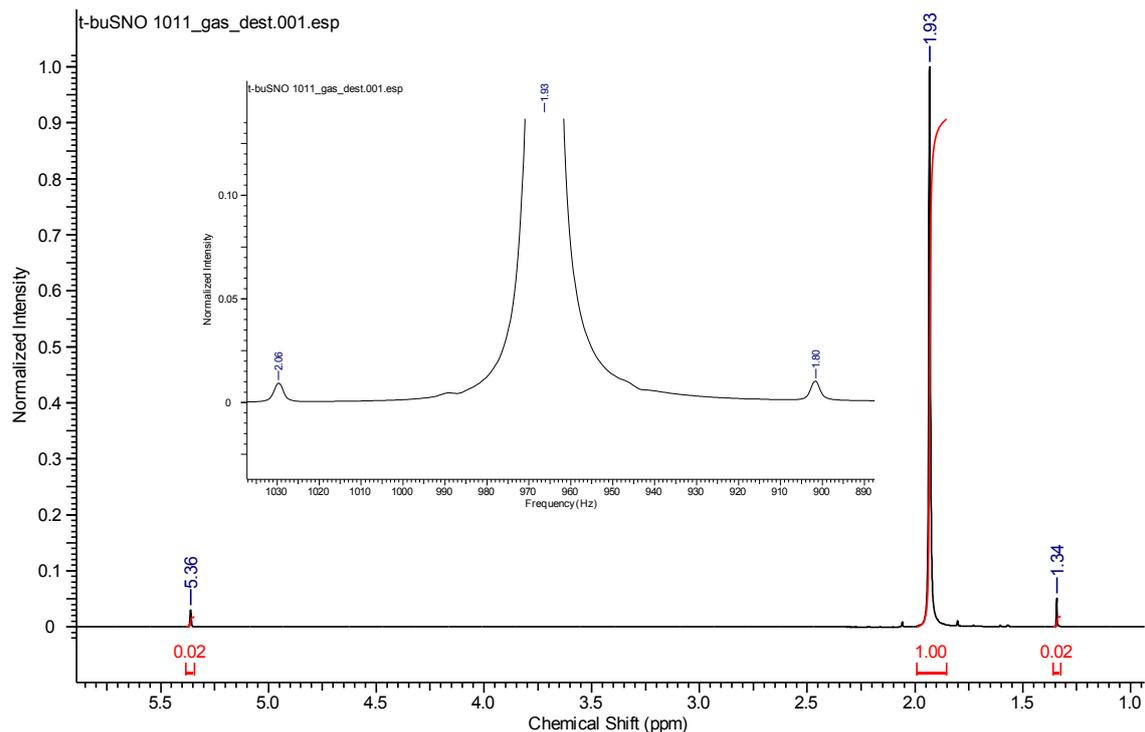


Figura 10. Espectro RMN de ^1H de ter-Butil S-nitrosotiol. Se muestra ampliada la señal correspondiente a los protones del grupo CH_3

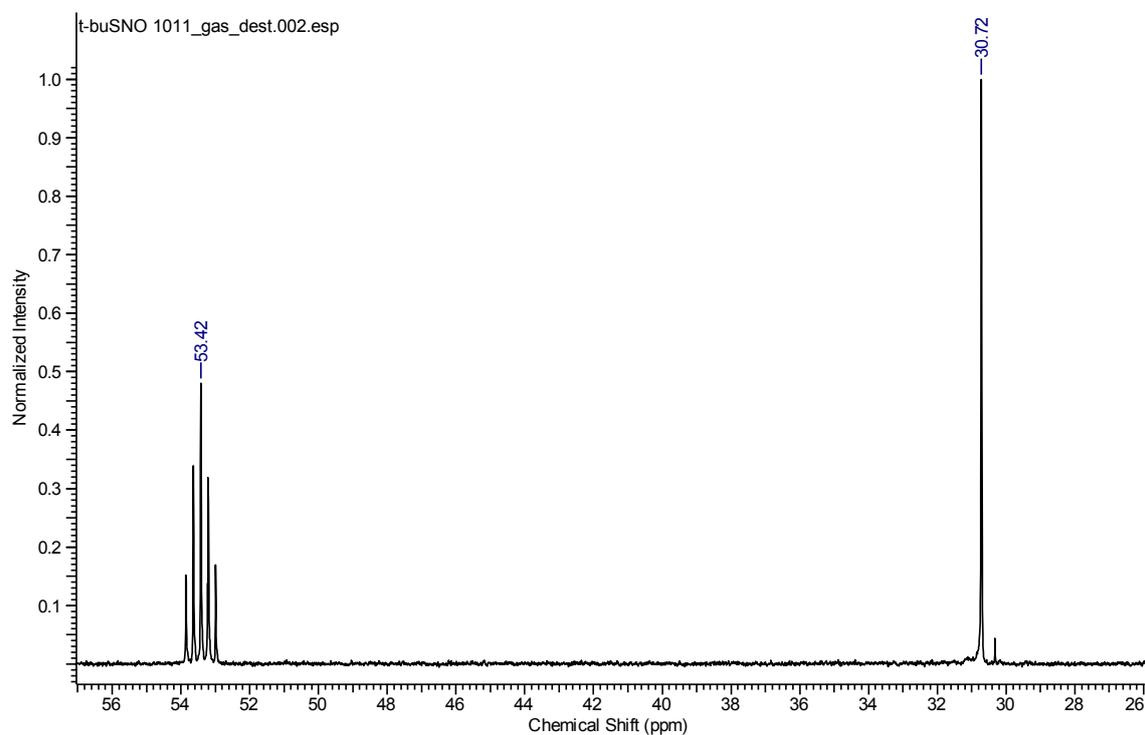


Figura 11. Espectro RMN de ^{13}C de ter-Butil S-nitrosotiol..

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

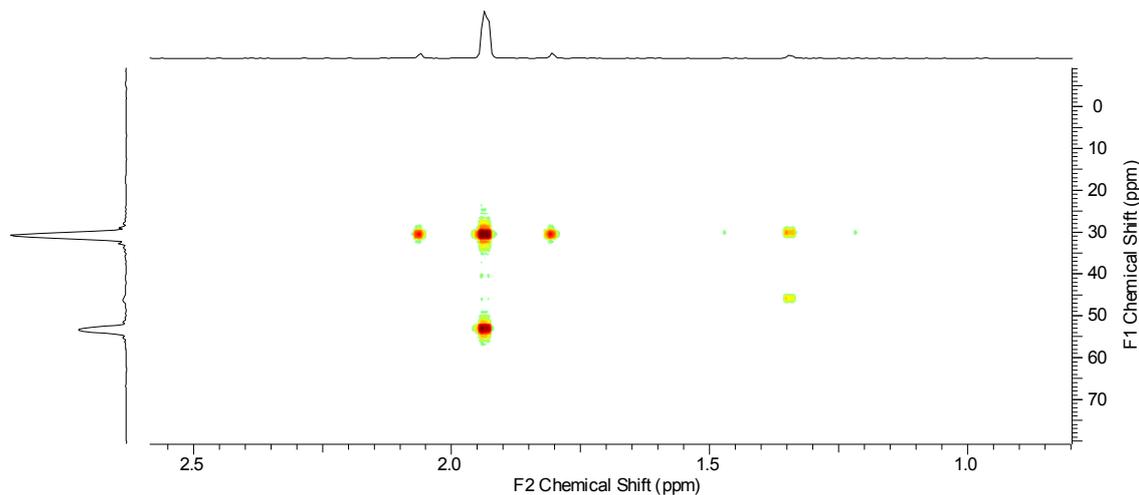


Figura 12. Espectro 2D RMN HBMC de ter-Butil S-nitrosotiol.

Los resultados mostrados en las Figuras 10, 11 y 12 permiten afirmar la presencia de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en un alto grado de pureza. El espectro ^1H RMN (Figura 10) presenta una única señal intensa (singlete) a 1,94 ppm correspondiente a los protones de los grupos CH_3 . Es relevante destacar la presencia de las denominadas señales “satélite” de baja intensidad a ambos lados de la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo. Estas señales se originan debido al acoplamiento entre los átomos de H y los de ^{13}C . De esta manera es posible establecer el valor de la constante de acoplamiento ($^1J_{(\text{H},\text{C})} = 128,2\text{Hz}$). El espectro RMN de ^{13}C (Figura 11) muestra dos señales a valores de desplazamiento químico 30,7 y 53,4 ppm, asignadas a los átomos de carbono de los grupos CH_3 y al C unido al resto SNO respectivamente. La señal a $\delta=53,4$ ppm aparece superpuesta a la señal característica del solvente utilizado, CCl_2D_2 . En el espectro HMBC se observa la correlación entre el singlete ubicado a $\delta=53,04$ ppm y la señal asignada a los H metílicos. El espectro bidimensional HMBC da correlación entre los carbonos y protones que están separados por 2 o 3 enlaces llegando en sistemas conjugados a 4 enlaces. Las correlaciones a 1 enlace son suprimidas. En la Figura 13 se muestran en rojo y en azul los acoplamientos H-C a dos y tres enlaces de distancia respectivamente

4: ter-Butil S-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

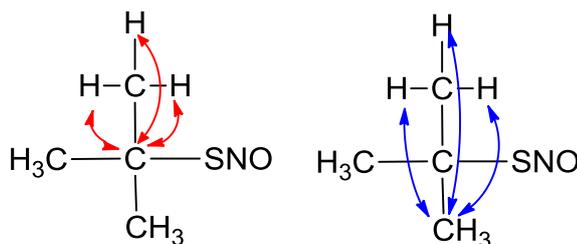


Figura 13. Acoplamiento que originan las señales del espectro HMBC mostrado en la Figura 12

4.8 UV-Visible

El espectro UV-Vis de una solución fue medido utilizando una celda de cuarzo ubicada en el compartimento de un equipo UV-Vis Hewlett-Packard 8454-A con detección mediante un arreglo de diodos y una resolución de 1 nm. De acuerdo al espectro UV-Vis de la Figura 14, el efecto de resonancia observado en el espectro Raman se relaciona con la banda estructurada a 350 nm más que con la de la zona entre 555 y 595 nm. En efecto, la progresión observada en la intensidad relativa del espectro Raman de resonancia acuerda con el efecto de post resonancia relacionado con la banda a 350 nm. La banda del espectro UV-Vis centrada a 350 nm muestra una progresión vibracional con una diferencia media de 916 cm^{-1} . Para la banda que aparece a 260 nm la situación es menos clara.

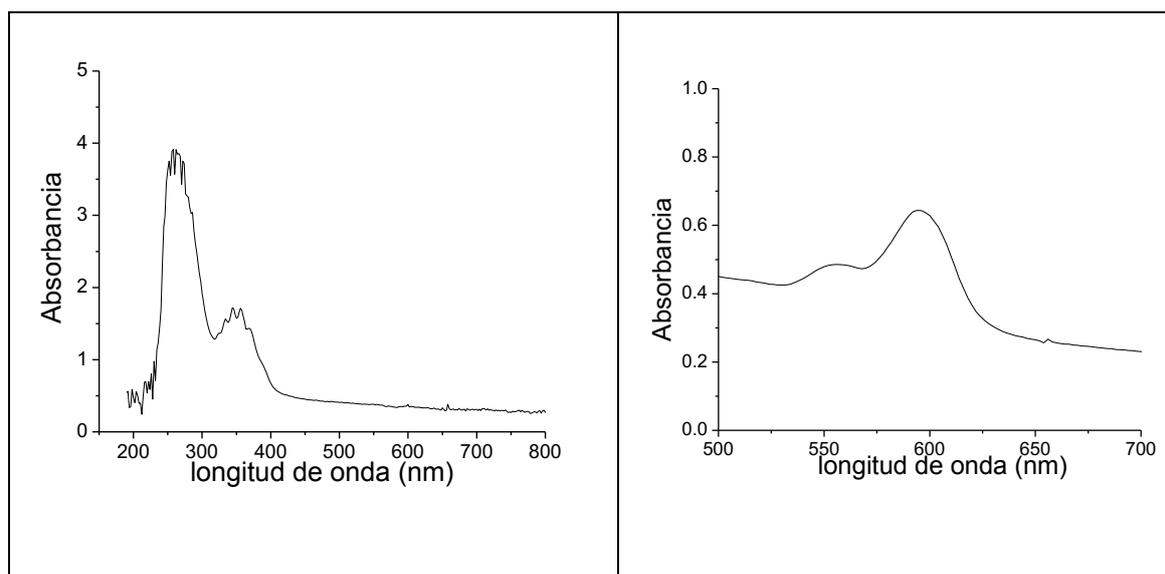


Figura 14. Espectro UV-Visible de una solución 2×10^{-3} M de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en cloroformo. La región entre 700–500 nm se muestra en la subsección derecha para una solución 1×10^{-1} M

4.9 Conclusiones

Como resultado del trabajo se logró reportar la estructura molecular en fase gaseosa de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ a partir de medidas de difracción de electrones permitiendo de esta manera obtener por primera vez experimentalmente parámetros geométricos de una especie de la familia de los S-nitrosotioles. Dependiendo de la orientación del grupo –SNO dos conformémeros, *anti* y *syn* han sido identificados en el vapor de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ a temperatura ambiente, siendo la forma *syn* la menos abundante. La cuestión conformacional ha sido estudiada con mayor detalle mediante el uso de técnicas de espectroscopía vibracional las cuales incluyen espectroscopia infrarroja en fase gaseosa y en matrices, y se obtuvo una relación de poblaciones *anti:syn* 80:20, en buen acuerdo con los valores obtenidos mediante cálculos computacionales a un nivel de aproximación MP2(full)/cc-pVTZ. Los espectros UV-Vis y Raman resonante también evidencian la presencia de un equilibrio conformacional en la fase líquida, con una post-resonancia Raman moderada, asociada a la absorción electrónica a 350 nm.

4.10 Referencias

- (1) Grossi, L.; Montevecchi, P. C.; Strazzari, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4853.
- (2) Grossi, L.; Montevecchi, P. C.; Strazzari, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 131.
- (3) Grossi, L.; Montevecchi, P. C. *Chemistry – An European Journal* **2002**, *8*, 380.
- (4) Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Powell, S. C.; Mannion, J. D.; Lo, K. Y.; Stamler, J. S.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5889.
- (5) Goto, K.; Hino, Y.; Takahashi, Y.; Kawashima, T.; Yamamoto, G.; Takagi, N.; Nagase, S. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1204.
- (6) Itoh, M.; Takenaka, K.; Okazaki, R.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1206.
- (7) Zhao, Y.-L.; McCarren, P. R.; Houk, K. N.; Choi, B. Y.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10917.
- (8) Sicinska, W.; Stefaniak, L.; Witanowski, M.; Webb, G. A. *J. Mol. Struct.* **1987**, *160*, 179.
- (9) Berger, R. J. F.; Hoffmann, M.; Hayes, S. A.; Mitzel, N. W. *Z. Naturforsch* **2009**, *64b*, 1259.
- (10) Canneva, A.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Vishnevskiy, Y. V.; Reuter, C. G.; Mitzel, N. W.; Della Védova, C. O. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 10436.
- (11) Field, L.; Dilts, R. V.; Ravichandran, R.; Lenhert, P. G.; Carnahan, G. E. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, *0*, 249.
- (12) Carnahan, G. E.; Lenhert, P. G.; Ravichandran, R. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1978**, *34*, 2645.
- (13) Lee, J.; Yi, G.-B.; Powell, D. R.; Khan, M. A.; Richter-Addo, G. B. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 830.
- (14) Perissinotti, L. L.; Estrin, D. A.; Leitus, G.; Doctorovich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2512.
- (15) Goto, K.; Hino, Y.; Kawashima, T.; Kaminaga, M.; Yano, E.; Yamamoto, G.; Takagi, N.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8479.
- (16) Yi, J.; Khan, M. A.; Lee, J.; Richter-Addo, G. B. *Nitric Oxide* **2005**, *12*, 261.
- (17) Schaffer, T. R. *PhD Thesis, Universität Regensburg, (Germany)* **2005**.
- (18) Stamler, J. S.; Toone, E. J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 779.
- (19) Christensen, D. H.; Rastrup-Andersen, N.; Jones, D.; Klabof, P.; Lippincott, E. R. *Spectrochim. Acta* **1968**, *24*, 1581.
- (20) Canneva, A.; Della Védova, C. O.; Mitzel, N. W.; Erben, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 1524.

5. S-nitrosotioles α - Carbonílicos RC(O)SNO (R= -CH₃, -CF₂Cl, -CF₃)

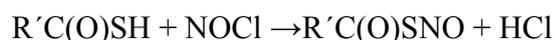


“El que educa enseña formas de vivir , por eso nada mas peligroso que un educador narcisista,
sumiso y sin conciencia social”

5.1 Introducción

En este capítulo se expondrán los estudios realizados para S-nitrosotioles que contienen grupos carbonílicos. Estos derivados tienen una fórmula química del tipo RC(O)SNO y son moléculas nóveles que pueden clasificarse dentro de los compuestos sulfenilcarbonílicos o tioésteres los cuales son aquellos que poseen en su estructura central el grupo -C(O)S-. En nuestro grupo de investigación se han estudiado las propiedades estructurales y conformacionales, conjuntamente con las propiedades vibracionales, de moléculas pertenecientes a varias familias químicas de compuestos. Dichos estudios han sido documentados en varias tesis doctorales, entre las cuales podemos señalar, de acuerdo con la familia de moléculas estudiadas, aquellas que sistematizan estudios concernientes al grupo -C(O)S- y -S-S-,¹ -N=S=O.² Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, es bien conocido que moléculas de fórmula general XC(O)SY, pueden presentar dos confórmeros estables alrededor del enlace C-S, siendo ambas formas planas, caracterizadas por valores de ángulos diedro $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S}\text{Y})= 0^\circ$ y $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S}\text{Y})= 180^\circ$, denominadas *syn* y *anti*, respectivamente.

Un tipo de reacción para la cual no se ha encontrado reportes en la literatura es la S-nitrosación de ácido tiocarboxílicos, donde el enlace SH forma parte del grupo -C(O)SH. Uno de los objetivos planteados en el plan de tesis fue sintetizar especies nóveles del tipo R'C(O)SNO utilizando como vía de síntesis la siguiente reacción:



Dicha reacción fue realizada utilizando como reactivos de partida los correspondientes ácidos tiocarboxílicos: CH₃C(O)SH, CF₃C(O)SH y CF₂ClC(O)SH. La

serie seleccionada, constituida formalmente por derivados del ácido acético, permite estudiar adicionalmente el efecto de la halogenación del resto alquílico.

5.2 Estudio conformacional

5.2.1. *Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SY*

Como recién se indicó desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, esta documentado que moléculas del tipo $XC(O)SY$, $X = F, Cl, CH_3O, CF_3$ e $Y = H, CH_3, Cl, CF_3$ ^{3,4}, $CF_3C(O)SY$, $Y = H, CH_3, Cl$ ⁵ $XC(O)SCF_3$, pueden presentar dos conformaciones estables alrededor del grupo $-C(O)SY$, *syn* y *anti*, respectivamente. La conformación *syn* predomina ampliamente en todos los casos por lo que se puede hablar de transferibilidad conformacional.⁷⁻¹⁰ Algunos exponentes de la familia presentan un comportamiento peculiar, por ejemplo $CH_3OC(O)SCl$ ⁴ alcanza una notable contribución de la forma *anti* (28 %) mientras que para $FC(O)SCl$ y $FC(O)SCF_3$ la contribución del rotámero menos estable presenta un valor de alrededor del 10 %. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de ambas formas.¹¹⁻¹⁴

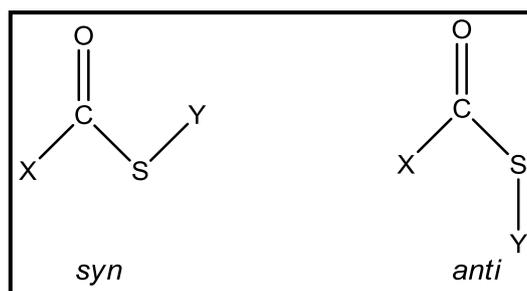


Figura 1. Representación esquemática de las formas *syn* y *anti* para especies $XC(O)SY$.

5.3 Síntesis de CF₂ClC(O)SH y CF₃C(O)SH

Para la obtención de los ácidos tioacéticos halogenados se utiliza una ruta de síntesis que implica varias etapas. Un primer paso implica la obtención del cloruro de ácido mediante cloración del derivado correspondiente del ácido acético utilizando PCl₅ según la siguiente reacción: ¹⁵



Se secaron 22,93g (110 mmoles) de PCl₅ finamente dividido en la línea, teniendo la precaución de que la temperatura se mantenga entre 70/80 °C para evitar pérdidas por sublimación del sólido. El equipo de síntesis que se utilizó durante el desarrollo de esta etapa se muestra en la Figura 2. El mismo consiste básicamente en un balón de dos bocas de 200 ml de capacidad en el cual se coloca el PCl₅ previamente molido. En una de las bocas se adosa un embudo de adición conteniendo el ácido carboxílico correspondiente. En la otra boca del balón se ubica el refrigerante y a la salida de mismo se colocan dos trampas en “U” sumergidas en baños de alcohol a enfriados a -45 y -85 °C, con el objetivo de recolectar los gases desprendidos del balón. La mezcla de reacción se calienta manteniendo el balón de reacción en un baño de glicerina.

Esta estrategia de síntesis permite obtener CF₃C(O)Cl ó CF₂ClC(O)Cl que son retenidos en las trampas mantenidas a baja temperatura. Tanto el ácido como el tricloruro de fosforilo, POCl₃, presentan puntos de ebullición superiores a los 100 °C, por lo que estas especies permanecen en el balón de reacción. Para evitar la posible condensación de agua en las trampas se coloca un contenedor esférico relleno con CaCl₂ a la salida de estas.

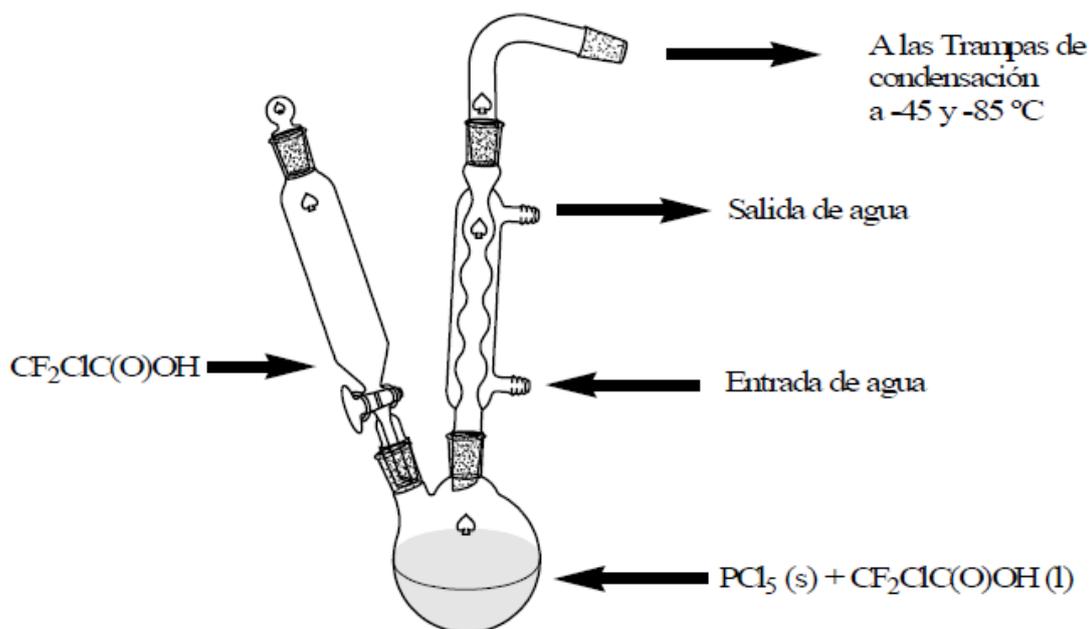


Figura 2. Equipo utilizado para la síntesis de $CF_2ClC(O)Cl$ y $CF_3C(O)Cl$.

Como ejemplo de las condiciones en las cuales se llevó a cabo esta reacción, se detalla a continuación una de las experiencias realizadas: a través del embudo de adición se dejaron caer gota a gota 6,5 ml de $CF_2ClC(O)OH$ (74,3 mmoles) o 6,0 ml $CF_3C(O)OH$ (80 mmoles) sobre un exceso de PCl_5 (22,93 g, (110 mmoles)). En los primeros instantes de la reacción exotérmica se observó también un gran desprendimiento de gases. Con el objetivo de suavizar las condiciones de reacción iniciales, se comenzó el agregado del ácido manteniendo el balón de reacción sumergido en un baño a 10 °C. Luego de este agregado, la temperatura de reacción se llevó a 90 °C durante un lapso de 2 horas. Finalizado este período, mediante espectroscopia IR de gases, se determinó la presencia del producto buscado en ambas trampas.

Se destiló el contenido de ambas trampas en una línea de vacío, mediante el método conocido como destilación “trampa-a-trampa”, monitoreando el proceso de purificación mediante espectroscopia IR de gases. Las temperaturas utilizadas fueron

aproximadamente -45 , -90 y -196 °C. El producto buscado, $CF_3C(O)Cl$ ó $CF_2ClC(O)Cl$, se condensó en las trampas a -45 y -90 °C, observándose en la trampa de N_2 líquido sólo la presencia de HCl. En la Figura 3 se muestran los espectros IR de gases obtenidos para los productos destilados, los cuales coinciden con los reportados en la literatura.^{16,17}

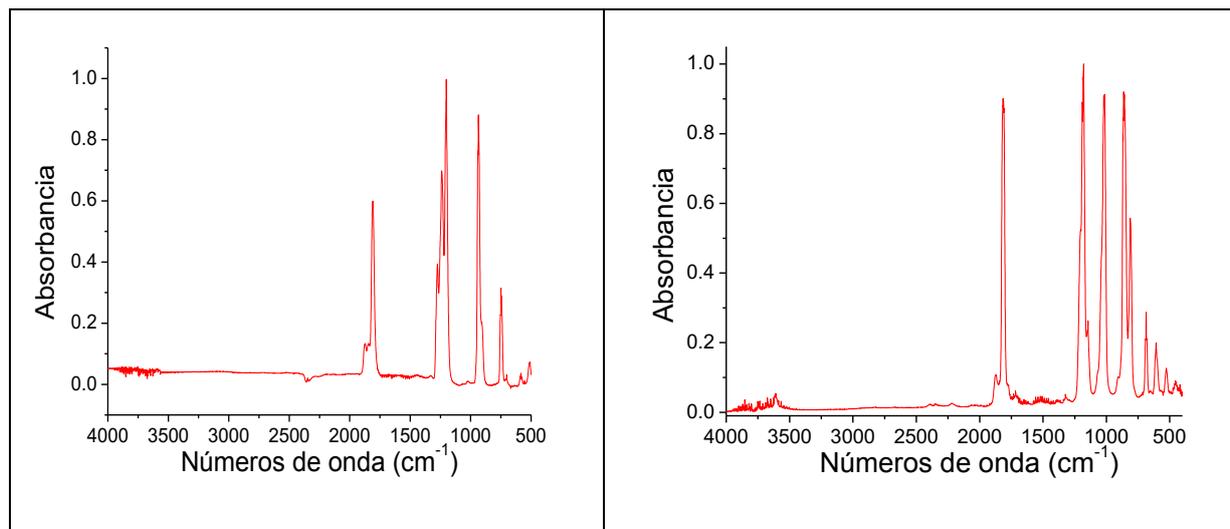
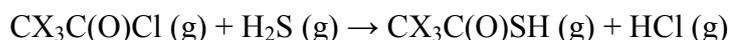


Figura 3. Espectro infrarrojo de $CF_3C(O)Cl$ (izquierda) y $CF_2ClC(O)Cl$ (derecha).

Una segunda etapa en la síntesis de ácidos tioacéticos $CF_3C(O)SH$ y $CF_2ClC(O)SH$ la constituye la reacción entre el cloruro de ácido obtenido en el paso anterior y sulfuro de hidrógeno.



De esta manera se introduce el grupo tiol en el compuesto de partida.

El proceso de síntesis de estas especies consiste en el tratamiento de $CX_3C(O)Cl$ con H_2S a una temperatura de 170 °C y presión autógena durante un lapso de tiempo prolongado. Esta etapa de reacción es una adaptación a la síntesis reportada por Sheppard y Muetterties.¹⁸ La reacción se realizó en una ampolla de vidrio que fue cerrada a la llama y en la cual se condensaron los reactivos mediante el uso de la línea de vacío. Para minimizar los riesgos de explosión de la ampolla, la presión del reactor

no superó las 5 atmósferas totales. Como medida de seguridad adicional, durante el calentamiento de la ampolla de reacción se colocó el reactor de vidrio sellado a la llama dentro de un encamisado metálico. La misma se hizo reaccionar a una temperatura de 170 °C durante un lapso de 96 horas. Al concluir el tiempo de reacción se observó un líquido de color levemente amarillento en el fondo de la ampolla, destacándose la presencia de un líquido negro aceitoso en las paredes. Se procedió a abrir la ampolla en la línea de vacío mediante un sistema adecuado destilándose posteriormente los productos de reacción.

Para esto se colocó la ampolla abierta en el extremo de un tren de tres trampas, mantenidas a temperaturas de -35, -70 y -196 °C (en la obtención de $CF_2ClC(O)SH$) ó -70 °C, -115 °C y -196 °C (en la obtención de $CF_3C(O)SH$). Luego de ambas destilaciones, en las trampas de temperatura intermedia (-70 y -115 °C) se observó la presencia de un líquido amarillo pálido. El espectro IR de gases de la trampa a -70 °C, presentó gran coincidencia con el reportado en la literatura¹⁹ para la especie $CF_2ClC(O)SH$. Luego de una serie de destilaciones utilizando el mismo tren de trampas descrito anteriormente, se obtuvo una especie cuyo espectro revela que se encuentra prácticamente libre de impurezas. El $CF_3C(O)SH$ puro queda retenido en la trampa de -115 °C.

La absorción IR para el modo de estiramiento S-H típicamente observada como una banda de relativa baja intensidad en el rango de frecuencias cercano a 2600 cm^{-1} , permitió detectar de manera directa la presencia del producto buscado. Como era de esperar, la trampa a -196 °C presentó gran cantidad de HCl, junto con la presencia de CO_2 y OCS como posibles productos de descomposición.

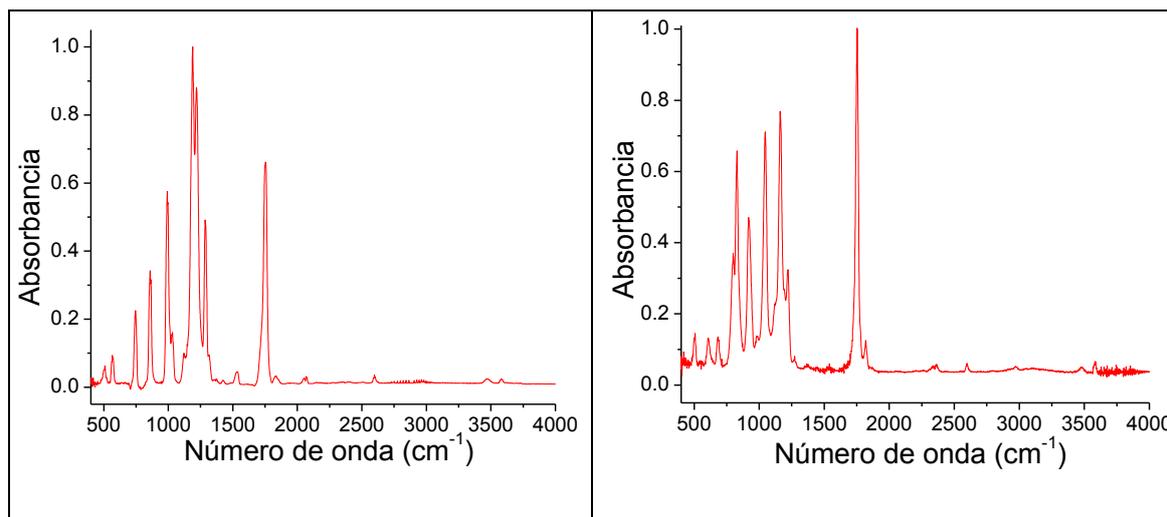
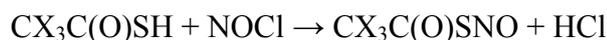


Figura 4. Espectro infrarrojo de los productos de reacción $CF_3C(O)SH$ (izquierda) y $CF_2ClC(O)SH$ (derecha) obtenidos

5.4 Síntesis de los derivados tionitritos

La obtención del derivado tionitrito se realiza mediante la reacción en fase gaseosa entre el ácido tioacético correspondiente y cloruro de nitrosilo



Se utiliza una ampolla conectada a la línea de vacío en la que se condensan los moles deseados del correspondiente ácido tioacético sustituido y una cantidad levemente mayor a la estequiométrica de $NOCl$. La reacción se lleva a cabo manteniendo la ampolla al resguardo de la luz y sumergida en un baño a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Incluso en estas condiciones se observa inmediatamente que la mezcla de reacción toma una coloración verdosa y al enfriarla en $N_2(l)$ se torna rojiza. La muestra es inestable aún a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y luego de unos minutos se inicia un enérgico burbujeo. Rápidamente se procedió a destilar el contenido en la línea de vacío. Para esto se colocó la ampolla abierta en el extremo de un tren de tres trampas, mantenidas a temperaturas de -40 y -75 y $-196\text{ }^\circ\text{C}$. En la trampa sumergida en $N_2(l)$ se puede evidenciar la presencia de HCl y el exceso de $NOCl$. En la trampa “caliente” se obtienen unas gotas de un líquido aceitoso (sin suficiente presión de vapor como para tomar un espectro IR en fase gaseosa) correspondiente al producto de descomposición. En la trampa intermedia se obtiene un

producto líquido de color verde intenso, que al enfriarlo en N_2 (l) adquiere un tono rojizo. Dichos compuestos son los tionitritos buscados.

Luego de realizar la destilación que permite aislar el compuesto deseado, se observa que aún manteniendo la muestra en frío, luego de unos minutos comienza un burbujeo indicando la descomposición del compuesto.

5.5 Estudio teórico químico-cuántico

El gran progreso de la química teórica en los últimos años hizo de los cálculos mecanocuánticos un método muy importante para ayudar a responder una amplia variedad de interrogantes de interés químico en compuestos conocidos o que, por su inestabilidad, aún no han sido preparados. Por ello, en el presente capítulo se la utilizó como una herramienta para predecir e investigar las propiedades estructurales y conformacionales de los derivados $XC(O)SNO$ ($X = CH_3, CF_3$ y $CClF_2$) que pese a su baja estabilidad pudieron ser aislados y caracterizados vibracionalmente.

Para esto se realizó el análisis detallado del espacio conformacional, basado en cálculos mecanocuánticos, utilizando métodos *ab initio* (HF y MP2), de los funcionales de la densidad DFT (B3LYP, B3PW91, B3P86) usando diversos conjuntos de funciones base.

5.6 Estudio teórico conformacional

El interés está centrado en obtener no sólo la conformación de más baja energía (mínimo global de la superficie de energía potencial), sino también los mínimos con energías suficientemente bajas como para que estas conformaciones tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente. En el caso de los *S*-nitrosotioles, resulta particularmente interesante el estudio conformacional en torno al enlace S-N. Para realizar la búsqueda conformacional se calcularon las curvas de energía potencial alrededor del enlace S-N, optimizando la geometría molecular, para el ángulo diedro

5. S-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

$\theta(CS-NO)$ mantenido a valores fijos entre 0 y 360° en pasos de 30°. Tal como se observa en la Figura 6 las curvas calculadas para las 3 moléculas muestran, acorde a lo esperado, dos mínimos en 0° y 180° correspondientes a las formas *syn* y *anti* respectivamente. En los S-nitrosotioles estudiados en el presente capítulo también resulta de interés analizar el comportamiento conformacional del grupo carbonilo en relación el resto de la molécula. A partir de estudios previos de moléculas sulfenilcarbonílicas, se conoce que son posibles dos conformaciones alrededor del enlace simple C-S. Ambas formas presentan una simetría local plana alrededor de este enlace, dando lugar a los conformeros *syn* y *anti*, caracterizados por el valor de ángulo diedro $\theta(C(O)-SY)$ de 0° y 180°, respectivamente. En el caso de las moléculas en estudio, $CH_3C(O)SNO$, $CF_3C(O)SNO$ y $CF_2ClC(O)SNO$ se calcularon las curvas de energía potencial alrededor del enlace C-S, optimizando la geometría molecular cada 30°, entre 0 y 360°, para el ángulo diedro $\theta(C(O)-SN)$, y los gráficos resultantes se muestran en la Figura 7.

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

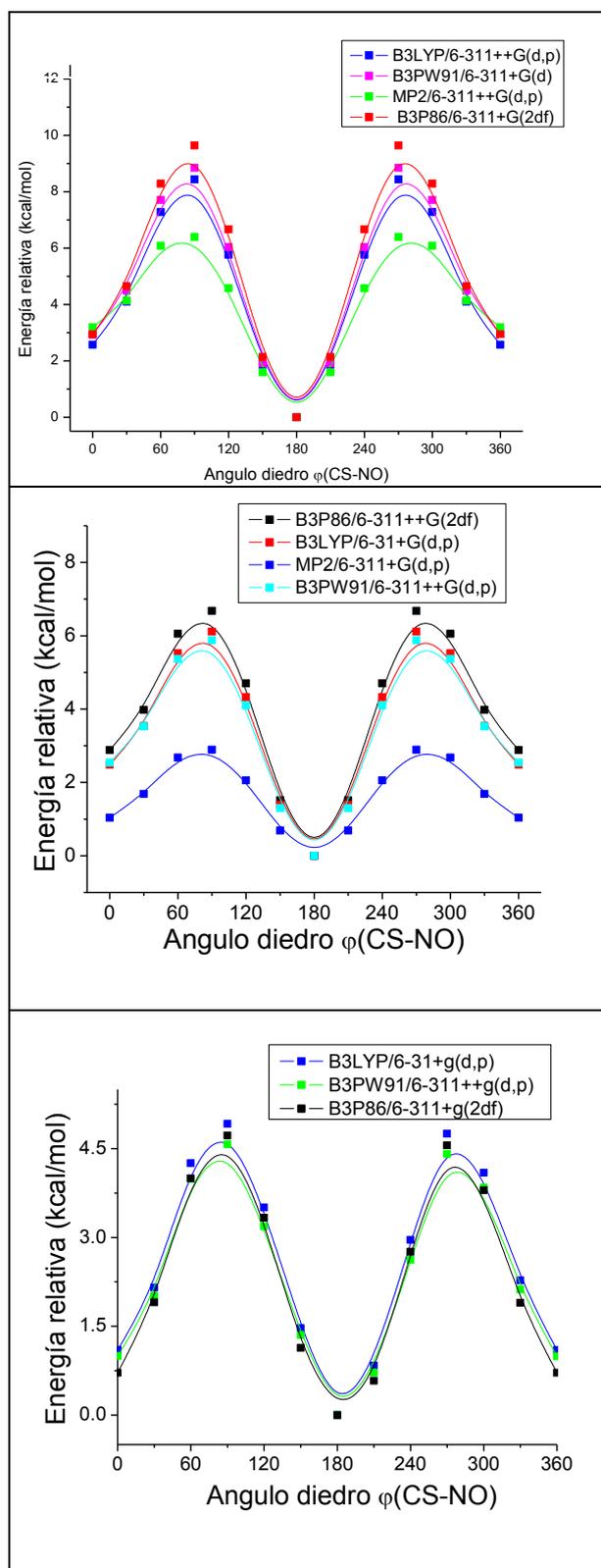


Figura 6. Curvas de energía potencial para $CH_3C(O)SNO$ (arriba), $CF_3C(O)SNO$ (medio) y $CClF_2C(O)SNO$ (abajo) en función de la variación del ángulo diedro $\phi(CS-NO)$

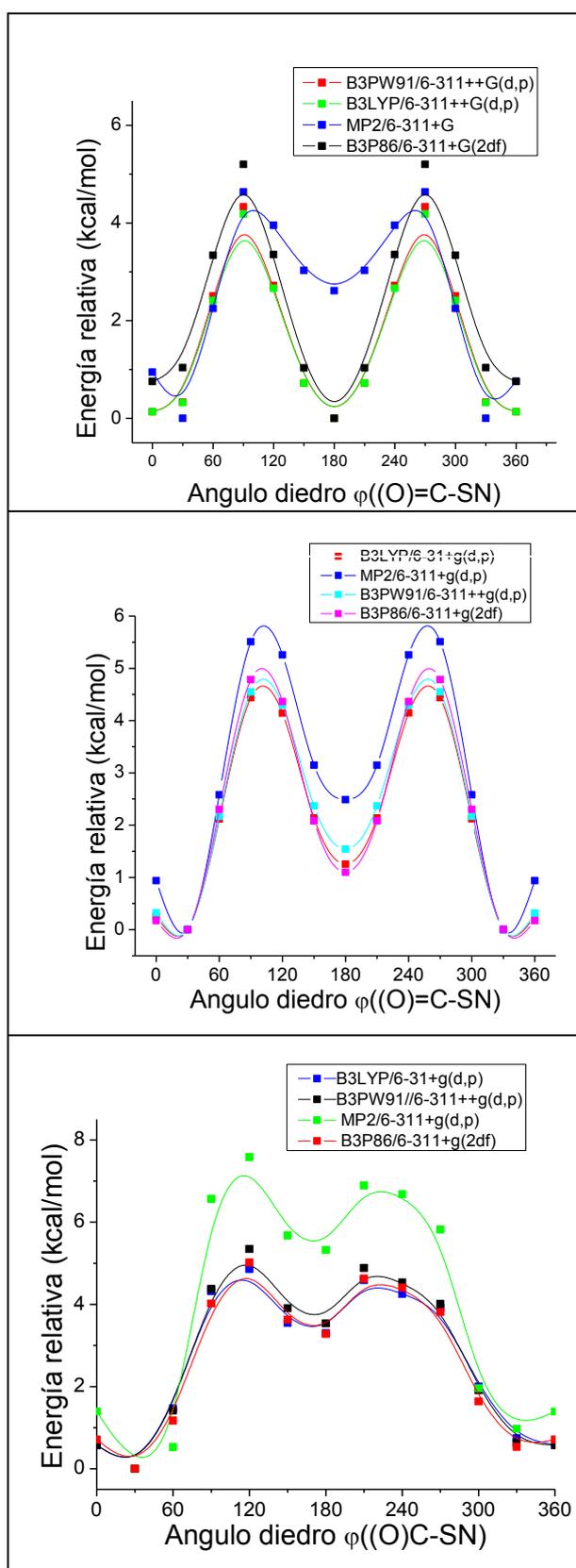


Figura 7. Curvas de energía potencial para $CH_3C(O)SNO$ (arriba), $CF_3C(O)SNO$ (medio) y $CClF_2C(O)SNO$ (abajo) en función de la variación del ángulo diedro $\varphi((O)C-SN)$

Los resultados obtenidos para el scan en torno al enlace C-S resultan interesantes de ser discutidos, ya que se observa un comportamiento distinto para las 3 especies. Si bien en los tres casos parecen encontrarse dos mínimos para valores de ángulos cercanos a la conformación *syn* y a la *anti*, la forma más estable varía de un compuesto a otro. Para el tionitrilo derivado del ácido tioacético la estabilidad relativa favorece a la forma *anti* pero los mínimos tienen una separación de menos de 1 kcal.mol⁻¹. Este resultado, sumado al obtenido previamente para el scan en torno al ángulo CS-NO permite inferir que se esperarían cuatro formas estables para la molécula CH₃C(O)SNO. La denominación conformacional se realiza en base y en orden a los ángulos diedros $\theta((O)C-SN)$ y $\theta(CS-NO)$. El compuesto CH₃C(O)SNO adoptaría conformaciones estables, *syn-syn*, *anti-syn*, *syn-anti* y *anti-anti*. Cabe destacar que la orientación del grupo CH₃ siempre se encuentra en *gauche*.

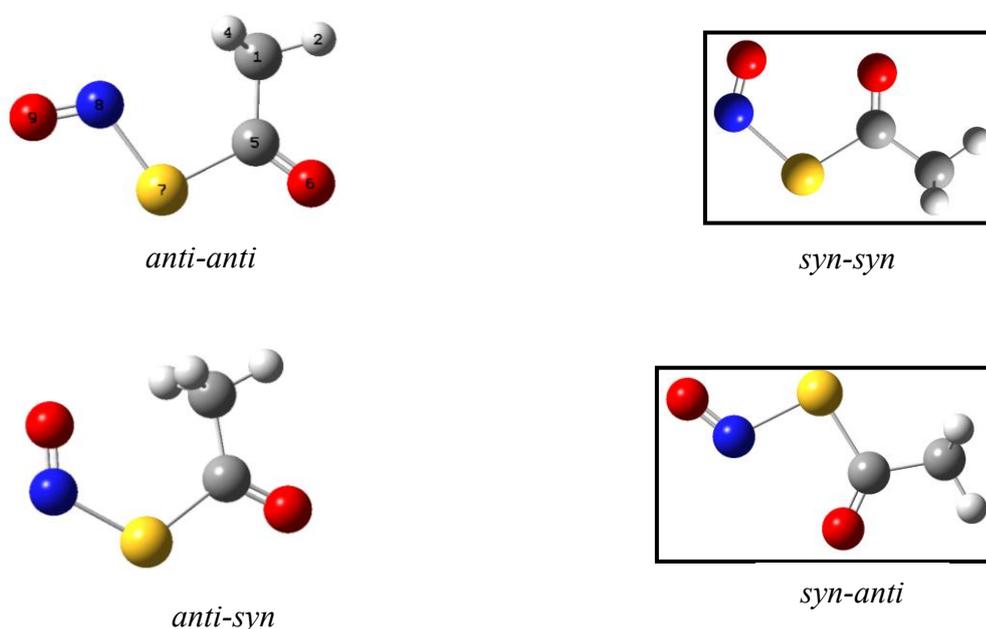


Figura 8. Estructuras optimizadas de los conformeros estables de CH₃C(O)SNO calculadas con el modelo B3P86/6-311+G(2df).

Partiendo de estas estructuras, se realizó la optimización completa de la geometría molecular de los posibles conformeros (mínimos en las curvas de energía potencial)

relajando todos los parámetros y utilizando distintos modelos de cálculo, además, se incorporó el cálculo de las frecuencias armónicas normales de vibración. Este último cálculo genera la información necesaria para la asignación vibracional y además permite categorizar a las conformaciones encontradas en la curva de energía potencial (puntos estacionarios) como mínimos locales (todas las frecuencias de vibración reales) o como puntos de ensilladura de n -ésimo orden (n frecuencias imaginarias). Los resultados de este último procedimiento permiten descartar a las formas *syn-anti* y *syn-syn* del $CH_3C(O)SNO$ (Recuadradas en la Figura 8). Las energías relativas entre las formas estables de los compuestos $CX_3C(O)SNO$ calculadas utilizando distintos niveles de cálculo se presentan en las Tablas 1 ($X=H$), 2 ($X=F, Cl$) y 3 ($X=F$). A partir de los valores calculados de energía libre de Gibbs y de la ecuación de distribución poblacional de Boltzman (Ecuación 1), se puede computar la composición relativa.

(Ecuación 1)

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^0}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^0}{RT}\right)}}$$

Tabla 1. Diferencias energéticas (kcal mol^{-1}) entre las conformaciones *anti-anti*, *anti-syn* de $CH_3C(O)SNO$ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *anti-anti-CH₃C(O)SNO*)

Modelo	ΔE^0	ΔH^0	ΔG^0	% <i>anti-anti</i>	% <i>anti-syn</i>
B3P86/6-311+G(2df)	2,79	2,82	2,62	99	1
B3LYP/6-311+G(2df)	2,55	2,57	2,42	98	2
B3PW91/6-311+G(2df)	2,82	2,26	2,64	99	1
B3PW91/cc-pVTZ	2,61	2,63	2,50	99	1
B3LYP /cc-pVTZ	2,32	2,33	2,27	98	2
B3P86/cc-pVTZ	2,60	2,61	2,50	99	1

En el caso del tionitrito $CF_2ClC(O)SNO$ la curva de energía potencial calculada alrededor del enlace C-S presenta mínimos a 0° y 180° correspondientes a las

conformaciones estables *syn* y *anti*. La conformación *anti* posee una energía suficientemente mayor tal que permite como única forma presente a temperatura ambiente la forma *syn*. Recordando los resultados de las curvas de energía potencial calculadas para $CF_2ClC(O)SNO$ en torno al enlace S-N y combinándolos con los recién mencionados respecto al enlace C-S el compuesto presentaría las formas estables *syn-syn* y *syn-anti* (como ya se estableció la denominación conformacional se realiza en base y en orden a los ángulos diedros $\theta((O)C-SN)$ y $\theta(CS-NO)$ según la nomenclatura establecida con anterioridad) mostradas en la Figura 9.

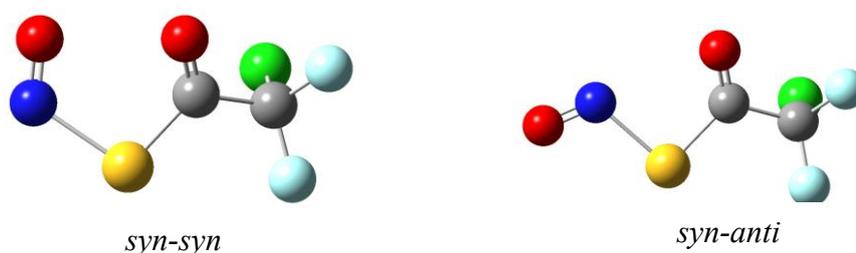


Figura 9. Estructuras optimizadas de los conformeros estables de $CF_2ClC(O)SNO$ calculadas con el modelo B3P86/6-311+G(2df).

Tabla 2. Diferencias energéticas ($kcal\ mol^{-1}$) entre las conformaciones *syn-anti*, *syn-syn* de $CF_2ClC(O)SNO$ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *syn-anti* $CF_2ClC(O)SNO$)

Modelo	ΔE^0	ΔH^0	ΔG^0	% <i>syn-anti</i>	% <i>syn-syn</i>
B3P86/6-311+G(2df)	1,19	1,17	1,32	90	10
B3LYP /6-311+G(2df)	1,05	1,04	1,14	87	13
B3PW91/6-311+G(2df)	1,26	1,24	1,36	91	9
B3PW91/cc-pVTZ	1,21	1,20	1,30	90	10
B3LYP /cc-pVTZ	0,97	0,95	1,04	85	15
B3P86/cc-pVTZ	1,14	1,12	1,26	89	11

Los resultados para el compuesto $CClF_2C(O)SNO$ predicen en todos los casos, que la orientación más estable que adopta esta molécula es la *syn-anti*, en la cual el

átomo de cloro sale del plano de la molécula y un átomo de flúor esta alternando con el grupo C=O.

En el caso del tionitrito $CF_3C(O)SNO$ la curva de energía potencial calculada alrededor del enlace C-S presenta mínimos a 0° y 180° correspondientes a las conformaciones estables *syn* y *anti*. La conformación *anti* posee mayor energía que la *syn*, pero la diferencia numérica es lo suficientemente pequeña lo que indica la coexistencia de ambos confórmeros a temperatura ambiente. Este resultado, sumado al obtenido previamente para el scan en torno al ángulo CS-NO permite inferir que se esperarían cuatro formas estables para la molécula $CF_3C(O)SNO$. La denominación conformacional se realiza en base y en orden a los ángulos diedros $\theta((O)C-SN)$ y $\theta(CS-NO)$. El compuesto $CF_3C(O)SNO$ adoptaría conformaciones estables, *syn-syn*, *anti-syn*, *syn-anti* y *anti-anti*.

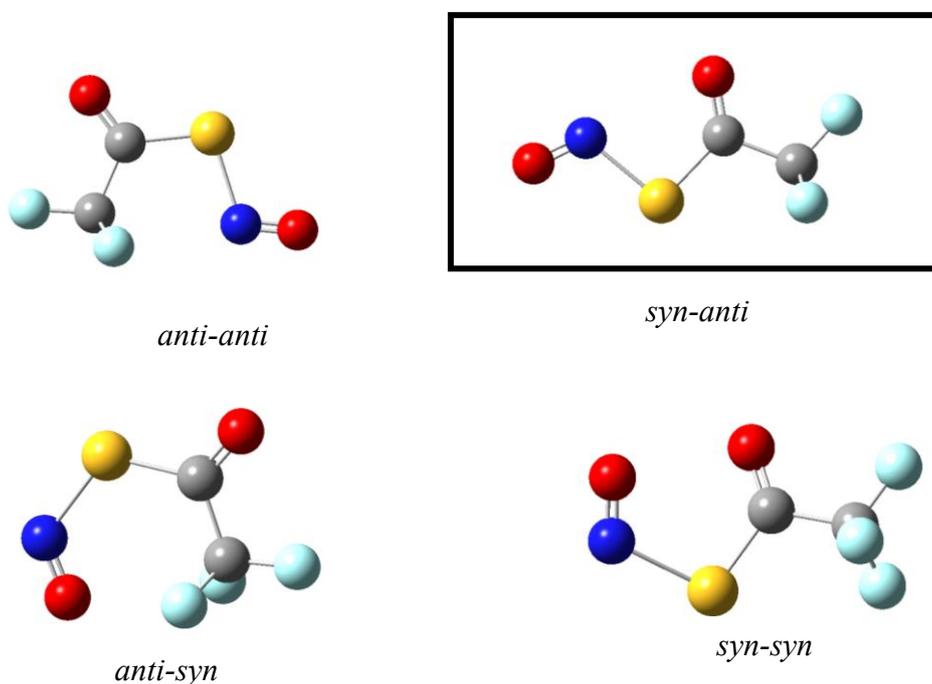


Figura 10. Estructuras optimizadas de los confórmeros estables de $CF_3C(O)SNO$ calculadas con el modelo B3P86/6-311+G(2df).

Luego de optimizar la geometría molecular de los posibles conformeros (mínimos en las curvas de energía potencial) y calcular las frecuencias armónicas normales de vibración se descartó al conformero *syn-anti* (recuadrado en la Figura 10) ya que se trata de un punto de ensilladura y no de un mínimo de la superficie de energía potencial, de n-ésimo orden (n frecuencias imaginarias).

Tabla 3. Diferencias energéticas (kcal mol^{-1}) entre las conformaciones *anti-anti*, *anti-syn* de $CF_3C(O)SNO$ obtenidas a un nivel B3P86/6-311+G(2df) (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *syn-syn* $CF_3C(O)SNO$)

	ΔE^0	ΔG^0	% poblacional
<i>anti-anti</i>	0,00	0,37	34
<i>anti-syn</i>	2,85	3,10	1
<i>syn-syn</i>	0,10	0,00	65

Para el caso del compuesto $CF_3C(O)SNO$, todos los cálculos predicen como conformación más estable a la *anti-anti* y a las formas *anti-syn* y *syn-syn* a mayor energía. La diferencia de Energía libre de Gibbs, calculadas son ΔG^0 (*anti-syn* – *syn-syn*) $3,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ y ΔG^0 (*anti-anti* – *syn-syn*) $3,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$, por lo que en fase gaseosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se espera una abundancia del 65 % de la forma *syn-syn* y un 34 % de la *anti-anti* de $CF_3C(O)SNO$. Es válido aclarar que las diferencias de energía y de energía libre de Gibbs entre las formas *anti-anti* y *syn-syn* son menores a 1 kcal.mol^{-1} , con lo que estas diferencias se encuentran dentro del mismo error del método.

Los parámetros estructurales calculados a un nivel B3P86/6-311+G(2df) para las conformaciones de menor energía de los tres compuestos se resumen en la Tabla 4. Se utilizó dicho método según lo sugerido en literatura por Marazzi.²² En el caso de $CF_3C(O)SNO$ se listan para ambas formas porque como se mostró en la Tabla 3 ambas formas contribuyen con aportes significativos a la composición a temperatura ambiente.

Tabla 4. Parámetros estructurales calculados a un nivel B3P86/6-311+G(2df) para CH₃C(O)SNO, CClF₂C(O)SNO y CF₃C(O)SNO

Parámetro ^{a)}	CH ₃ C(O)SNO <i>anti-anti</i>	CClF ₂ C(O)SNO <i>syn-anti</i>	CF ₃ COSNO O <i>syn-syn</i>	CF ₃ COSNO <i>anti-anti</i>
r(C1-X2)	1,090	1,326	1,336	1,321
r(C1-X4)	-	1,771		-
r(C1-C5)	1,496	1,549	1,551	1,555
r(C5-O6)	1,197	1,190	1,196	1,193
r(C5-S)	1,811	1,778	1,763	1,772
R(S-N)	1,831	1,940	1,999	1,929
r(N=O9)	1,173	1,149	1,138	1,153
∠(X2-C1-C5)	110,9	108,9	108,2	109,7
∠(X4-C1-C5)	-	110,6	-	-
∠(C1-C5-S)	118,8	113,5	114,6	119,3
∠(C5-S-N)	99,0	92,0	99,0	101,3
∠(S-N=O9)	115,2	114,6	118,0	113,2
Φ(X2-C1-C5-O6)	120,7	146,9	141,0	119,7
Φ(X4-C1-C5-O6)	-	92,9	-	-
Φ(O-C5-S-N)	180,0	22,8	34,7	180,0
Φ(C5-S-N=O9)	180,0	184,4	3,0	180,0

^{a)}Para la identificación de los átomos ver Figura 9; X2 = H, F X4 = Cl; longitud de enlaces en Å y ángulos en grados.

La Tabla 4 permite discutir una cuestión ampliamente desarrollada en la literatura, las variaciones encontradas en los valores obtenidos para las distancias S-N y N=O. En un trabajo de los últimos años Timerghazin²³ explicó la compleja estructura electrónica de los S-nitrosotioles como la combinación de tres estructuras resonantes.

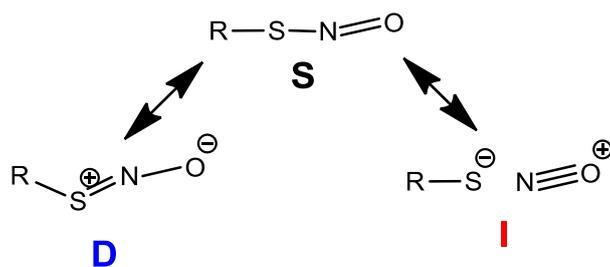


Figura 11. Representación de la estructura electrónica de S-nitrosotioles como la combinación de la estructura tradicional RSNO (**S**), la forma zwitterionica (**D**) o el par iónico propuesto por Timerghazin (**I**).

La menor longitud de enlace S-N exhibida por los S-nitrosotioles terciarios puede explicarse a partir de una mayor contribución de la estructura **D** (ver Figura 11) debido a una mayor estabilización de la misma cuando R es un sustituyente terciario. Este modelo permite explicar las propiedades aparentemente contradictorias que exhiben estos compuestos y que tienen como punto de partida el mencionado enlace. Aunque se trata de una unión relativamente débil, con energías de disociación homolítica de alrededor de $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ los compuestos tipo RSNO muestran, como ya se mencionó, isomería cis-trans con una barrera rotacional no menor a $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La planaridad del grupo SNO sugiere cierto carácter de doble enlace pero las longitudes de enlace $r(\text{S-N})$ se encuentran entre $1,750$ y $1,800 \text{ \AA}$, mientras que los dobles enlaces S-N se reportan alrededor de $1,500 \text{ \AA}$. En el caso de los compuestos estudiados en este capítulo se obtienen valores de distancias S-N aún mayores que las reportadas para S-nitrosotioles alquílicos, lo cual estaría en concordancia con la menor estabilidad verificada experimentalmente. Se ha encontrado que para los derivados primarios, de vidas medias más cortas, la longitud de enlace $r(\text{S-N})$ es mayor mientras que la longitud de enlace $r(\text{N=O})$ correspondiente disminuye y la contribución relativa de la forma **I** aumenta. Un análisis NBO (Natural Bond Analysis) revela que la forma **D** se origina a partir de la deslocalización del par libre p del átomo de azufre S sobre el orbital antienlazante $\pi^*(\text{N=O})$. Esta interacción entre orbitales debilita el enlace N-O y es responsable del

carácter doble del enlace S-N y de la planaridad del grupo S-N. La estructura **I** se origina de la fuerte interacción entre el par libre p del átomo de oxígeno O y el orbital antienlazante $\zeta^*(S-N)$ la cual debilita significativamente el enlace S-N e imparte un carácter de triple enlace parcial al enlace N-O. Conforme al sustituyente R tenga un mayor carácter donador de electrones la estructura **D** con el átomo de S positivamente cargado se vuelve más favorecida, y lo contrario ocurre con la estructura **I** con el átomo de S negativamente cargado. En el presente capítulo $R=CX_3C(O)-$ con lo cual el carácter atractor de electrones del carbonilo justificaría los resultados obtenidos. Mediante el modelo planteado por Timerghazin sustituyentes R como los presentados en este apartado favorecerían una mayor contribución relativa de la estructura resonante **I**.

5.7 Estudio vibracional

Con el propósito de realizar un estudio sistemático de las propiedades vibracionales de los nuevos compuestos $CF_3C(O)SNO$, $CF_2ClC(O)SNO$ y $CH_3C(O)SNO$ se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier de las sustancias en fase gaseosa entre 4000 y 400 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 12.

Dada la corta vida media de las especies, originada en la gran inestabilidad ya comentada, se profundizó el estudio teórico vibracional. La determinación de las propiedades vibracionales constituye una herramienta muy útil en el análisis de los equilibrios conformacionales, ya que en general las bandas vibracionales (IR y Raman) se ven afectadas por la forma particular de la molécula. Este hecho se puede comprobar por los corrimientos observados en las frecuencias experimentales atribuidos a los distintos conformeros, cambios que pueden ser estudiados con la ayuda de cálculos químico cuánticos.

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

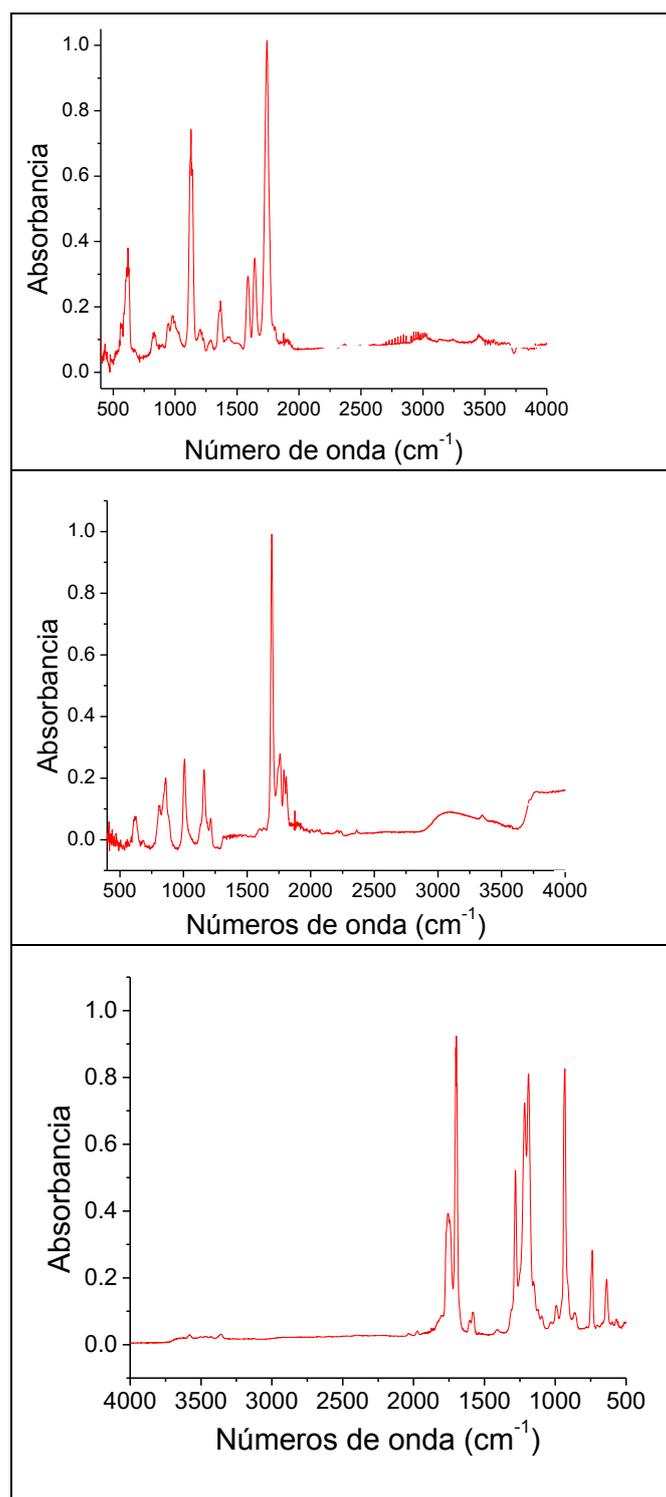


Figura 12. Espectro infrarrojo de las especies $CF_3C(O)SNO$ (arriba), $CF_2ClC(O)SNO$ (medio) y $CH_3C(O)SNO$ (abajo).

Los $3N-6=21$ modos normales de vibración para las especies $CX_3C(O)SNO$ son todos modos activos en infrarrojo. Para la asignación de los modos normales de vibración se realizaron comparaciones con los estudios reportados para las moléculas de

la misma familia como CX_3SNO ^{24,25} y CX_3CH_2SNO ($X=H$ y F). También se estudiaron los valores de frecuencias armónicas fundamentales y la animación de los vectores de desplazamientos derivados de los cálculos teóricos. En las Tablas 5, 6 y 7 se muestran los valores de las frecuencias vibracionales calculadas para las conformaciones más estables de $CH_3C(O)SNO$, $CClF_2C(O)SNO$ y $CF_3C(O)SNO$. Según se analizó anteriormente el tionitrato de clorodifluoroacetilo, $CClF_2C(O)SNO$, presentaría dos conformaciones detectables a 25 °C en los espectros IR, mientras que $CH_3C(O)SNO$ y $CF_3C(O)SNO$, sólo un único rotámero.

Tabla 5. Frecuencias normales de vibración calculadas a un nivel B3P86/6-311+G(2df) para la forma más estable de $CH_3C(O)SNO$

Experimental ^a	$CH_3C(O)SNO$ (<i>anti-anti</i>) ^b	Asignación
	3159 (4)	$\nu_{as}(CH_3)$
	3134 (<1)	$\nu_{as}(CH_3)$
	3060 (<1)	$\nu_s(CH_3)$
1739 (vs)	1806 (254)	$\nu(C=O)$
1642 (m)	1693 (600)	$\nu(N=O)$
1588 (m)	1462 (16)	$\delta(HCH)$ (56) + $\delta(HCH)$ (38) + $\tau(HCCS)$ (18)
	1452 (7)	$\delta(HCH)$ (38) + $\delta(HCH)$ (20) + $\delta(HCH)$ (20) + $\tau(HCCS)$ (10) + $\tau(HCCS)$ (10)
1366 (m)	1385 (25)	$\delta(HCH)$ (44) + $\delta(HCH)$ (24) + $\delta(HCH)$ (24)
1128 (s)	1146 (161)	$\nu(C-C)$ (23) + $\delta(HCH)$ (20) + $\tau(HCCS)$ (17) + $\tau(HCCS)$ (17) + $\delta(HCH)$ (10)
	1029 (2)	$\tau(HCCS)$ (30) + Oop (C(O)SC) (20) + $\tau(HCCS)$ (13) + $\tau(HCCS)$ (13) + $\delta(HCH)$ (12) + $\delta(HCH)$ (12)
978 (w)	959 (21)	$\nu(C-C)$ (39) + $\tau(HCCS)$ (16) + $\tau(HCCS)$ (16)
617 (m)	707 (37)	$\delta(SNO)$ (44) + $\nu(C-C)$ (22)
587 (w)	575 (160)	$\delta(CC(O))$ (35) + $\delta(SNO)$ (24) + $\nu(C-S)$ (21)
	522 (1)	Oop (C(O)SC) (61) + $\tau(HCCS)$ (26)
	443 (56)	$\nu(C-S)$ (44) + $\delta(HCH)$ (23) + $\nu(S-N)$ (18) + $\delta(CCS)$ (10)
	363 (1)	$\delta(CCS)$ (51) + $\delta(SNO)$ (13) + $\nu(C-S)$ (11) + $\delta((O)CC)$ (10)
	313 (56)	$\nu(S-N)$ (61) + $\delta(CSS)$ (24)
	184 (<1)	$\tau(CSNO)$ (84) + $\tau(CCSN)$ (11)
	158 (7)	$\delta(CSN)$ (80) + $\delta(SNO)$ (10)
	123(<1)	$\tau(HCCS)$ (32) + $\tau(HCCS)$ (32) + $\tau(HCCS)$ (20)
	67 (5)	$\tau(CCSN)$ (85)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Intensidad relativa.

Los espectros IR teóricos y experimental se muestran en las Figuras 13, 14 y 15. En vistas de la importancia de haber logrado caracterizar espectroscópicamente los primeros derivados $RC(O)SNO$ es pertinente realizar un estudio detallado de los resultados de los espectros infrarrojos obtenidos de modo de recabar la mayor cantidad de información posible. Se tendrán en cuenta además los resultados químico-cuánticos a modo de complemento de las medidas experimentales.

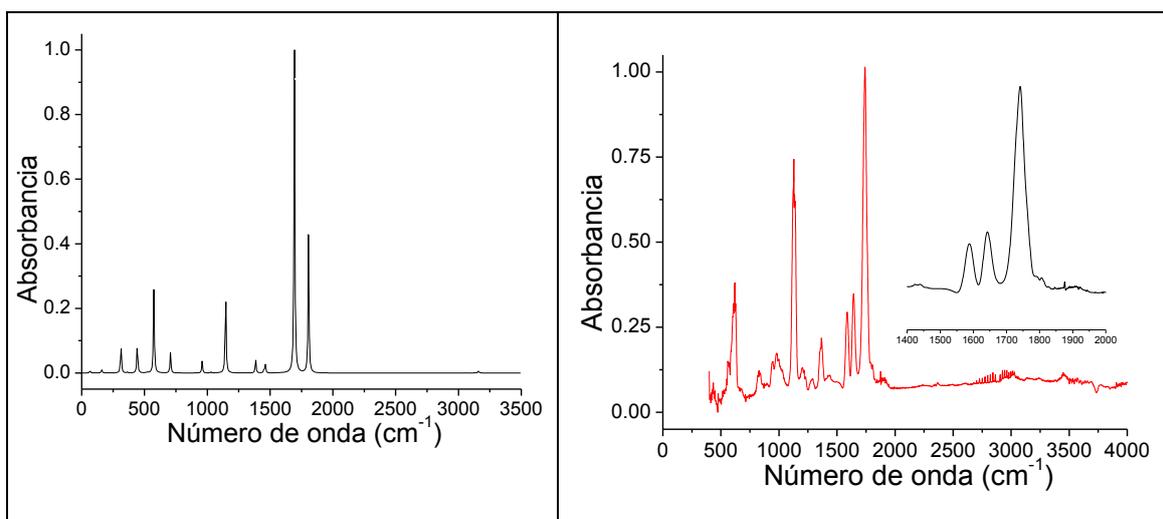


Figura 13. Espectro infrarrojo de $CH_3C(O)SNO$ calculado a un nivel B3P86/6-311+G(2df) (izquierda) y experimental (derecha). A la derecha se muestra ampliada la zona de estiramientos (C=O) y (N=O)

Las bandas intensas del espectro infrarrojo de $CH_3C(O)SNO$ en fase gaseosa se deben a los modos normales de vibración de estiramiento N=O y C=O, el primero de ellos; ubicado a 1642 cm^{-1} , se asigna con toda confianza al modo de estiramiento del grupo nitrosilo. Puede observarse claramente la presencia de otra banda en esta zona del espectro, a 1739 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento carbonílico. El modo de estiramiento característico $\nu(C-S)$ aparece como una banda de intensidad media a 558 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Es pertinente mencionar la gran variabilidad de los valores de frecuencias reportadas para dicho estiramiento para este tipo de compuestos. Este modo aparece en el espectro infrarrojo en fase gaseosa a 731 cm^{-1} para CH_3SNO y

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

se corre a menores números de onda para el derivado fluorado en el que aparece a 442 cm^{-1} CF_3SNO .²⁵ Para los derivados etílico y etílico fluorado el modo se reportó a valores de 693 cm^{-1} y 781 cm^{-1} , respectivamente. A 1128 cm^{-1} se observa en el espectro experimental la aparición de una banda intensa la cual correspondería al modo rocking del grupo metilo $\delta(CH_3)$.

Tabla 6. Frecuencias normales de vibración calculadas con el modo B3P86/6-311+g(2df) para $CClF_2C(O)SNO$

experimental ^a	$CClF_2C(O)SNO$ (<i>anti-syn</i>) ^b	$CClF_2C(O)SNO$ (<i>syn-syn</i>) ^b	Asignación
1760 (m)	1829 (317)	1869 (584)	$\nu(N=O)$ (64) + $\nu(C=O)$ (32)
1694 (vs)	1795 (688)	1767 (274)	$\nu(C=O)$ (63) + $\nu(N=O)$ (32)
1216 (w)	1231 (90)	1228 (94)	$\nu(C-F)$ (58) + $\nu(C-C)$ (20)
1162 (m)	1179 (159)	1181 (153)	$\nu(C-F)$ (65) + $\nu(C-C)$ (10)
1008 (m)	1007 (243)	1008 (238)	$\nu(C-F)$ (19) + $\nu(C-C)$ (19) + Oop(FCClC) (14) + $\nu(C-F)$ (13) + $\delta((O)CS)$ (12)
860 (m)	859 (301)	864 (245)	Oop(FCFC) (18) + $\nu(C-C)$ (18) + $\nu(C-S)$ (18) + $\delta((O)CS)$ (16) + $\delta(FCCl)$ (13)
810 (w)	719 (17)	705 (44)	$\delta(SNO)$ (25) + Oop(C(O)SC) (21) + $\nu(C-S)$ (10)
621 (w)	649 (132)	642 (29)	$\delta(SNO)$ (38) + $\delta(FCF)$ (14)
	606 (24)	607 (34)	Oop((O)CSC)(32) + $\nu(C-Cl)$ (30) + $\delta(FCF)$ (22)
	520 (3)	518 (50)	$\delta(FCF)$ (23) + $\delta(SCC)$ (17) + $\delta(SNO)$ (11) + Oop(FCClC) (11) + $\nu(C-C)$ (10)
	447 (29)	460 (6)	$\nu(C-S)$ (48) + Oop(FCClC) (17) + $\delta((O)CS)$ (12)
	424 (<1)	423 (<1)	$\nu(C-Cl)$ (40) + Oop(FCFC) (19) + $\delta(FCF)$ (15) + $\delta(FCCl)$ (11)
	356 (18)	356 (22)	$\delta((O)CS)$ (31) + $\nu(C-C)$ (18) + Oop(FCClC) (16) + $\nu(S-N)$ (11) + Oop(FCFC) (10)
	329 (71)	329 (37)	$\nu(S-N)$ (38) + $\delta(FCCl)$ (30) + $\delta(SCC)$ (11)
	287 (22)	316 (35)	$\delta(FCCl)$ (35) + $\nu(S-N)$ (26) + Oop(FCClC) (10)
	195 (11)	195 (9)	$\delta(CSN)$ (28) + $\delta(SCC)$ (22) + Oop(FCFC) (13)
	175 (1)	181 (<1)	$\delta(ClCC)$ (29) + $\tau(CSNO)$ (27) + Oop((O)CSC) (15) + $\delta(CSN)$

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

			(13)
	164 (3)	156 (<1)	$\tau(CSNO)$ (43) + $\delta(CICC)$ (28) + $\delta(SCC)$ (14)
	103 (3)	130 (4)	$\delta(CSN)$ (40) + $\tau(CSNO)$ (22) + $\delta(SCC)$ (19)
	43 (<1)	41 (<1)	$\tau(CICCS)$ (69) + $\tau(CCSN)$ (26)
	36 (<1)	37 (<1)	$\tau(CCSN)$ (60) + $\tau(CICCS)$ (30)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Intensidad relativa.

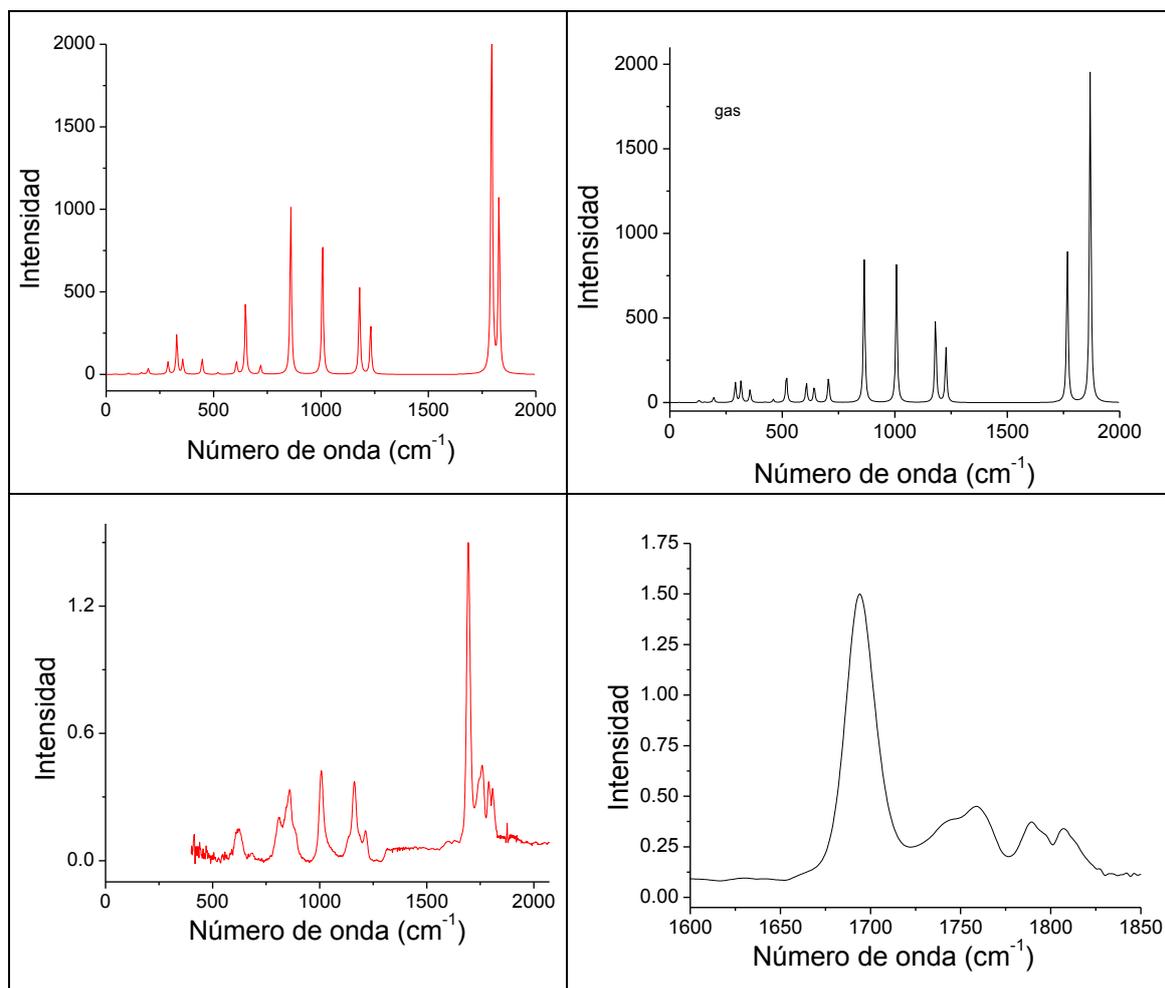


Figura 14. Espectro infrarrojo de ambas formas estables de $CCIF_2C(O)SNO$ calculado a un nivel B3P86/6-311+G(2df) (arriba) y experimental (abajo). A la derecha abajo se muestra ampliada la zona de estiramientos (C=O) y (N=O).

5. S-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

En la Figura 14 se muestra el espectro IR del compuesto $CClF_2C(O)SNO$ medido en fase gaseosa a temperatura ambiente. La banda más intensa aparece centrada en 1694 cm^{-1} y se asigna al modo de estiramiento carbonílico. A 1760 cm^{-1} se observa la absorción correspondiente al modo de estiramiento $N=O$ y en la zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} se observa la presencia de 3 señales correspondientes a los estiramientos, a 1216 y 1162 cm^{-1} asignadas a estiramientos C-F. y a 1008 estiramiento C-C. Las bandas observadas a 810 y 621 cm^{-1} se relacionan con la deformación del grupo $-SNO$. Comparando con los resultados experimentales se observa una buena reproducción teórica de las bandas en cuanto a posición e intensidad de las mismas. La banda correspondiente al modo de estiramiento carbonílico muestra un hombro, con lo cual puede sugerir la posibilidad de distintas conformaciones. Si bien para el compuesto $CClF_2C(O)SNO$ fueron predichas dos formas estables *syn-anti* más estable y la forma *syn-syn* de mayor energía, la proporción esperada es 90:10 y debido a la baja proporción del conformero menos estable (se debe incluir lógicamente un error en el cálculo que puede disminuir aún más la concentración de la forma menos estable), no es directo detectar su presencia en el espectro IR. Cabe mencionar que las bandas adicionales que se observan a 1789 y 1808 cm^{-1} corresponden a impurezas del reactivo nitrosilante $NOCl$.

Tabla 7. Frecuencias normales de vibración calculadas con el modo B3P86/6-311+g(2df) para $CF_3C(O)SNO$

Experimenta l ^a	$CF_3C(O)SN$ O (<i>anti-anti</i>) b	$CF_3C(O)SN$ O (<i>syn-syn</i>) b	Asignación (<i>syn-syn</i>)	Asignación (<i>anti-anti</i>) ^c
1759(s)	1813 (50)	1875 (589)	$\nu(N=O)$ (82) + $\nu(C=O)$ (15)	$\nu(C=O)$ (81)+ $\nu(N=O)$ (14)
1699 (s)	1783 (943)	1768 (283)	$\nu(C=O)$ (81) + $\nu(N=O)$ (14)	$\nu(N=O)$ (80)+ $\nu(C=O)$ (17)
1281 (vs)	1279 (118)	1281 (119)	$\nu(C-C)$ (62) + $\delta(FCF)$ (19)	$\nu(C-C)$ (67)+ $\nu_s(FCF)$ (19)
1216 (vs)	1227 (166)	1228 (217)	$\nu(C-F)$ (71)	$\nu(C-C)$ (75)+ $\nu_s(FCF)$ (10)
1186 (vs)	1187 (267)	1181 (262)	$\nu(C-F)$ (81)	$\nu(C-C)$ (84)
932 (vs)	974 (216)	949 (277)	$\nu(C-S)$ (66) + $\delta(C(O)S)$ (13)	$\nu(C-C)$ (38)+ $\nu(C-S)$ (23)+ $\delta(OCS)$ (20)
739 (m)	756 (26)	752 (55)	$\nu(C-S)$ (46) + $\delta(FCF)$ (19) + $\delta(SNO)$ (11)	$\nu(C-C)$ (43)+ $\delta(FCF)$ (24)+ $\delta(FCF)$ (12)
	707 (3)	717 (7)	oop (C(O)SC) (69)	Oop((O)CCS)(79)
637 (w)	656 (119)	648 (41)	$\delta(SNO)$ (61)	$\delta(SNO)$ (50)+ $\delta(CCS)$ (18)+oop(FCFC) (12)
	559 (40)	569 (38)	$\delta(FCF)$ (34) + oop (FCFC) (20) + $\nu(C-C)$ (16)	$\delta(FCF)$ (35)+ $\nu(C-C)$ (18)+ $\delta(SNO)$ (16)+oop(FCFC)(15)
	515 (4)	510 (8)	$\delta(FCF)$ (66) + oop(C(O)SC) (10)	$\delta(FCF)$ (77)
	494 (23)	505 (26)	$\delta(C(O)S)$ (37) + $\nu(C-S)$ (26) + $\delta(SNO)$ (12)	$\delta(FCF)$ (40)+ $\nu(C-S)$ (37)
	401 (13)	400 (5)	$\delta(C(O)S)$ (57) + $\nu(S-N)$ (17)	$\delta(OCS)$ (54)+ $\nu(C-S)$ (11)
	331 (1)	336 (40)	$\nu(S-N)$ (26) + $\delta(C(O)S)$ (17) + $\nu(C-S)$ (15)	$\delta(FCF)$ (16)+ $\delta(FCF)$ (15)+ $\nu(C-S)$ (14)+oop(FCFC)(14)
	282 (92)	294 (51)	$\nu(S-N)$ (52) + oop(FCFC)	$\nu(N-S)$ (66)

			(18) + $\delta(C(O)S)$ (10)	
	240 (2)	235 (2)	Oop(C(O)SC) (75) + $\delta(FCF)$ (10)	$\eta(CCSN)(77)$
	176 (12)	192 (7)	$\delta(CCS)$ (44) + oop (FCFC) (12) + $\eta(CSNO)$ (11)	$\delta(CCS)(56)+oop(FCFC)(17)+\nu(S-N)(15)$
	167 (2)	152 (<1)	$\eta(CSNO)$ (77) + $\delta(CCS)$ (12)	$\eta(CCSN)(79)$
	115 (<1)	130 (4)	$\delta(CCS)$ (71)	$\delta(CCS)(86)$
	71 (<1)	41 (<1)	$\eta(CCSN)$ (78)	$\eta(CCSN)(81)+\eta(FCCS)(14)$
	49 (1)	31 (<1)	$\eta(FCCS)$ (94)	$\eta(FCCS)(79)+\eta(CCSN)(10)$

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Intensidad relativa. ^c Contribuciones (%) de la distribución de Energía Potencial (P.E.D) listadas entre paréntesis.

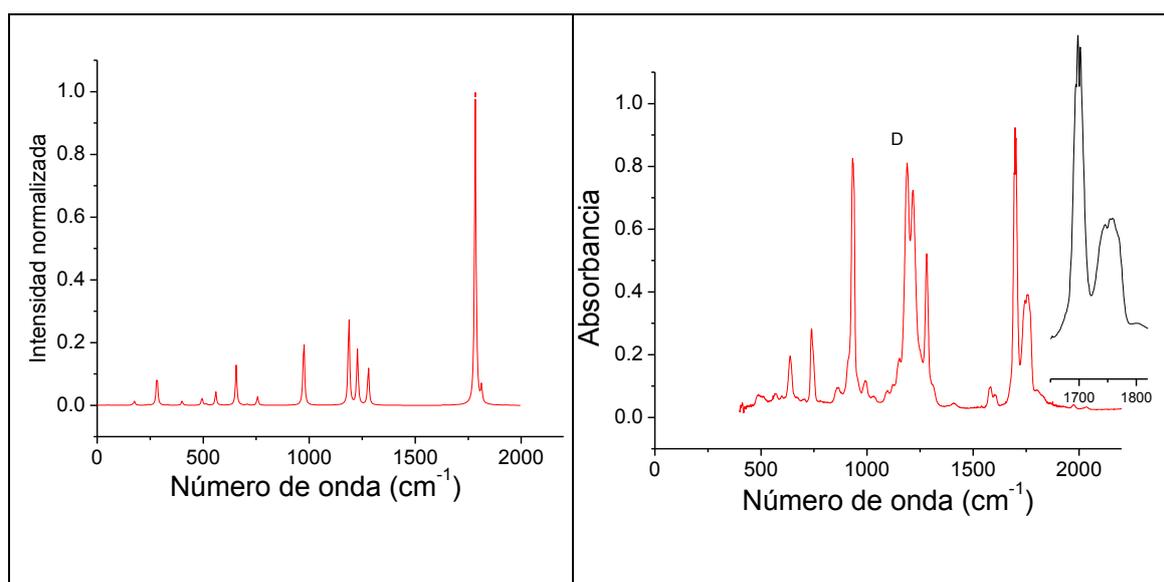


Figura 15. Espectro Infrarrojo de $CF_3C(O)SNO$ calculado a un nivel B3P86/6-311+G(2df) (izquierda) y experimental (derecha). A la derecha se muestra ampliada la zona de estiramientos (C=O) y (N=O).

Por último en la Tabla 7 y en la Figura 15 se reportan los datos experimentales y teóricos obtenidos para el derivado perfluorado $CF_3C(O)SNO$. Se tendrán en cuenta las asignaciones dadas para la forma *syn* mayoritaria en fase gaseosa a temperatura ambiente. El modo correspondiente al estiramiento C=O aparece como la banda más

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

intensa del espectro, centrada a 1699 cm^{-1} . Con una intensidad muy alta se observan también el estiramiento $N=O$ a 1759 cm^{-1} (el cual aparece como una banda ancha probablemente debido a la superposición de las bandas correspondientes a ambos conformeros) $C-C$, a 932 cm^{-1} , así como los tres estiramientos del grupo CF_3 , típicamente en la zona de 1200cm^{-1} ($1281, 1216$ y 1186 cm^{-1}).

A modo de resumen, comparando los espectros experimentales de los tres compuestos pueden hacerse algunas observaciones. El estiramiento $C-C$ es afectado por la naturaleza del grupo CX_3 , resultando valores $978, 1008$ y 1281 cm^{-1} para $CH_3C(O)SNO$, $CClF_2C(O)SNO$ y $CF_3C(O)SNO$, respectivamente. Se observa que a medida que la electronegatividad del grupo CX_3 aumenta, la frecuencia correspondiente al modo $\nu(C-C)$ se desplaza a mayores energías. Por otro lado, los estiramientos $C-S$ y $S-N$ se calculan a aproximadamente 443 cm^{-1} y 313 cm^{-1} , respectivamente, para $CH_3C(O)SNO$, a 460 y 329 cm^{-1} para $CClF_2C(O)SNO$ y 505 y 294 cm^{-1} $CF_3C(O)SNO$. Por debajo de 600 cm^{-1} , se esperan los modos correspondientes a las deformaciones y torsiones de las moléculas, así como también, el estiramiento $C-Cl$ para $CClF_2C(O)SNO$ (424 cm^{-1}).

El estiramiento carbonílico en los compuestos $CH_3C(O)SNO$, $CClF_2C(O)SNO$ y $CF_3C(O)SNO$ son computados por los cálculos en la región típica cercana a 1800 cm^{-1} , que concuerda con las frecuencias experimentales de compuestos similares que poseen el grupo tioéster $-C(O)S$. Es interesante hacer un análisis sobre las asignaciones de los modos $\nu(N=O)$ y $\nu(C=O)$. Puede notarse que a medida que aumenta la electronegatividad del grupo CX_3 , la banda correspondiente al estiramiento del grupo nitrosilo se corre a mayores frecuencias, mientras que la asignada al grupo carbonilo se

mueve hacia frecuencias mas bajas. Esto puede correlacionarse con los datos de parámetros geométricos de las especies mostrados en la tabla 4, más específicamente con las distancias $r(N=O)$.

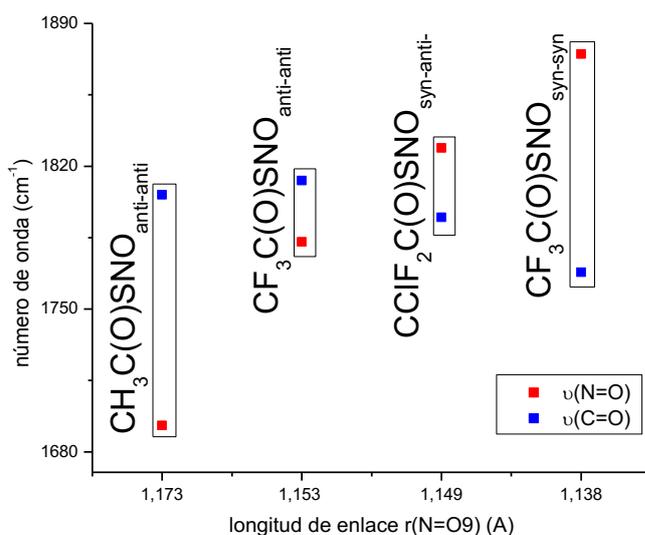


Figura 16. Gráfico de correlación entre las frecuencias de estiramiento $\nu(N=O)$, $\nu(C=O)$ calculadas y la longitud de enlace $r(N=O)$

El gráfico de la Figura 16 es sencillo de explicar teniendo en cuenta el modelo explicado por Timerghazin y mostrado en la Figura 11. Al aumentar la electronegatividad del grupo CX_3 aumenta la contribución de la estructura I y por ello la distancia de enlace $r(N=O)$ disminuye acercándose a los valores típicos para los enlaces triples N-O. Esto justifica el corrimiento de la banda correspondiente al modo de estiramiento $\nu(N=O)$ hacia la zona de mayores números de onda en el espectro. La presencia del grupo $C=O$ también influye en la estabilización del fragmento $R-S^-$ según lo mostrado en la Figura 17.

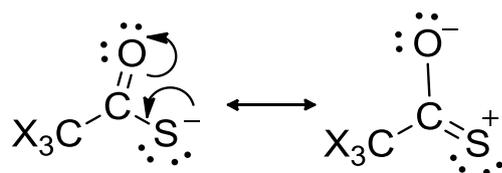


Figura 17. Estructuras resonantes del grupo RS^- de la estructura **I** propuesta por Timerghazin en el caso de S-nitrosotioles α -carbonílicos.

La mayor contribución de la estructura resonante de la derecha de la Figura 17 a medida que aumenta la electronegatividad del grupo CX_3 justifica el corrimiento de la banda correspondiente al estiramiento $\nu(C=O)$ hacia menores energías de una forma contraria a lo descrito por Kagarise para los compuestos tiocarbonílicos relacionados de fórmula $XC(O)SY$ ²⁶ La carga negativa del grupo RS^- se deslocaliza y el enlace $C=O$ adquiere características de un enlace simple. En el mismo sentido, un mayor peso de la estructura de la derecha de la Figura 17 a medida que aumenta la electronegatividad del grupo CX_3 debería evidenciarse en una disminución de la distancia de enlace $r(C-S)$, lo cual se observa ya que los valores hallados para el conformero más abundante son 1,811; 1,771; y 1,763 Å para $CH_3C(O)SNO$, $CClF_2C(O)SNO$, y $CF_3C(O)SNO$ respectivamente.

5.8 UV-Visible

Se realizó la medida del espectro UV-Vis del compuesto $CH_3C(O)SNO$ en fase gaseosa. Se logró obtener un espectro y se muestra en la Figura 18

Se observan las típicas bandas a 250 y 350 nm y no llega a distinguirse la banda característica y responsable de la coloración de estos compuestos, ubicada entre 550 y 600 nm. Paralelamente se midió el espectro UV-Vis en solución, para ello se llevó a cabo una reacción en dos fases. Se partió de una solución 0,1M de $CH_3C(O)SH$ en $CHCl_3$ y se puso en contacto con una solución acuosa 0,1M de $NaNO_2$ y 0,2M en HCl . Se trabajó con concentraciones elevadas tal de poder apreciar la banda ubicada en la

región visible. La Figura 19 muestra el espectro obtenido a un tiempo de reacción de 2,5 minutos ampliado en la zona correspondiente a la transición que origina la coloración

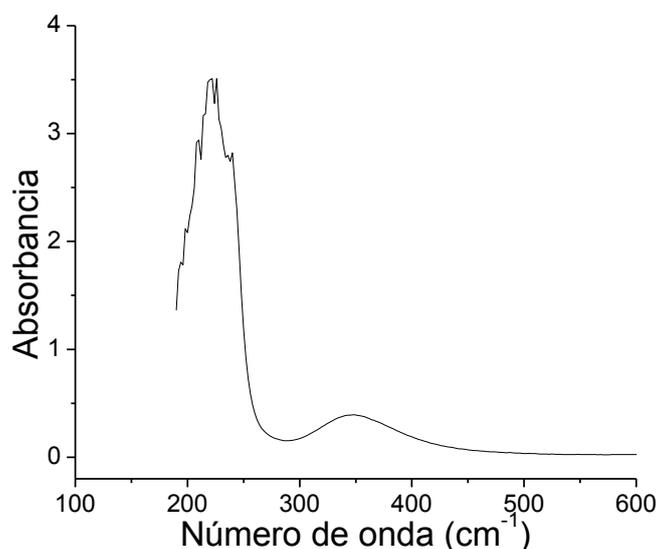


Figura 18. Espectro UV-Visible medido de $CH_3C(O)SNO$ medido en fase gaseosa medido a 5 mbar con un camino óptico de 10 cm.

Se observa el desdoblamiento característico de la banda, con un máximo centrado a 560 nm y otro máximo a 605 nm, de mayor intensidad. Existen reportes previos en los que se asigna el máximo ubicado a mayor longitud de onda al conformero *anti* (alrededor de 600 nm para nitrosotioles terciarios, correspondiente a una coloración verde) y el máximo a menor longitud de onda (centrado típicamente alrededor de 550 nm en nitrosotioles terciarios, correspondiente a una coloración roja). En este caso observamos que como se esperaba la banda asignada a la forma *anti* muestra una intensidad mucho mayor que la asignada a la forma *syn* menos estable.

Para ayudar en la interpretación de los espectros electrónicos medidos se calculó el espectro UV-Visible del $CH_3C(O)SNO$, utilizando $CHCl_3$ como solvente, bajo la aproximación DT-DFT (Teoría de; Funcional de la Densidad- Dependiente del Tiempo) a un nivel B3P86/6-311G+(2df). Los resultados de los cálculos se muestran en las Tablas 8a y 8b.

5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

En la Tabla 8a se listan las transiciones electrónicas de menores energías para ambos conformeros, entre las cuales se reconoce una absorción intensa en la zona de 300 nm. En superposición con la banda mencionada, se predice una transición de menor energía y de intensidad mucho menor también. La absorción más débil responsable de la coloración de estos compuestos se asigna a la transición HOMO(27)→LUMO(28). En la Tabla 8b se muestran los diagramas de orbitales moleculares calculados para la forma *anti-syn* la cual genera una banda mas intensa en solución.

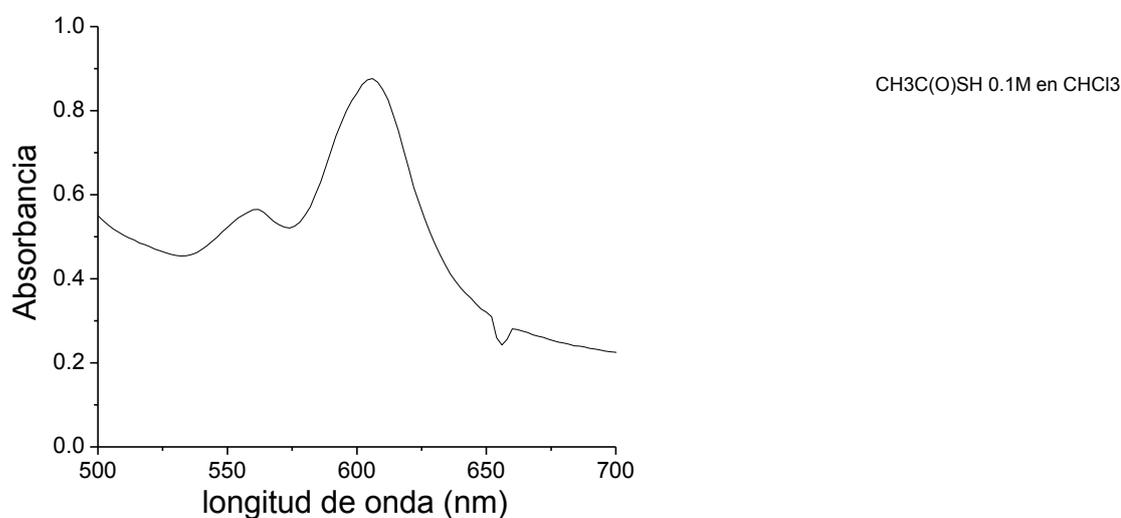
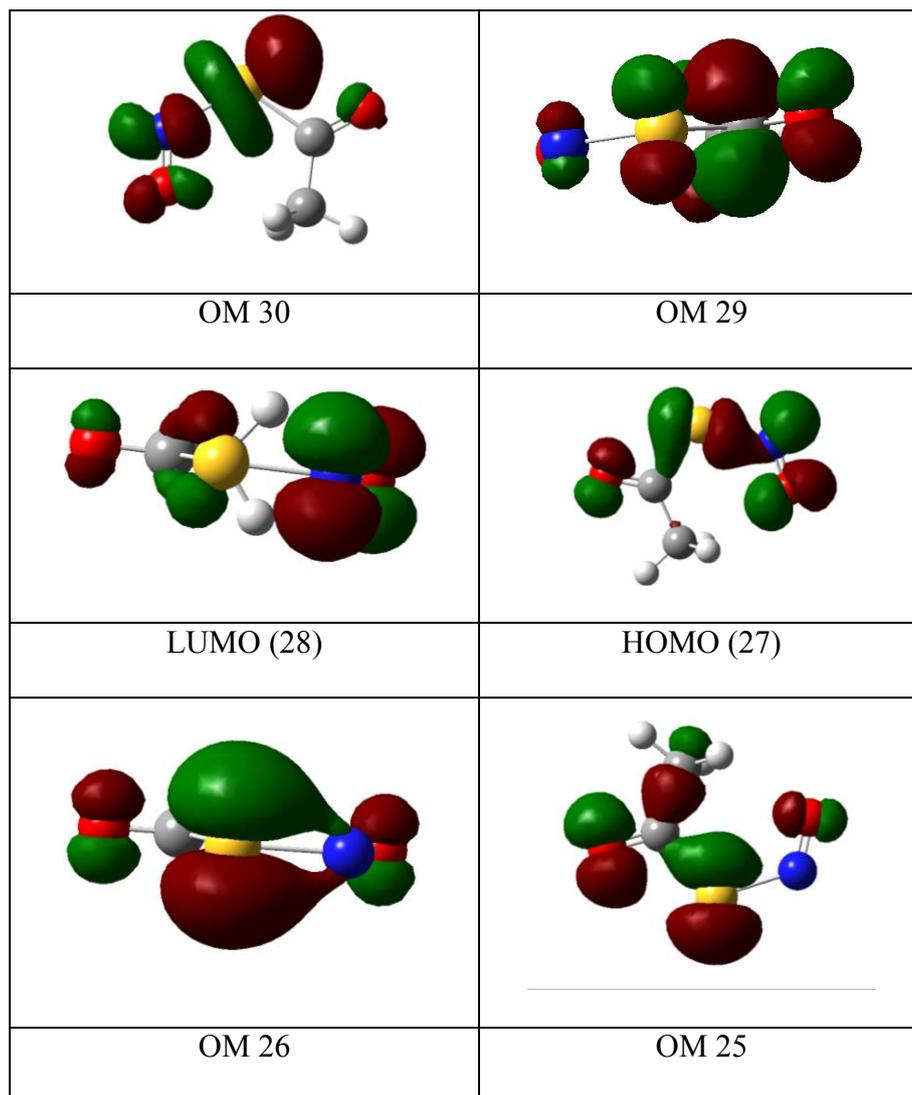


Figura 19. Espectro UV-Visible de $CH_3C(O)SNO$ en la región entre 500 y 700 nm medido en solución utilizando $CHCl_3$ como solvente.

Tabla 8a. Resultados de los cálculos DT-DFT a un nivel B3P86/6-311G+(2df) para las excitaciones verticales de menor energía presentes en las formas *anti-anti* y *anti-syn* de $CH_3C(O)SNO$

Conformero	Transición (Contribución %)	E (eV)	$\lambda_{calc}(nm)$	f	$\lambda_{exp}(nm)$
<i>anti-anti</i>	27→28 (83)	2,1040	589	0,0001	562
	26→28 (95)	3,7033	335	0,0002	
	25→28 (76)/27→30 (24)	3,9929	311	0,025	
<i>syn-anti</i>	27→28 (82)	2,0834	595	00003	606
	26→28 (95)/27→28 (3)/27→29 (2)	3,7246	333	0,0001	
	25→28(78)/27→30(22)	3,9225	316	0,025	

Tabla 8b. Diagramas de orbitales moleculares de la forma *anti-syn* de $CH_3C(O)SNO$ calculados con la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df)



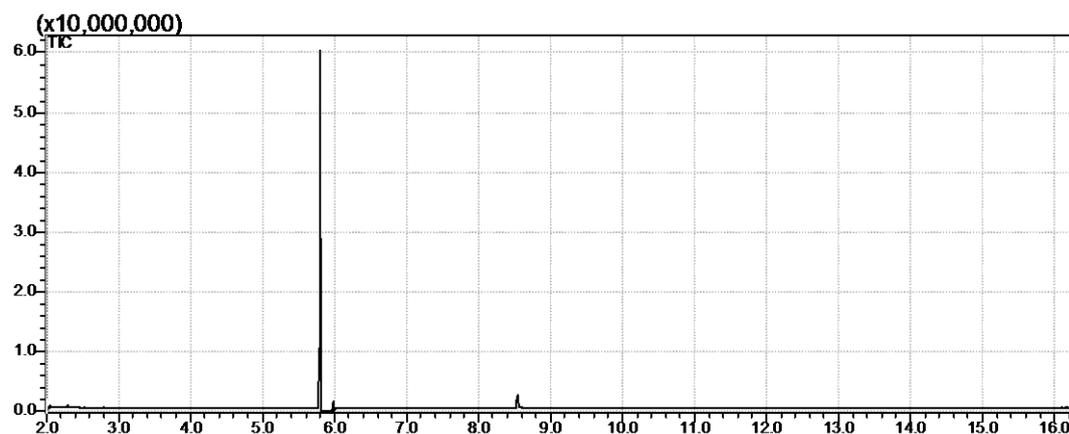
5.9 Espectrometría CG-MS

La muestra utilizada para la medida del espectro UV-Vis en solución con el paso del tiempo va perdiendo su coloración verdosa y se torna de un tono amarillo pálido. Según reportes previos y como se explicó en capítulos anteriores se esperaría como productos de descomposición polisulfuros simétricos y sulfonas. A dicha muestra, luego de haber perdido su coloración verdosa, se le realizaron medidas de cromatografía de gases con detección de un espectrómetro de masas y como resultado se observa que el cromatograma (Figura 20a)) muestra un pico principal y uno secundario de intensidad mucho menor. La señal principal aparece a un tiempo de retención de 5,8 minutos,

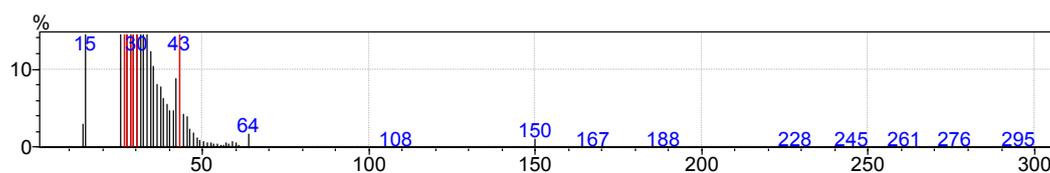
5. *S*-nitrosotioles α -Carbonílicos $RC(O)SNO$ ($R = -CH_3, -CF_2Cl, -CF_3$)

mientras que la correspondiente al subproducto aparece a 8,5 minutos. El espectro de masas correspondiente a las señal cromatográfica más intensa (Figura 20b) muestran los picos de $m/z = 64$ (ión $SS^{\bullet+}$), $m/z = 32$ (ión $S^{\bullet+}$) así como la correspondiente presencia del ión molecular $M^{\bullet+}$ ($m/z = 150$ para $CH_3C(O)SSC(O)CH_3$). Respecto al producto de descomposición secundario podemos ver el espectro de masas correspondiente en la Figura 20c. La presencia de los iones $m/z = 32$ (ión $S^{\bullet+}$), $m/z = 64$ (ión $SS^{\bullet+}$), $m/z = 96$ (ión $SSS^{\bullet+}$) y del ion molecular $M^{\bullet+}$ ($m/z = 182$ para $CH_3C(O)SSSC(O)CH_3$) así como los reportes previos, permiten aseverar que se trata del trisulfuro simétrico $CH_3C(O)SSSC(O)CH_3$.

a)



b)



c)

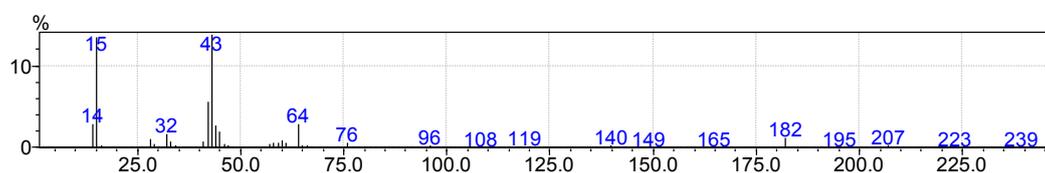


Figura 20. a) Cromatograma del remanente obtenido al evaporar la fase orgánica durante la síntesis de $CH_3C(O)SNO$. b) Espectro de masas asociado al pico de mayor intensidad del cromatograma que aparece a un tiempo de retención $t_R = 5,8$ minutos. c) Espectro de masas del producto de descomposición secundario que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R = 8,5$ min.

5.10 Conclusiones

Los tionitritos carbonílicos, $RC(O)SNO$, sustituidos con grupos metilos (CH_3) ó metilhalogenados ($CF_3, CClF_2$), son compuestos inestables que por el momento pudieron ser sintetizados y aislados, pero sus cortas vidas medias apenas permitieron medir un espectro infrarrojo en fase gaseosa (en los que se observan restos del producto de descomposición NO). Mediante la medida de cromatografía en fase gaseosa asociada a espectrometría de masas, se logró identificar los productos de descomposición consistentes en derivados polisulfurados simétricos.

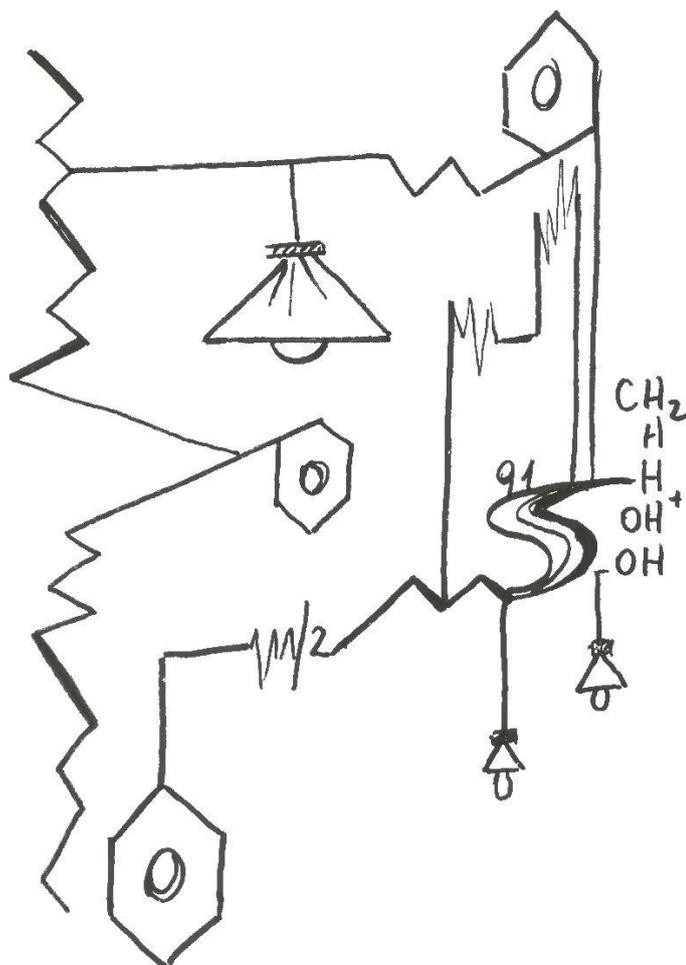
Las propiedades conformacionales, vibracionales y estructurales de los compuestos $CH_3C(O)SNO, CF_3C(O)SNO$ y $CClF_2C(O)SNO$ fueron analizadas a partir del estudio de los espectros infrarrojos obtenidos en fase gaseosa, complementando con ayuda de la química teórica. Así se determinó que los tres compuestos presentan estructuras estables con conformaciones *syn* y *anti* alrededor del enlace C–S, siendo la forma *anti* la de menor energía en todos los casos preferencia que no ha sido observada experimentalmente en compuestos que contienen el grupo $-C(O)SX-$.

5.11 Referencias

- (1) C. O. Della Védova. Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1983**.
- (2) Romano, R. M. Universidad Nacional de La Plata (La Plata), **1998**.
- (3) Mack, H. G.; Oberhammer, H.; Della Vedova, C. O. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4238.
- (4) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.; Willner, H.; Sala, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064.
- (5) Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6152.
- (6) Gobbato, K. I.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2173.

- (7) Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5395.
- (8) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.; Willner, H.; Sala, O. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1064.
- (9) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Oberhammer, H.; Parsons, S. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12623.
- (10) Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K. *Journal of Molecular Structure* **1995**, *346*, 13.
- (11) Bernardi, F.; Epiotis, N. D.; Yates, R. L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385.
- (12) Jones, G. I. L.; Lister, D. G.; Owen, N. L.; Gerry, M. C. L.; Palmieri, P. *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348.
- (13) Wennerstrom, H.; Forsen, S.; Roos, B. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430.
- (14) Mueller, C.; Schaefer, W.; Schweig, A.; Thon, N.; Vermeer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440.
- (15) Corley, R. S.; Cohen, S. G.; Simon, M. S.; Wolosinski, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2608.
- (16) Berney, C. V.; Cormier, A. D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1977**, *33*, 929.
- (17) Durig, J. R.; Davis, J. F.; Guirgis, G. A. *Journal of Molecular Structure* **1994**, *328*, 19.
- (18) Sheppard, W. A.; Muetterties, E. L. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 180.
- (19) Erben, M. F.; Boese, R.; Willner, H.; Della Védova, C. O. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 4917.
- (20) http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_507-09-5_1HNMR.htm.
Chemical Book, 2008.
- (21) Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Third Revised Edition ed., 1998.
- (22) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (23) Timerghazin, Q. K.; Peslherbe, G. H.; English, A. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3049.
- (24) Christensen, D. H.; Rastrup-Andersen, N.; Jones, D.; Klabof, P.; Lippincott, E. R. *Spectrochim. Acta* **1968**, *24*, 1581.
- (25) Mason, J. *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1587.
- (26) Kagarise, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1377.

6. S-nitrosotioles aromáticos 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4- (CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4- (CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados



“Pies para que los quiero, si tengo alas para volar?”
(F. Kahlo)

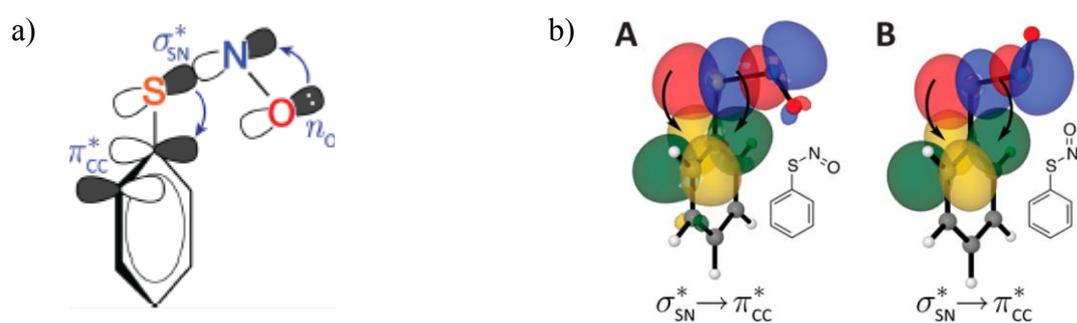
6.1 Introducción

Algunos intentos de síntesis de tionitritos arílicos fueron llevados a cabo permitiendo obtener el derivado fenilo a partir de la reacción del tiol y N₂O₄ en CCl₄ a -2°C.¹ En un trabajo publicado en el año 1978 Oae y su grupo estudiaron, además de los alcances de dicha vía de síntesis, algunas propiedades espectroscópicas de los compuestos obtenidos así como la estabilidad de los mismos. Así se encontró para el derivado fenilo un rendimiento del 97% y para el derivado 4-(CH₃)-C₆H₄SNO del 91%. Es importante aclarar que debido a la inestabilidad de los compuestos, estos valores de rendimiento fueron calculados a partir de la determinación de la cantidad de disulfuros obtenidos de la reacción de descomposición de los respectivos tionitritos. Los espectros infrarrojos fueron medidos en CCl₄ a 0°C mientras que los espectros UV-Visibles se registraron para los *S*-nitrosotioles en hexano-CCl₄(100:1) a 0°C. Si bien los derivados aromáticos descomponen rápidamente, se encuentra que permanecen estables en el medio de reacción durante 20 minutos a 0°C bajo un flujo de argón y a resguardo de la luz. El compuesto tionitrilo de triarilmétilo (TrmSNO) fue el primer *S*-nitrosotiol aromático que pudo ser aislado y fue reportado recién a mediados del año 2001 por Goto y colaboradores². El mismo fue obtenido con un rendimiento del 86% a partir de la reacción entre el correspondiente tiol y una solución de nitrito de etilo en CDCl₃. Del medio de reacción se pudieron aislar cristales verdes amarrados luego de sucesivas recristalizaciones utilizando hexano como solvente. Para poder sintetizar el compuesto fue necesario utilizar un mecanismo de protección estérica por medio de grupos aromáticos dispuestos en una forma tipo dendrímero.³

Es sabido que los *S*-nitrosotioles aromáticos, al igual que se mencionó para los compuestos alifáticos, descomponen rápidamente para dar el correspondiente disulfuro y NO.^{1,4} Algunos valores de vida medias reportados para esta familia de compuestos

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

tipo ArSNO (Ar= fenilo, p-metoxifenilo, p-nitrofenilo, 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) se encuentran entre 7-14 minutos en solución de diclorometano a temperatura ambiente.⁴ La mayor inestabilidad de los derivados aromáticos respecto a los compuestos alifáticos se origina a partir de que el radical thiyl o tílo, intermediario en la reacción de descomposición del *S*-nitrosotiol arílico, se estabiliza por deslocalización gracias a la presencia del anillo aromático. En ese sentido, recientemente fue publicado un trabajo originado en un estudio teórico que analiza la estructura, estabilidad y el efecto que sobre estas propiedades presentan los distintos sustituyentes en el anillo aromático de *S*-nitrosotioles⁵. En el artículo mencionado se explica la influencia de factores estéricos e interacciones orbitales del tipo donador-aceptor, en particular una deslocalización electrónica extendida del par libre del oxígeno sobre el orbital $\zeta^*(\text{S-N})$ y luego hacia los orbitales π^* del anillo aromático, sobre la conformación adoptada por el compuesto. Estas interacciones, ilustradas en el Esquema 1, responsables también de la labilidad del enlace S-N y de las propiedades del grupo SNO en *S*-nitrosotioles sustituidos, se interpretan a partir de la estabilización por resonancia en el anillo aromático de la forma RS^-/NO^+ de la estructura electrónica RSNO .⁵



Esquema 1. a) Deslocalización electrónica del par libre de electrones sobre el átomo de oxígeno sobre el orbital molecular $\zeta^*(\text{S-N})$ y de dicha densidad electrónica hacia el orbital $\pi^*(\text{C-C})$ del anillo aromático. b) Deslocalización electrónica del tipo donador-aceptor $\zeta^*(\text{S-N}) \rightarrow \pi^*(\text{C-C})$ en las formas *syn* (A) y *anti* (B) del PhSNO. Las imágenes fueron tomadas del trabajo publicado por M. Flister y Q.K. Timerghazin.⁵

En vistas de reportes previos, tanto de resultados experimentales como teóricos, se propuso el estudio de derivados de tionitritos conteniendo un anillo bencénico sustituido. Se fijó como objetivo la síntesis y caracterización de los derivados de 2-metilfenilo (2-MBSNO), tionitrato de 4-metilfenilo (4-MBSNO) ambos isómeros de enlace entre sí, y del derivado conteniendo el anillo di-sustituido, tionitrato de 2,4-dimetilfenilo (2,4-DMSNO) (ver Figura 1).

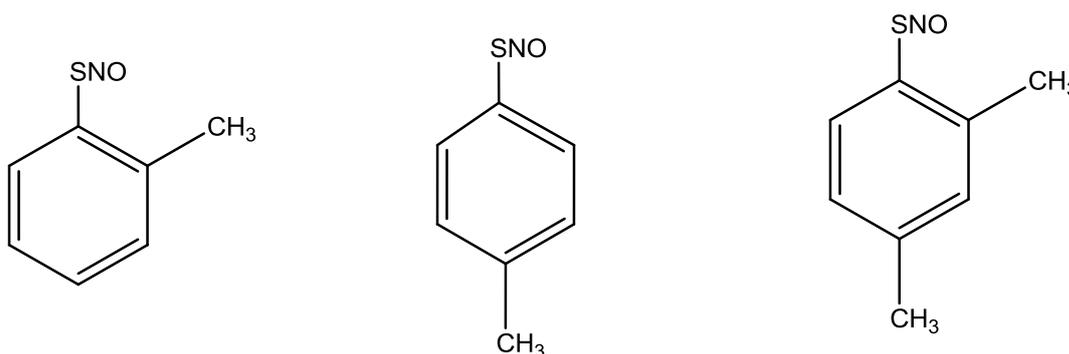


Figura 1. Tionitrato de 2-metilfenilo (2-MBSNO), tionitrato de 4-metilfenilo (4-MBSNO) y tionitrato de 2,4-dimetilfenilo (2,4-DMSNO)

Como objetivos generales de este capítulo, se buscó la síntesis de los compuestos mencionados y el estudio de la estabilidad relativa de los mismos, en relación a la presencia de grupos donores de electrones en distintas posiciones del anillo. Además se planteó el estudio de la estructura y las propiedades electrónicas como complemento de los resultados existentes.

6.2 Síntesis

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante la reacción heterogénea entre una solución 0,1M del tiol disuelto en un solvente orgánico (generalmente HCCl₃) la cual se pone en contacto con una fase acuosa conteniendo NaNO₂ 0,1M en medio ácido, dado por HCl. Luego de unos segundos se observa que la fase orgánica toma una coloración verde-rojiza típica de estos compuestos.

6.3 Cálculos teóricos.

En el trabajo reportado por Marazzi et. al⁶. se plasma un estudio teórico realizado para distintos RSNO y se justifica la preferencia conformacional de la forma *syn* para los RSNO bencénicos sustituidos, la cual resulta aproximadamente 1 kcal.mol⁻¹ más estable que la forma *anti*, empleando la aproximación B3P86/6-311+G(2df). Asimismo se reportaron los resultados de las transiciones electrónicas obteniéndose como resultado general que para la transición n→π* se espera que la banda correspondiente a la forma *syn* presente un efecto hipsocrómico con valor de constante de fuerza del oscilador (*f*) menor que dicho parámetro para la forma *anti*.

Teniendo en cuenta estos resultados previos, se realizó un estudio tanto teórico como experimental del equilibrio conformacional presente en *S*-nitrosotioles aromáticos por medio de espectroscopía UV-Visible.

Utilizando cálculos mecano cuánticos enmarcados en la teoría del funcional de la densidad a un nivel B3P86/6-311+G(2df) se determinaron para los tres derivados estudiados dos formas estables *syn* y *anti*, las cuales muestran valores de ángulo diedro d(CS-NO) próximos a 0 y 180° respectivamente. Para dichas estructuras optimizadas se llevaron a cabo cálculos de parámetros termodinámicos, los cuales permitieron, a partir de la distribución de Boltzmann para el equilibrio conformacional, estimar la abundancia relativa de las formas *syn* y *anti*. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1 observándose un predominio de la forma *syn* (entre 70 y 90% aproximadamente) por sobre la *anti*. Estos cálculos fueron repetidos pero introduciendo al cloroformo como solvente, ya que los espectros UV-Visibles obtenidos experimentalmente fueron medidos en estas condiciones. Los resultados computacionales obtenidos están listados también en la Tabla 1.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

Tabla 1. Parámetros termodinámicos y abundancias relativas calculadas a un nivel B3P86/6-311+G(2df) para las formas estables de los compuestos 2-MBSNO, 4-MBSNO y 2,4-DMBSNO

Sustancia	ΔE^0 (kcal/mol) a	ΔE^0 (kcal/mol) b	ΔH^0 (kcal/mol) a	ΔH^0 (kcal/mol) b	ΔG^0 (kcal/mol) a	ΔG^0 (kcal/mol) b	% <i>syn</i> ^a	% <i>syn</i> _b	% <i>anti</i> _a	% <i>anti</i> _b
2-MBSNO	0,73	0,74	0,69	0,82	0,78	0,51	76	80	24	20
4-MBSNO	0,74	0,71	0,45	0,24	0,79	1,11	68	87	32	13
2,4-DMBSNO	0,97	0,88	1,16	0,30	1,03	0,97	88	62	12	38

^a Cálculos en vacío

^b Cálculos utilizando cloroformo como solvente.

Como se desprende de la Tabla 1, tanto en vacío como en solución de HCCl₃, se tiene un equilibrio entre las formas *syn* y *anti* de los *S*-nitrosotioles. En ambos casos se tiene una mayor abundancia relativa de la forma *syn* al igual que en condiciones de vacío, presenta un equilibrio entre ambos conformeros con una mayor abundancia relativa de la forma *syn*. Por otra parte se puede también observar que los valores de poblaciones relativas no varían notablemente con la inclusión del solvente en los cálculos computacionales.

Teniendo en cuenta estos resultados previos, se midió el espectro UV-Vis de la fase orgánica coloreada para las tres muestras luego de unos minutos de reacción y comparándose sus valores con los espectros obtenidos para las soluciones de los tioles de partida. Se realizó un estudio sistemático para definir cual sería el mejor solvente de trabajo para las medidas UV-Vis que se detalla a continuación.

6.3.1. Estudio de las medidas del efecto de solvente en la región UV-Vis de 2MBSNO

En el caso del 2-MBSNO se realizaron ensayos de medidas UV-Vis en distintos solventes con el fin de analizar las diferencias de las posiciones e intensidades de las

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

señales. En ese sentido se prepararon muestras utilizando acetato de etilo, diclorometano, éter etílico, etanol, n-hexano, tolueno y cloroformo. En la parte derecha de la Figura 2 se muestran los espectros obtenidos mediante una ampliación de la zona correspondiente a la banda de interés.

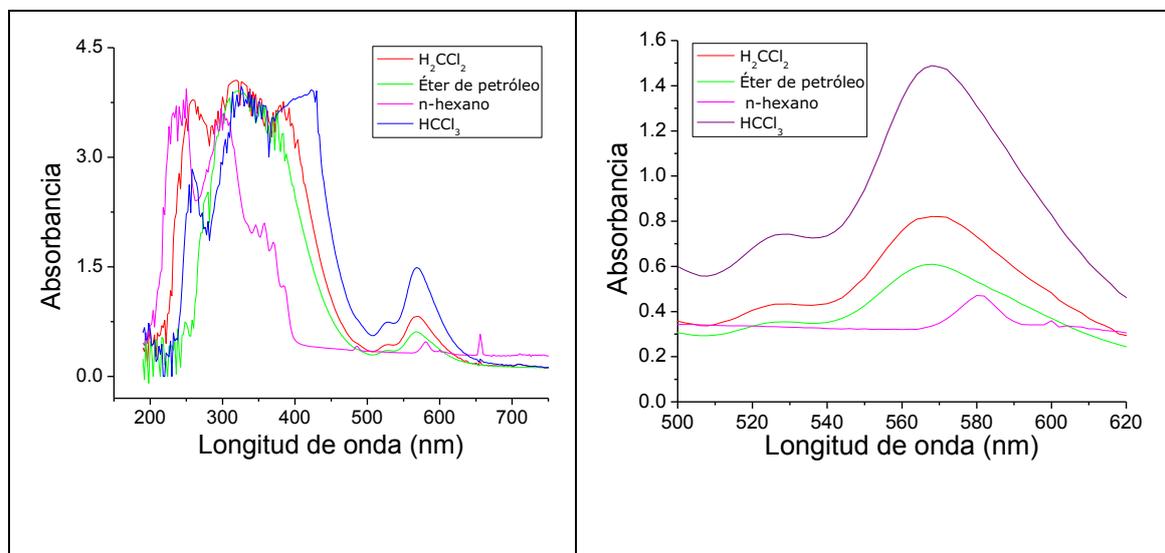


Figura 2. Espectro UV-Visible en solución de 2-MBSNO utilizando distintos solventes en la región de 200 a 800 nm.

En todos los casos se trabajó con soluciones del tiol de partida 0,1 M. De los espectros obtenidos se observa que tanto la posición de la banda como la intensidad varían al cambiar el solvente siendo la señal más intensa la observada cuando se utiliza cloroformo como fase orgánica. Otra cuestión a destacar cuando se evalúan los espectros mencionados en comparaciones que en el caso de emplear acetato de etilo ó tolueno como fase orgánica no se observa una banda apreciable en la región entre 500 y 620 nm, mientras que si se utiliza etanol como disolvente la fase orgánica se torna turbia y como consecuencia en la medición del espectro la señal aparece ruidosa y fuera de escala (lo cual sería una indicación que tiene lugar una reacción química). El mayor corrimiento de la banda se observa cuando el solvente utilizado es n-hexano.

Paralelamente se realizaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y en su formalismo dependiente del tiempo (TD-DFT) con el propósito

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

de simular los espectros experimentales obtenidos con los diferentes solventes orgánicos. La información obtenida se volcó en la Tabla 2. Estos resultados originaron la elección de HCCl₃ como solvente de trabajo.

Tabla 2. Valores experimentales de la longitud de onda (λ (nm)) y fuerza del oscilador (f) de las transiciones monoeléctricas de las formas estables del derivado 2-H₃CC₆H₄SNO en distintos solventes comparados con los resultados provenientes del empleo de la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df).

2-MBSNO <i>syn</i>	HCCl ₃ exp.	HCCl ₃ teórico	f	H ₂ CCl ₂ exp.	H ₂ CCl ₂ teórico	f	tolueno exp.	tolueno teórico	f	C ₆ H ₁₂ exp.	C ₆ H ₁₂ teórico	f
	528	556	0,4	528	556	0,4	no se observa	557	0,4	no se observa	557	0, 4
		333	1		335	0,7		331	3,7		330	4, 9
		323	10, 9		322	10, 4		324	9,2		324	7, 4

2-MBSNO <i>anti</i>	HCCl ₃ exp.	HCCl ₃ teórico	f	H ₂ CCl ₂ exp.	H ₂ CCl ₂ teórico	f	tolueno exp.	tolueno teórico	f	C ₆ H ₁₂ exp.	C ₆ H ₁₂ teórico	F
	568	589	0,1	568	581	0,3	no se observa	574	0,8	580	589	0, 1
		334	0,6		339	2,8	364	357	11, 5	358	334	5, 3
		329	7		330	1,2		329	1,6		327	3, 1

6.4 Estudio conformacional mediante espectroscopía UV-Visible

Una vez definido el uso de cloroformo como solvente se midieron los espectros UV-Visibles de los tres S-nitrosotioles aromáticos y de los tioles de partida. Es pertinente aclarar que el presente estudio se centrará en la banda presente en la zona 500-600 nm puesto que muestra dependencia con la conformación y es la transición responsable del color característico de los S-nitrosotioles. Estos resultados se plasman en las gráficas de la Figura 3.

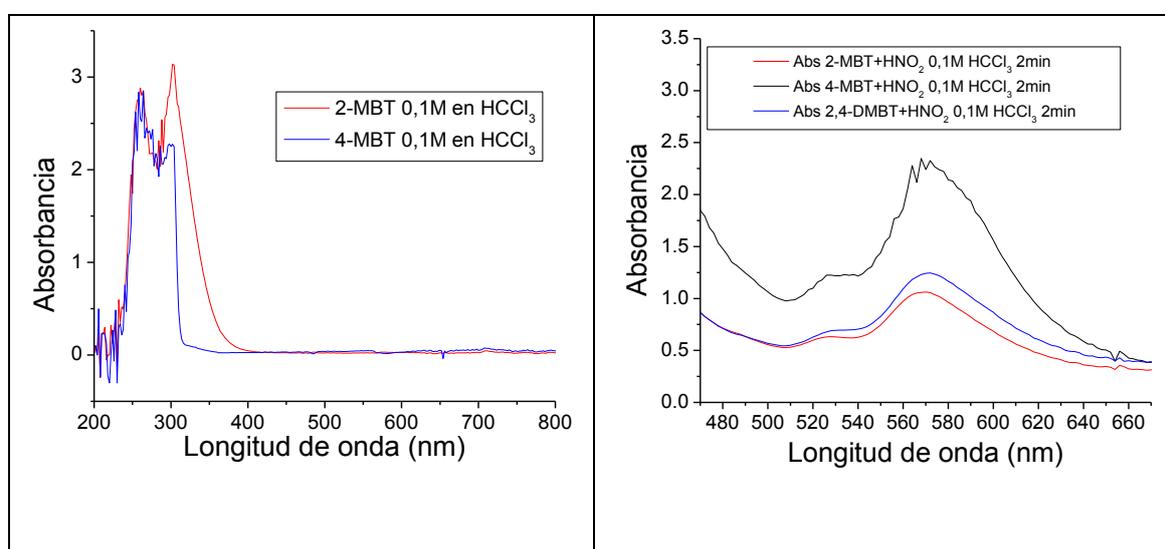


Figura 3. Espectros UV-Visibles medidos para los tres derivados bencénicos en HCCl₃ (derecha) a un tiempo de reacción $t=2$ min. Además se muestran los espectros UV-Visibles de los tioles de partida en el mismo solvente (izquierda)

En los espectros de arriba a la izquierda se muestra ampliada la región entre 470 y 670 nm y se observa claramente el desdoblamiento de la banda mencionada asignado en la literatura a los conformeros *anti* (a mayor longitud de onda, alrededor de 570 nm) y *syn* (a menor longitud de onda, alrededor de 530 nm)^{1,7}. Los valores experimentales de λ_{\max} son cercanos a los ya reportados para algunos derivados RSNO aromáticos (entre 567 y 577 nm). En la Tabla 3 se comparan los valores experimentales obtenidos para los tres compuestos estudiados en el presente capítulo con otros ya conocidos pertenecientes a RSNO aromáticos. Respecto a la Tabla 3 cabe aclarar que los valores

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

experimentales de ϵ resultantes del presente trabajo son calculados utilizando las concentraciones relativas de cada conformero mostradas en la Tabla 1 y suponiendo una concentración final de R-SNO 0,1M en la solución de cloroformo. Además los coeficientes de extinción molar listados no serían completamente comparables debido al uso de diferentes solventes (ver nota al pie de Tabla 3) y las posibles variaciones en las concentraciones finales de RSNO.

Tabla 3. Valores experimentales de λ_{\max} y ϵ para los conformeros de los derivados aromáticos RSNO (R: ph= fenil, 4MBO= 4p-metoxifenil, 4-NB= p-nitrofenil, 3,5-DB-4-OHB= 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil, 4CB= 4-clorofenil)

Molécula	λ_{\max} <i>anti</i> (nm)	ϵ <i>anti</i> (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} <i>syn</i> (nm)	ϵ <i>syn</i> (M ⁻¹ cm ⁻¹)
2-MBSNO ^a	568	39	528	8
4-MBSNO ^a	572	21	534	9
4-MBSNO ^c	574	51	533	26
2,4-DMBSNO ^a	570	23	534	5
phSNO ^b	570	53	-	-
phSNO ^c	570	42	530	27
4-MOBSNO ^b	577	68	-	-
4-NBSNO ^b	567	15	-	-
4-CBSNO ^c	566	53	526	26
3,5-DTB-4-OHBSNO ^b	567	50	-	-

^a. Valor calculado para una solución del compuesto en HCCl₃ suponiendo que se tiene la relación poblacional *syn:anti* mostrada en la Tabla 2 y una concentración final de RSNO 0,1M.

^b Valor calculado para una solución del compuesto en H₂CCl₂ suponiendo que se alcanza una concentración final máxima de RSNO 0,25M⁴. (sólo reportados los valores para un conformero)

^c Valor calculado para una solución del compuesto en hexano-CCl₄ (1:100) a 0°C.¹

Si bien se determinó computacionalmente que la forma *anti* es la menos estable que la *syn* tanto en vacío como en solvente no resulta contradictorio que las soluciones de estos compuestos adquieran una coloración verdosa dado que el valor de ϵ de la forma *anti* es mayor que el de la forma *syn* componiéndose una ventana de absorción

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

centrada en la región del color verde aproximadamente a 510 nm (Figura 3). El coeficiente de extinción molar tiene su correlato teórico con el parámetro f y si bien se observa que la tendencia experimental es bien reproducida por los cálculos teóricos, no resulta adecuado realizar una comparación cuantitativa puesto que los valores de ϵ determinados experimentalmente fueron aproximados utilizando una relación poblacional entre los conformeros resultante de los cálculos teóricos. En la Tabla 4 se presentan y comparan resultados tanto teóricos (obtenidos mediante el la teoría del Funcional de la Densidad en su forma dependiente del tiempo -TD-DFT-) como experimentales obtenidos de los distintos RSNO aromáticos sustituidos

Tabla 4. Valores experimentales y teóricos correspondientes a las dos transiciones electrónicas de menor energía

Molécula	Conformación	Transición (n, π^*)				Transición (π,π^*)	
		$\lambda_{\text{experimental}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{experimental}}$ (cm ⁻¹ .M ⁻¹) ^a	B3P86/6-311+G(2df)	$f(\times 10^{-3})$	B3P86/6-311+G(2df)	$f(\times 10^{-3})$
phSNO	<i>syn</i>			549	0,2	329	14,7
	<i>anti</i>			571	0,5	349	3,8
2-MBSNO	<i>syn</i>	528	4	555	0,3	331	8,2
	<i>anti</i>	568	39	570	0,6	359	6,2
4-MBSNO	<i>syn</i>	530	10	555	0,2	327	18,4
	<i>anti</i>	572	21	579	0,5	349	3
2,4-DMBSNO	<i>syn</i>	528	5	560	0,3	332	7,2
	<i>anti</i>	570	23				

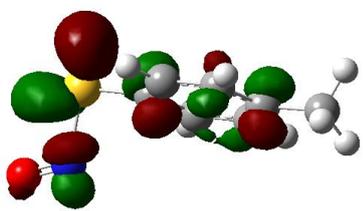
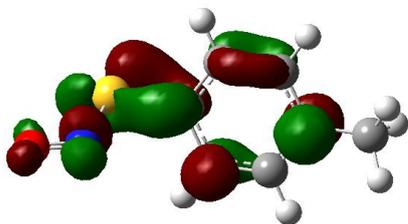
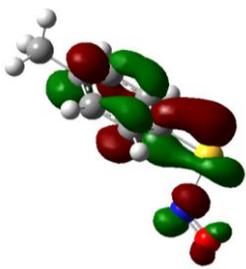
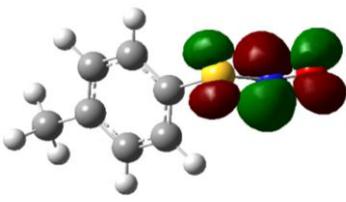
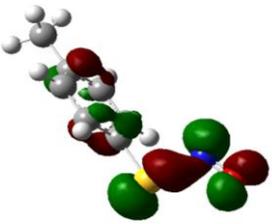
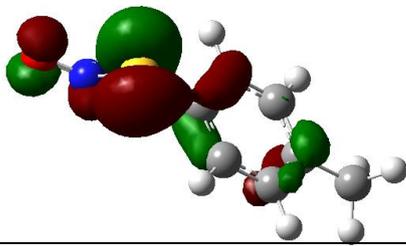
^a Valor calculado para una solución del compuesto en HCCl₃ suponiendo que se tiene la relación poblacional *syn:anti* listada en la Tabla 2 y una concentración final de RSNO 0,1M.

Para la descripción de las transiciones electrónicas, resulta adecuado emplear el concepto de orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO así como de sus orbitales próximos en energía. A continuación se diagraman y detallan los orbitales moleculares para la forma *anti* de las tres especies contempladas en el capítulo, para luego poder asignar las transiciones observadas.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

En la Tabla 5a, 6a y 7a se muestran los orbitales moleculares calculados para la forma *anti* de los compuestos 4-MBSNO, 2-MBSNO y 2,4-DMSNO respectivamente, que estarían involucrados en las dos transiciones electrónicas de menor energía. En las Tablas 5b, 6b y 7b también se describen las contribuciones de distintas transiciones orbitales.

Tabla 5a. Diagramas de orbitales moleculares de la forma *anti* de 4-MBSNO calculados con la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df)

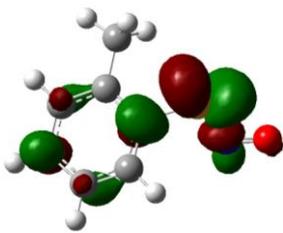
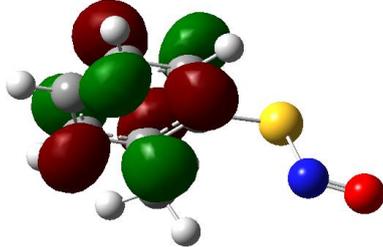
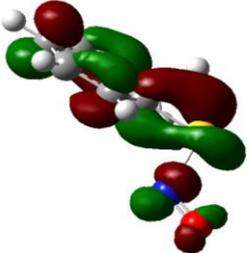
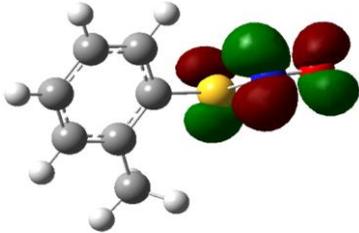
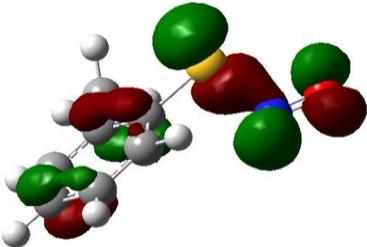
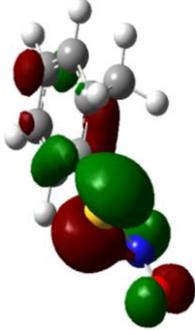
	
LUMO +3 (44)	LUMO +2 (43)
	
LUMO +1 (42)	LUMO (41)
	
HOMO (40)	HOMO - 1 (39)

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

Tabla 5b. Contribuciones de las distintas transiciones orbitales a las excitaciones verticales de menor energía presentes en la forma *anti* de 4-MBSNO

Excitación vertical de E=2,1422 eV (579 nm)		Excitación vertical de 3,5523 eV (349 nm)	
transiciones orbitales	Contribución (%)	transiciones orbitales	Contribución (%)
39 → 41	7	39 → 41	71
40 → 41	93	40 → 41	6
		40 → 42	20
		40 → 44	3

Tabla 6a: Diagramas de orbitales moleculares de la forma *anti* de 2-MBSNO calculados con la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df)

	
LUMO + 3 (44)	LUMO + 2 (43)
	
LUMO + 1 (42)	LUMO (41)
	
HOMO (40)	HOMO -1 (39)

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

Tabla 6b. Contribuciones de las distintas transiciones orbitales a las excitaciones verticales de menor energía presentes en la forma *anti* de 2-MBSNO

Excitación vertical de E=2,1733 eV (570 nm)		Excitación vertical de E=3,4521 eV (359 nm)	
transiciones orbitales	Contribución (%)	transiciones orbitales	Contribución (%)
39 → 41	12	39 → 41	69
40 → 41	88	39 → 42	2
		40 → 41	9
		40 → 42	18
		40 → 44	2

Tabla 7a. Diagramas de orbitales moleculares de la forma *anti* de 2,4-DMBSNO calculados con la aproximación TD-B3P86/6-311+G(2df)

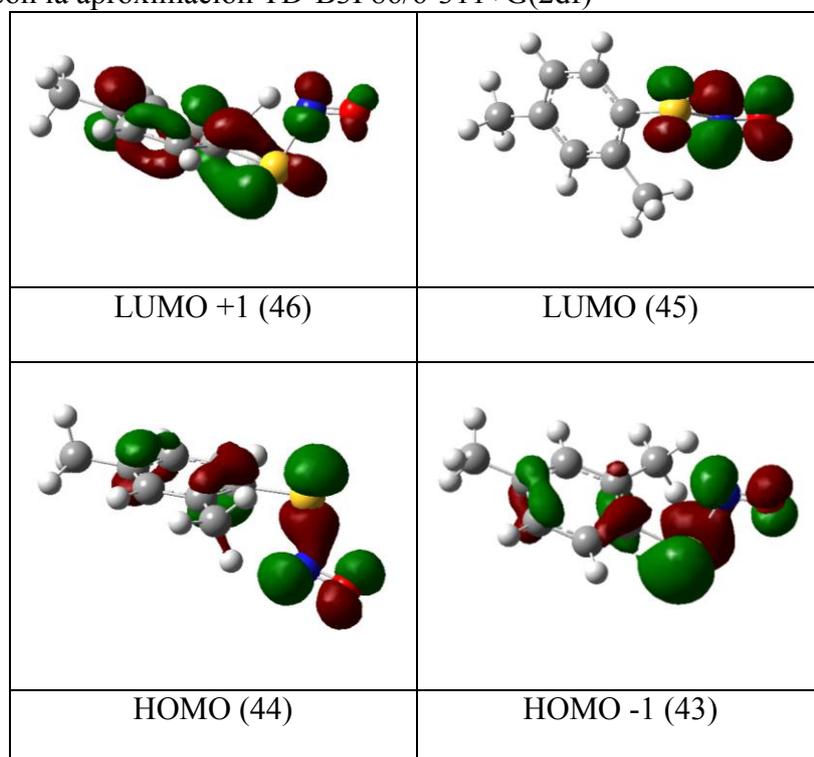


Tabla 7b. Contribuciones de las distintas transiciones orbitales a las excitaciones verticales de menor energía presentes en la forma *anti* de 2-MBSNO

Excitación vertical de E= 2,0838 eV (595 nm)		Excitación vertical de E=3,4012 eV (365 nm)	
Transiciones orbitales	Contribución (%)	Transiciones orbitales	Contribución (%)
43 → 45	13	43 → 45	74
44 → 45	87	43 → 46	2
		44 → 45	12
		44 → 46	12

La transición electrónica responsable del color de los compuestos estudiados es mayoritariamente una transición HOMO→LUMO. Para las tres especies el HOMO se acerca a un orbital que puede ser descrito como correspondiente a un par libre existente sobre el S con una contribución menor de un orbital antienlazante π^* NO, mientras que el LUMO puede ser considerado como un orbital eminentemente de carácter π^* que se extiende sobre todo el grupo SNO, probablemente por la deslocalización electrónica entre el orbital que alberga los pares libres del S con el orbital π “canónico” del NO.

6.5 Espectroscopía IR

Para la medida del espectro IR del compuesto en fase líquida se deposita unas gotas de la solución sobre una ventana de KBr y evapora el solvente orgánico. Este procedimiento se lleva a cabo bajo un flujo de gas inerte (Ar) para evitar la descomposición de los derivados tionitritos por acción del oxígeno del aire.

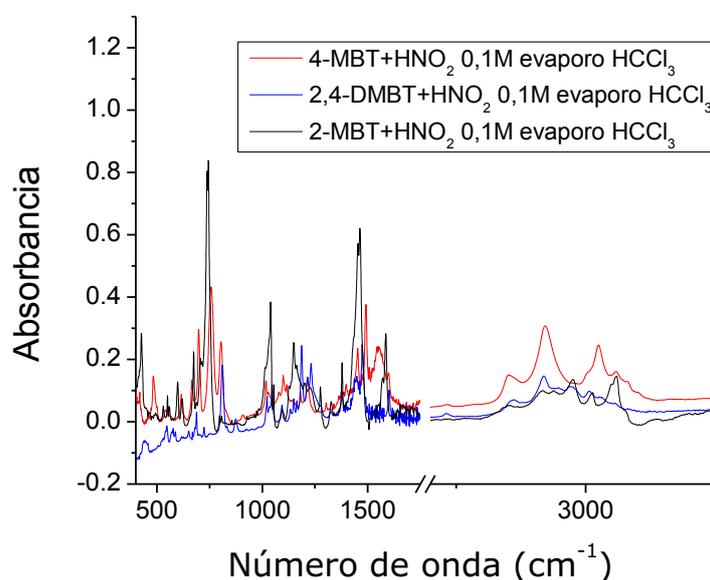


Figura 4. Espectros infrarrojos de S-nitrosotioles en fase líquida.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

En la Figura 4 se muestran los espectros obtenidos para los compuestos en fase líquida. Se observa en la zona entre 1500 y 1600 cm⁻¹ la presencia de la banda correspondiente al estiramiento N=O. Para el derivado con el grupo metilo en posición orto la banda aparece a 1586 cm⁻¹, mientras que para el derivado con el grupo metilo en posición para la señal se ve corrida a 1599 cm⁻¹ y para el compuesto di-sustituido la banda correspondiente al estiramiento N=O se observa a 1601 cm⁻¹. Es conveniente mencionar que la asignación de las bandas no resulta sencilla, puesto que las mismas se encuentran muy próximas a la posición de las originadas por los estiramientos C-C del anillo aromático.

Los valores de frecuencias calculados para los estiramientos N=O de estos compuestos son 1680, 1683 y 1694 cm⁻¹ para los derivados disustituído, orto y para respectivamente. Según lo observado para los distintos derivados RSNO se encuentra que la banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ aparece corrida a mayores longitudes de onda cuando el sustituyente R es un grupo donador de electrones. Un caso que puede mencionarse para ejemplificar es la comparación entre el CH₃CH₂SNO y el análogo fluorado CF₃CH₂SNO en el que las frecuencias de estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ son 1538-1530 y 1583-1577 cm⁻¹, respectivamente para la forma *syn* más estable en ambos compuestos.⁸ Al comparar los derivados arílicos con los *S*-nitrosotioles alquílicos se observa un efecto similar, es decir, un corrimiento en la posición de la banda correspondiente al estiramiento N=O hacia números de onda mayores debido al efecto donador originado por los electrones del anillo bencénico. En el trabajo ya citado de Petit en el que se estudian los derivados PhSNO, 4MBOSNO, 4-NBSNO y 3,5-DB-4-OHBSNO se asigna para el estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ una banda intensa centrada en 1620 cm⁻¹ coincidente para los 4 compuestos. En otro artículo se informan frecuencias de estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ para distintos tionitritos, registradas para una solución de los

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

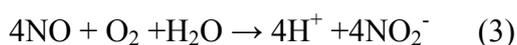
compuestos en CCl₄ a 0° C. En ese caso se informa para PhSNO una banda ancha correspondiente al estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$ que abarca la región 1670-1580 cm⁻¹, para p-CH₃C₆H₄SNO de 1600-1550 cm⁻¹ y para p-ClC₆H₄SNO de 1590-1540 cm⁻¹.¹

Derivados disulfuros simétricos

6.6 Descomposición de S-nitrosotioles: obtención de disulfuros simétricos

Luego de 30 minutos de iniciada la reacción entre el tiol y NOCl se observa que tanto la fase orgánica conteniendo el 2-MBSNO como la que contiene el 2,4-DMBSNO han perdido por completo la coloración característica y adquieren un tono amarillo pálido, mientras que la coloración persiste varias horas mas para el 4-MBSNO.

Debido a la gran inestabilidad manifestada por los derivados tionitritos, la vía de descomposición de los mismos se ha estudiado en detalle. La cinética de dicho proceso así como el mecanismo involucrado ha permitido verificar una naturaleza radicalaria del proceso tal lo comprobado a través de medidas de espectroscopía EPR.⁹ La hipótesis propuesta y demostrada en base a los resultados experimentales encontrados establece que estos compuestos se disocian homolíticamente obteniéndose como productos NO y el radical correspondiente acorde a la reacción (1)



Se plantea además que los radicales RS[•] se recombinan para dar un disulfuro simétrico RSSR como se expresa en la reacción (2) mientras que el óxido nítrico se

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

oxida a nitrito según la ecuación (3). El mecanismo planteado se ha reportado en más de un trabajo para varios tionitritos tratados en diferentes condiciones^{10,11}.

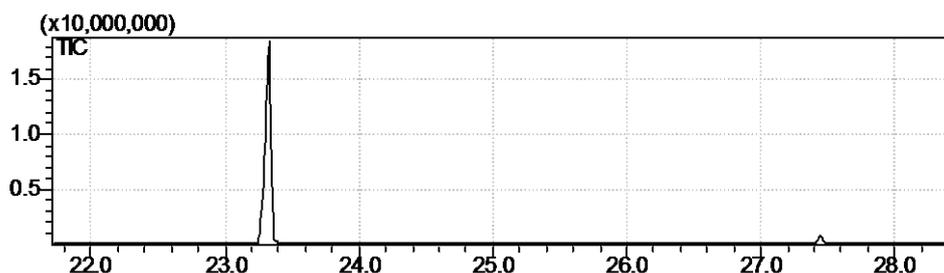
En el caso del 2-MBSNO luego de evaporar el solvente orgánico se observa en el tubo de reacción la formación de un remanente de consistencia pastosa similar a la que aparece en el caso del 2,4-DMBSNO, el cual se separa para medir un espectro de masas. En el caso del 4-MBSNO al dejar evaporar el solvente se ve la aparición de unos cristales amarillo pálido.

A fin de identificar las especies presentes se separó una pequeña muestra para realizar medidas de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. Los espectros medidos se muestran en las Figuras 5, 6 y 7.

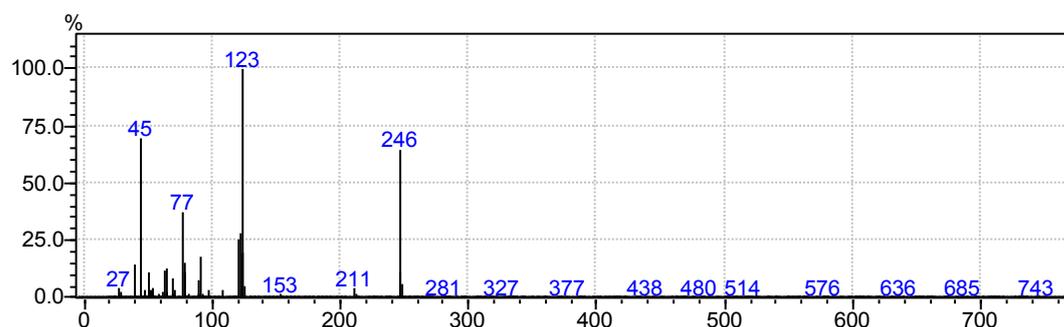
Para las tres muestras el cromatograma muestra un único pico con una abundancia >95%. En el caso del producto de descomposición del derivado sustituido en posición orto la señal aparece a un tiempo de 23,3 minutos, mientras que para el correspondiente sustituido en posición para la señal aparece a 24,9 minutos. En el caso de la muestra correspondiente al tionitrilo bencénico disustituido el pico cromatográfico se observa a 27,0 minutos.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

5. a)



b)



c)

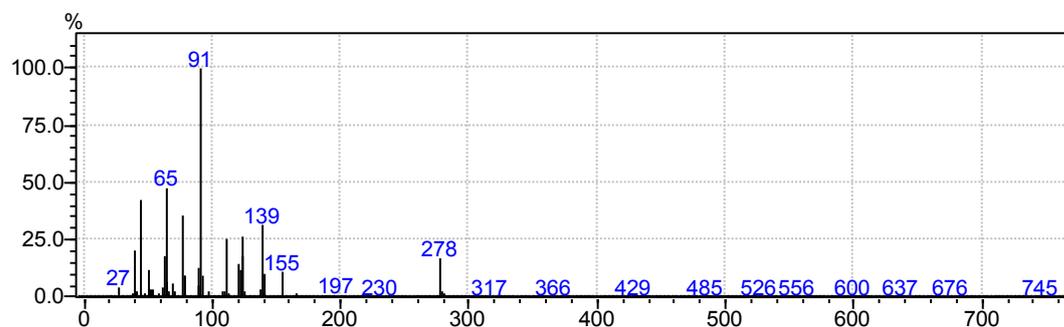
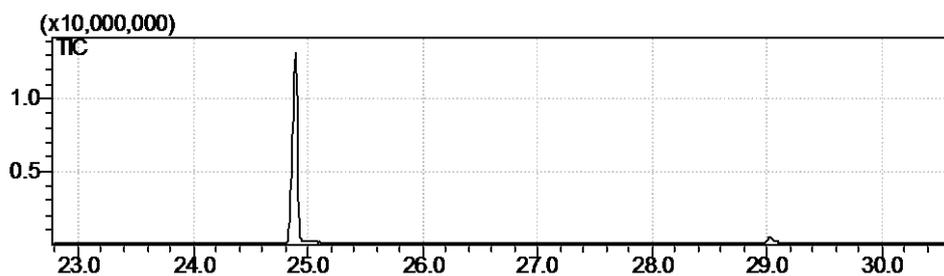


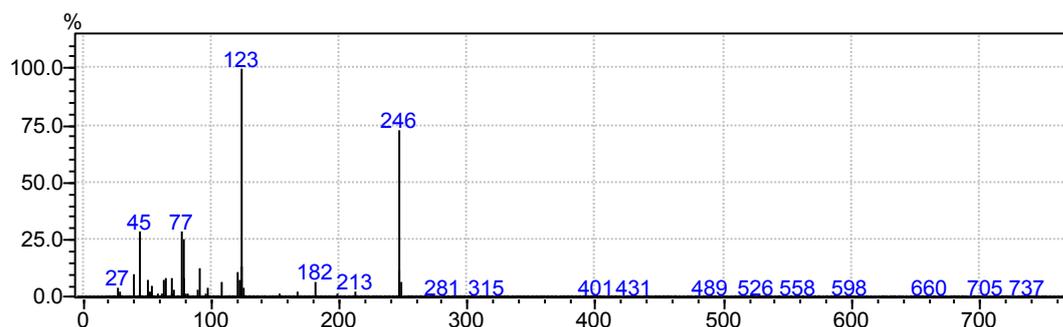
Figura 5. a) Cromatograma del remanente obtenido al evaporar la fase orgánica durante la síntesis de 2-MBSNO. b) Espectro de masas asociado al pico de mayor intensidad del cromatograma que aparece a un tiempo de retención $t_R=23$ minutos. c) Espectro de masas del producto de descomposición secundario que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=27,5$ min.

6: *S*-nitrosioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

6. a)



b)



c)

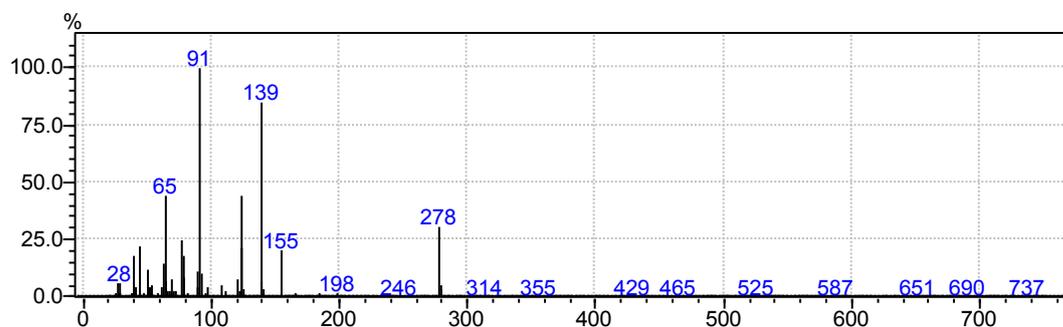
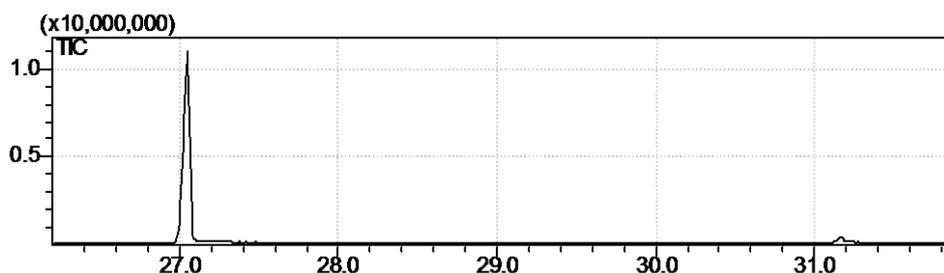


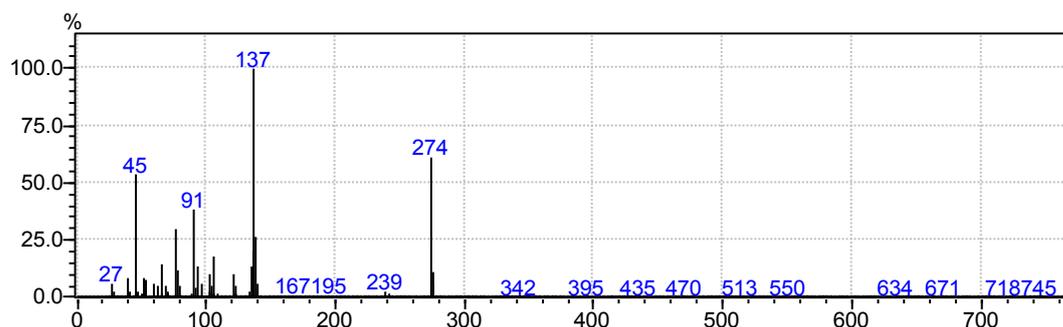
Figura 6. a) Cromatograma del remanente obtenido al evaporar la fase orgánica en la síntesis de 4-MBSNO. b) Espectro de masas del principal producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R = 24,9$ min. c) Espectro de masas del producto de descomposición secundario que aparece a un tiempo de retención $t_R = 29,1$ min.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

7. a)



b)



c)

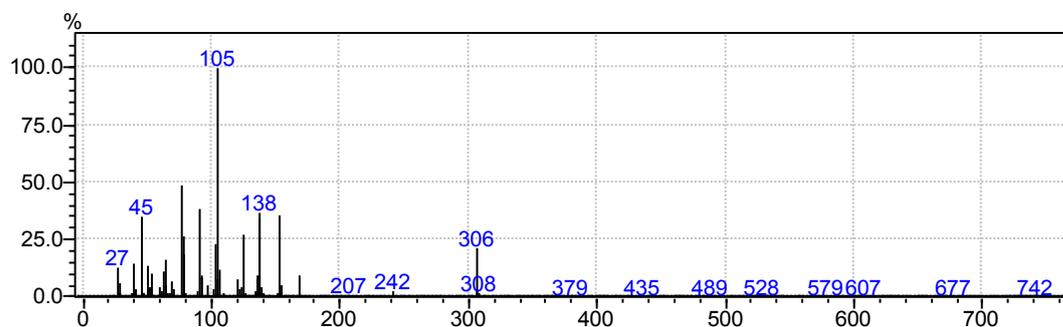


Figura 7. a) Cromatograma del remanente obtenido al evaporar la fase orgánica en la síntesis del 2,4-MBSNO. b) Espectro de masas del principal producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=27,1$ min. c) Espectro de masas del producto de descomposición secundario, que aparece a un tiempo de retención $t_R=31,1$ min. en el cromatograma.

Los espectros de masas correspondientes a las señales cromatográficas más intensas muestran los picos de $m/z=64$ (ión $SS^{\bullet+}$) así como la correspondiente presencia del ión molecular $M^{\bullet+}$ ($m/z=246$ para 2-MBSS valor coincidente con 4-

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

MBSS y de $m/z=274$ para 2,4-MBSS) y del ión ($M^+ - 64$), $m/z=182$ para 4-MBSS. En la Figura 8 se proponen los mecanismos de fragmentación que dieron origen a algunas de las señales más intensas de los espectros de masa que a modo ilustrativo se realizaron empleando 2-MBSS como ejemplo.

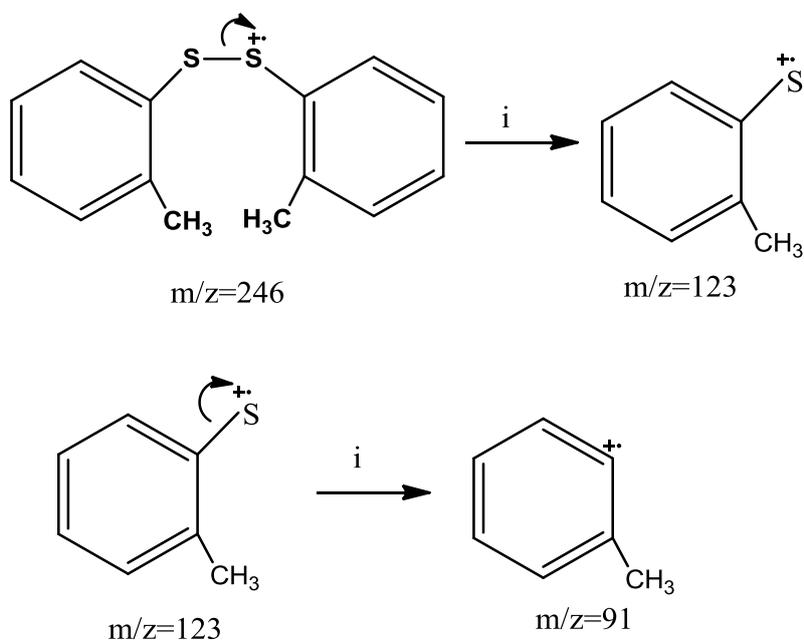


Figura 8. Mecanismos de fragmentación 2-MBSS

En los tres casos el análisis de los resultados obtenidos por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas indicarían que logra separarse el disulfuro simétrico correspondiente con la formación de una mínima cantidad de otro producto de descomposición. De acuerdo con reportes previos^{1,12-14} esta sustancia presente en cantidades del orden del 5% o aún menores, sería la tiosulfona derivada $RSSO_2R$. En las Figuras 5c, 6c y 7c se muestra el espectro de masas correspondiente al pico cromatográfico que aparece a mayores tiempos de retención, En los tres casos se evidencia la presencia del ion molecular $RSSO_2R^+$ ($m/z=278$ para el caso $R=CH_3-C_6H_4$ y $m/z=306$ para el caso $R=(CH_3)_2-C_6H_3$). Es pertinente aclarar que se descartó la presencia de los trisulfuros simétricos (de peso molecular idéntico al de las tiosulfonas

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

mencionadas) debido a la ausencia de señales correspondientes a otros fragmentos característicos esperados.

Luego de verificar la obtención de los disulfuros se procedió a recrystalizarlos empleando cloroformo como solvente para 2-MBSS y diclorometano en el caso de 4-MBSS. Por otra parte no fue posible cristalizar al derivado disustituído debido a su consistencia cerosa (bajo punto de fusión). Se separó uno de los cristales obtenidos de cada muestra y se midió el punto de fusión. Se encontró que el 2-MBSS funde en el rango de temperatura de 35-36°C mientras que el intervalo del punto de fusión determinado para el análogo 4-MBSS es de 42-43°C.

6.7 Difracción de Rayos X

Como recientemente se mencionó, luego de sucesivas recrystalizaciones, se logró obtener cristales de 2-MBSS y de 4-MBSS. Si bien se seleccionaron cristales para obtener las estructuras de ambos sólidos, las muestras seleccionadas de 4-MBSS no resultaron adecuadas para la difracción de rayos X de monocristales. El 2-MBSS es un sólido cristalino de color amarillo pálido, para el cual no se encontraron datos acerca de su estructura cristalina. El monocristal adecuado para el análisis de difracción de rayos X se obtuvo utilizando cloroformo como solvente.

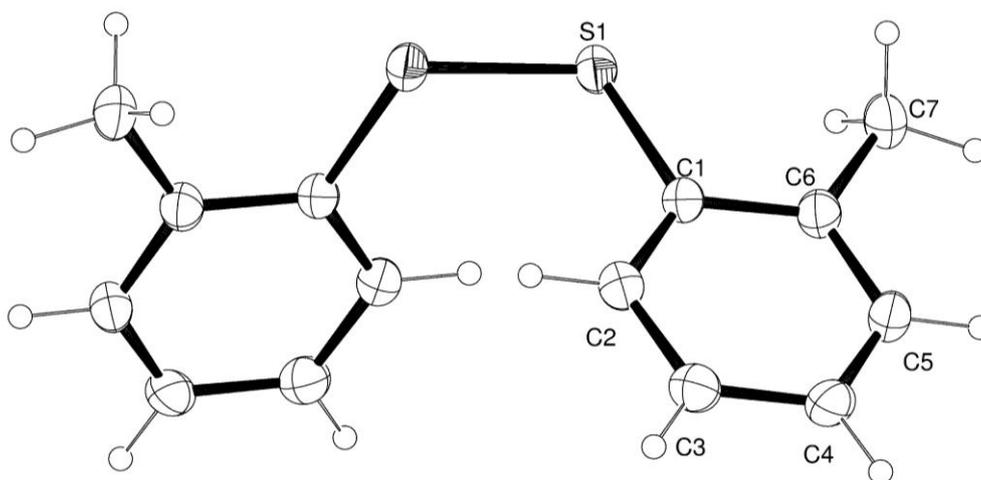


Figura 10. Estructura molecular de 2-MBSS determinada por análisis de difracción de rayos X.

El 2-MBSS cristaliza en un sistema monoclinico adoptando el grupo espacial $C2/c$. Por celda unidad se tienen 4 moléculas y los parámetros obtenidos son $a = 8.283(2)$, $b = 12.895(3)$, $c = 11.929(4)$ Å, $\beta = 98.45(2)^\circ$. La estructura logró resolverse a partir de 976 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$ y fue refinada exitosamente. La información específica de la medida cristalográfica se encuentra detallada en la sección correspondiente al capítulo 7 en el apartado Apéndices.

La molécula se encuentra situada en un eje cristalográfico $C2$ y adopta la conformación “gauche” típica de los disulfuros, con un ángulo de torsión alrededor del enlace S-S de $81.2(2)^\circ$. La distancia de enlace S-S es de $2.023(2)$ Å y el resto de los parámetros geométricos están dentro del rango esperado.

6.8 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman para el disulfuro simétrico 2-MBSS se tomaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente, con un espectrómetro dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon T64000 utilizando una línea de un láser de argón Coherent, empleando la

longitud de onda de 514,5 nm. Este espectro fue obtenido utilizando una potencia del haz de 400 mW, el tiempo de adquisición fue de 10s y se realizaron 32 acumulaciones. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 459 cm⁻¹ del CCl₄. Se midieron los espectros Raman del compuesto puro en las zonas de 3175 a 2725 y de 1730 a 100 cm⁻¹. Además se calculó el mismo espectro con un nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df). Ambos espectros teórico y experimental se muestran en la Figura 11.

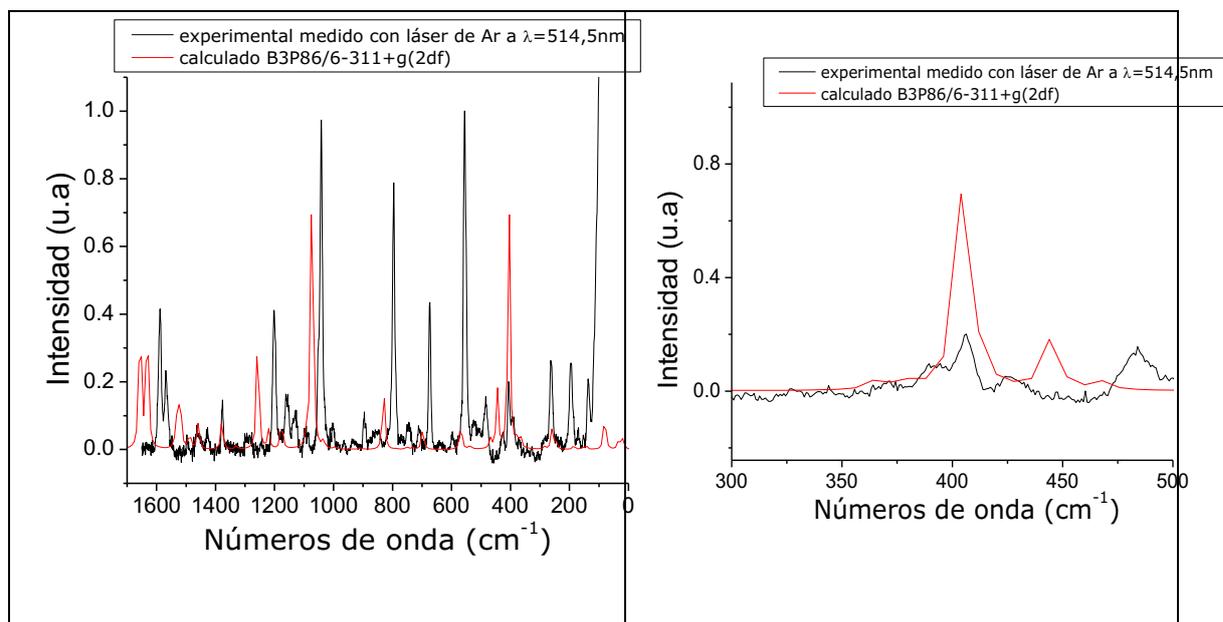


Figura 11. Espectro Raman de 2-MBSS medido empleando la línea verde del láser de Ar con una longitud de onda $\lambda = 514,5$ nm comparado con el espectro calculado. A la derecha se muestra la zona del estiramiento S-S ampliada.

Comparando el espectro experimental y teórico con los datos espectroscópicos del tiol de partida obtenido de bibliografía se observa que en los dos primeros se encuentra una banda de intensidad apreciable centrada a 400 cm⁻¹ mientras que en el del tiol esta señal está ausente. Se asigna con confianza dicha banda al modo normal correspondiente al estiramiento S-S con lo cual ratifica la presencia del disulfuro simétrico obtenido como principal producto de descomposición del 2-MBSNO.

6.9 Conclusiones

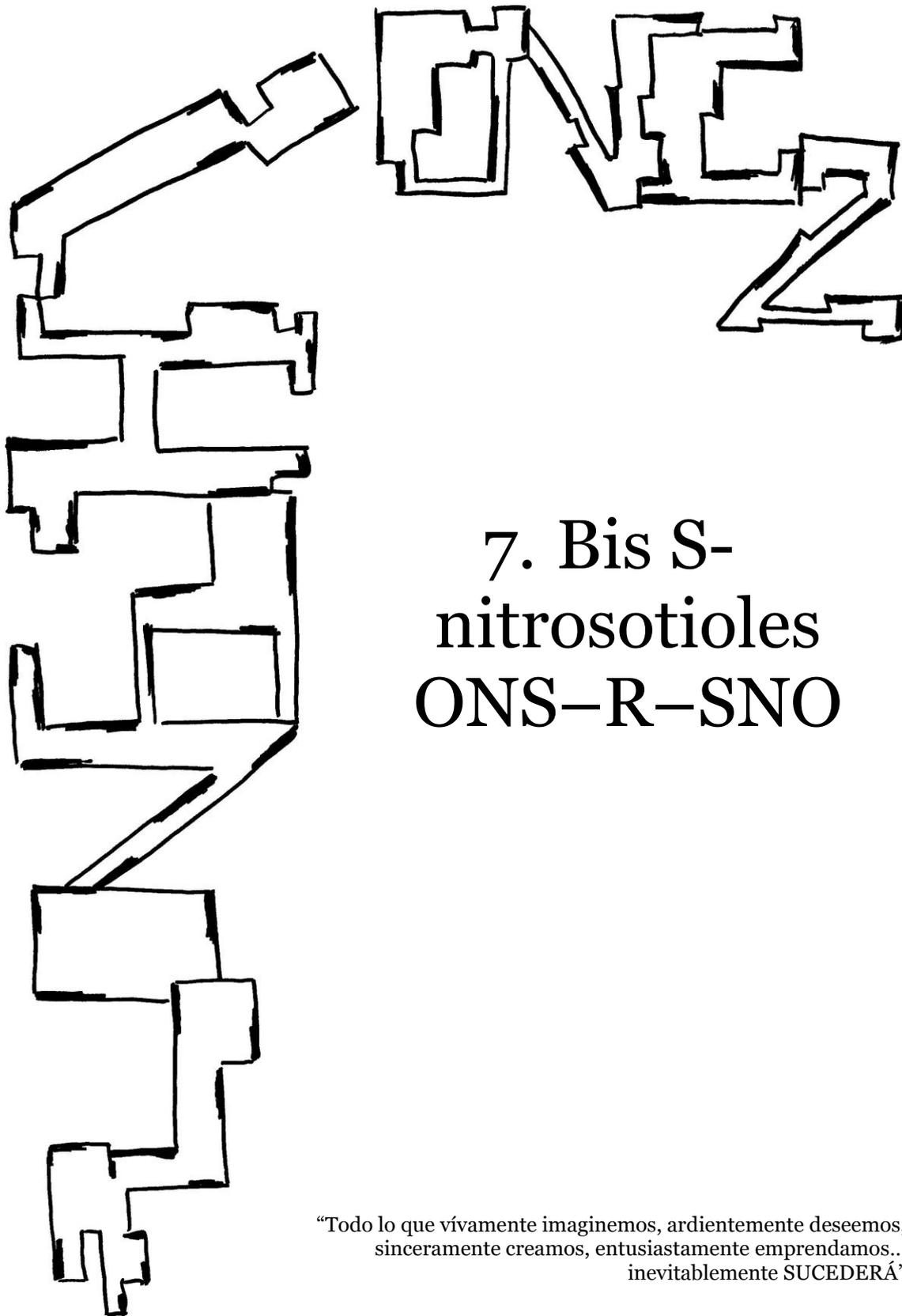
Como resultado de lo discutido en el presente capítulo se puede mencionar que se logró la síntesis y caracterización de tres S-nitrosotioles aromáticos: tionitrito de 2-metilfenilo (2-MBSNO), tionitrito de 4-metilfenilo (4-MBSNO) y tionitrito de 2,4-dimetilfenilo (2,4-DMSNO). Se estudió el equilibrio conformacional tanto teórica como experimentalmente haciendo un fuerte hincapié en la utilización de la espectroscopía UV-Visible para tal fin. Se obtuvo una relación de población conformacional *syn:anti* de 80:20 para 2-MBSNO, 87:13 para 4-MBSNO y de 62:38 para 2,4-DMSNO en solución de HCCl₃. La descomposición de los tionitritos mencionados permite obtener y aislar los disulfuros simétricos con un alto grado de pureza los que fueron derivados para su posterior estudio. Medidas asociadas a las técnicas de espectrometría de masas asociada a cromatografía gaseosa, espectroscopía Raman e incluso difracción de rayos X fueron realizadas para los disulfuros obtenidos.

6.10 Referencias

- (1) Oae, S.; Kim, Y. H.; Fukushima, D.; Shinhama, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 913.
- (2) Goto, K.; Hino, Y.; Takahashi, Y.; Kawashima, T.; Yamamoto, G.; Takagi, N.; Nagase, S. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1204.
- (3) Goto, K.; Yamamoto, G.; Tan, B.; Okazaki, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4875.
- (4) Petit, C.; Hoffmann, P.; Souchard, J.-P.; Labidalle, S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *129*, 59.
- (5) Flister, M.; Timerghazin, Q. K. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9914.
- (6) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (7) Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Powell, S. C.; Mannion, J. D.; Lo, K. Y.; Stamler, J. S.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5889.
- (8) Cánneva, A.; Della Védova, C. O.; Mitzel, N. W.; Erben, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 1524.
- (9) Roy, B.; du Moulinet d'Hardemare, A.; Fontecave, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7019.
- (10) Oae, S.; Shinhama, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1983**, *15*, 165.
- (11) Williams, D. L. H. *Cem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 171.

6: *S*-nitrosotioles aromáticos: 2-(CH₃)-C₆H₄SNO, 4-(CH₃)-C₆H₄SNO, 2,4-(CH₃)₂-C₆H₃SNO y disulfuros simétricos asociados

- (12) Grossi, L.; Montecvecchi, P. C.; Strazzari, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 131.
- (13) Grossi, L.; Montecvecchi, P. C.; Strazzari, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4853.
- (14) Grossi, L.; Montecvecchi, P. C. *Chemistry – A European Journal* 2002, 8, 380.



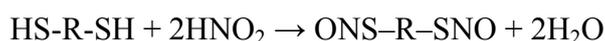
“Todo lo que vívamente imaginemos, ardientemente deseemos,
sinceramente creamos, entusiastamente emprendamos...
inevitablemente SUCEDERÁ”

7.1 Introducción

La experiencia adquirida luego de estudiar S-nitrosotioles alquílicos, arílicos y conteniendo grupos carbonílicos originó la idea de explorar la eventual existencia de compuestos bis S-nitrosotioles, ONS–R–SNO, sin estudios previos reportados hasta el momento en la literatura. Esta línea de trabajo representa un desafío mayor debido a la menor estabilidad esperada para este tipo de compuestos compensada con resultados estructurales y conformacionales novedosos y quizás, inesperados.

7.2 Síntesis

La síntesis de los derivados presentados en este capítulo siguió el método general descrito anteriormente en el capítulo 6. En este caso la solución que constituye la fase orgánica contiene el ditiol de partida y cloroformo como solvente. El bis S-nitrosotiol genérico se obtiene como producto de la reacción química que tiene lugar al poner la fase orgánica mencionada con una fase acuosa en la cual se forma in situ el ácido nitroso.



Previendo una alta inestabilidad para este tipo de compuestos, la reacción se llevó a cabo directamente en las celdas utilizadas para las medidas de espectros UV-Visible.

Las especies estudiadas tienen fórmula general ONS–R–SNO con R= CH₂CH₂, CH₂CH₂OCH₂CH₂, CH₂CH₂SCH₂CH₂, CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂, CH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂. La elección de estas moléculas en particular se relaciona con la posibilidad de ampliar el estudio sistemático de derivados alquílicos, de acuerdo con la accesibilidad de ditiolos comerciales.

7.3 Estudio Teórico Conformacional

En capítulos anteriores se ha estudiado con profundidad el espacio conformacional para los compuestos tipo R-SNO mediante el estudio sistemático de las curvas de energía potencial. Un resultado relevante para S-Nitrosotioles es la existencia de las formas *syn* y *anti* que adoptan valores de ángulos diedros $\theta(\text{CS-NO})= 0^\circ$ y 180° respectivamente. En el caso de bis S-nitrosotioles se enfocó el estudio del equilibrio conformacional entre estas dos formas. En la Figura 1 se muestran las estructuras estables calculadas para las moléculas estudiadas en el presente capítulo, nombradas según las formas adoptadas en torno a los enlaces S-N. Para cada molécula se calcularon las diferencias de energía electrónica y de energía libre de Gibbs entre los distintos conformeros, lo cual a su vez permitió estimar la composición porcentual de una muestra en fase gaseosa a 25 °C. Se tuvo en cuenta la degeneración 2 para la forma *syn-anti*. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

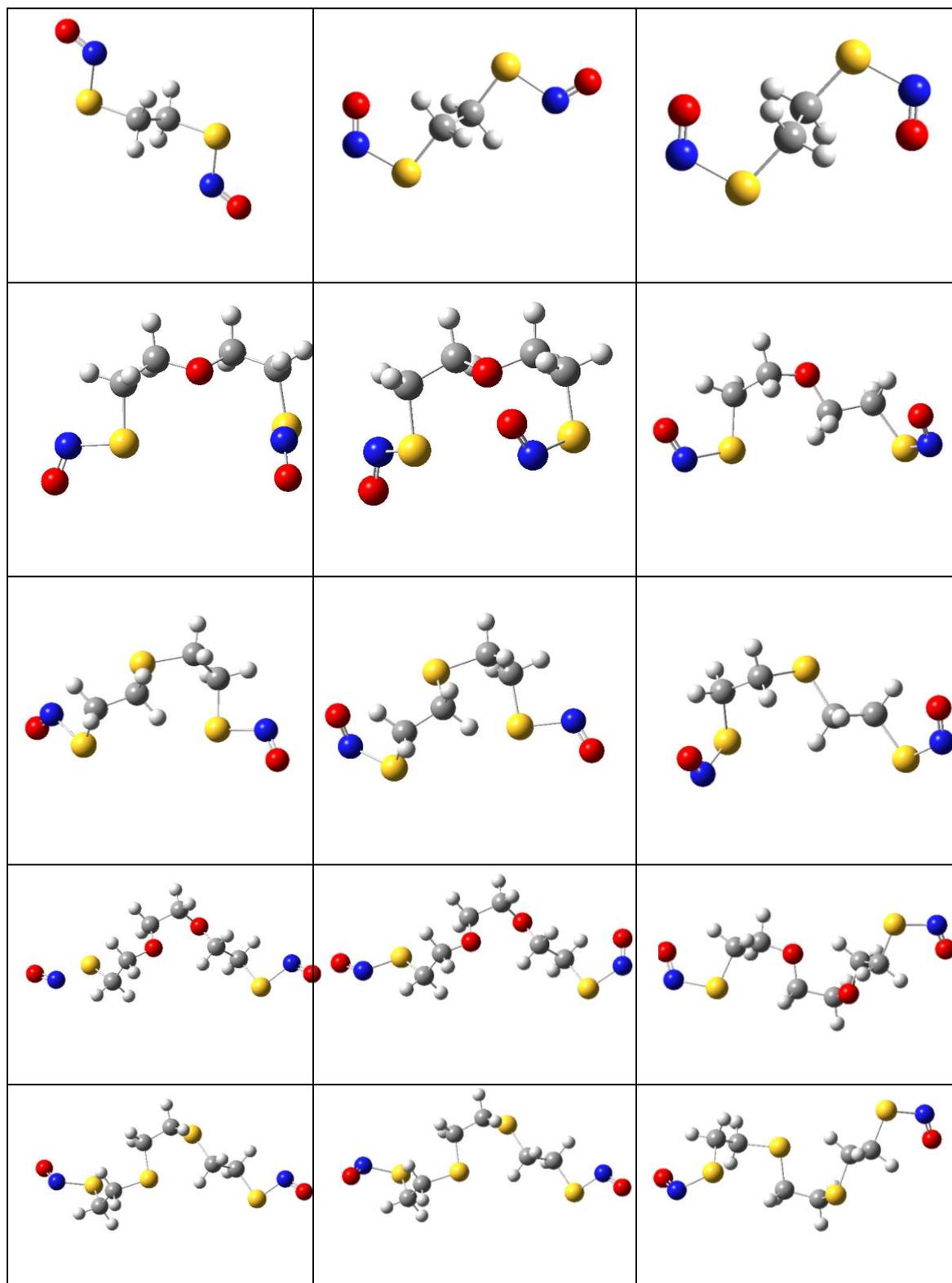


Figura 1. Formas estables (de izquierda a derecha) *anti-anti*, *anti-syn* y *syn-syn* de $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$.

Tabla 1. Diferencias energéticas (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones *anti-anti*, *anti-syn* y *syn-syn* obtenidas a un nivel de aproximación teórica B3P86/6-311+G(2df), (valores energéticos relativos a la conformación más estable en cada caso)

Sustancia	Confórmero	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	ΔG^0 (kcal mol ⁻¹)	%
ONSch ₂ CH ₂ SNO	<i>anti-anti</i>	1,34	1,46	5
	<i>anti-syn</i>	0,67	0,70	36
	<i>syn-syn</i>	0,00	0,00	59
ONSch ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SNO	<i>anti-anti</i>	0,68	0,26	19
	<i>anti-syn</i>	0,00	0,00	60
	<i>syn-syn</i>	0,60	0,21	21
ONSch ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SNO	<i>anti-anti</i>	2,55	2,37	2
	<i>anti-syn</i>	1,94	2,46	3
	<i>syn-syn</i>	0	0	95
ONSch ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SNO	<i>anti-anti</i>	1,56	1,50	6
	<i>anti-syn</i>	0,89	1,23	19
	<i>syn-syn</i>	0	0	75
ONSch ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SNO	<i>anti-anti</i>	1,41	2,86	1
	<i>anti-syn</i>	0,73	1,15	22
	<i>syn-syn</i>	0.00	0.00	77

Como resultado de los cálculos de propiedades termodinámicas se obtiene que la forma *syn-syn* es la mayoritaria para todos los compuestos ONSch₂CH₂SNO (59%), ONSch₂CH₂SCH₂CH₂SNO (95%), ONSch₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂SNO (75%), ONSch₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SNO (77%), excepto para ONSch₂CH₂OCH₂CH₂SNO cuya mayor contribución poblacional tiene la forma *anti-syn* (60%).

En general, se observa que los bis-S-nitrosotioles toman como conformación más estable la *syn-syn* siguiendo un comportamiento similar a los S-nitrosotioles primarios.

7.4 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible constituye una técnica ampliamente utilizada para evidenciar la presencia y caracterizar S-nitrosotioles, especialmente a partir del análisis de la banda de absorción cercana a los 550 nm, típica de estos compuestos. Si bien no se han realizado medidas de este tipo en bis S-nitrosotioles el hecho de que se trate de sustancias líquidas coloreadas de apariencia similar a los derivados estudiados en literatura avala el uso de espectroscopía UV-Visible para caracterizarlos. Con el fin de visualizar la banda responsable de la coloración de estos compuestos se trabajó con soluciones de ditiolos 0,1 M en cloroformo y soluciones acuosas con una concentración final de HNO_2 aproximadamente 0,2 M. Al poner en contacto ambas fases y agitar la mezcla se observa que inmediatamente la fase orgánica adquiere una coloración roja cuya intensidad aumenta luego de unos minutos. En las Figuras 2, 3, 4 y 5 se pueden observar los espectros de las distintas especies estudiadas en este capítulo medidos a tiempos de reacción crecientes.

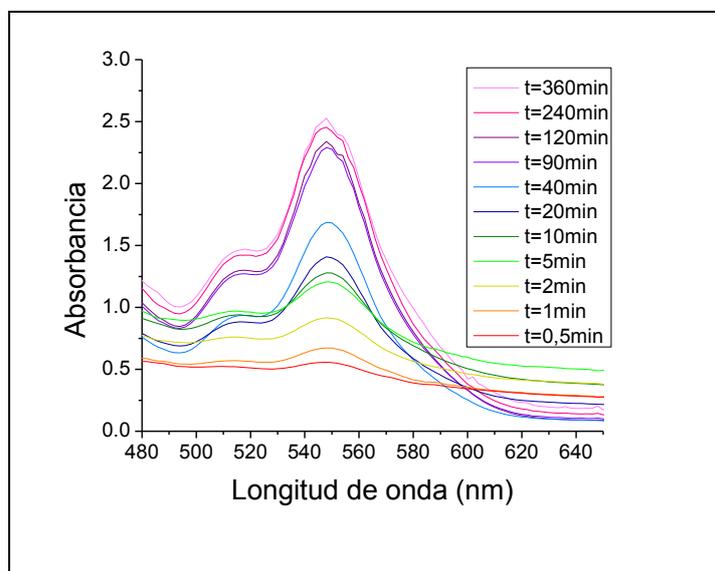


Figura 2. Espectro UV-Visible en solución de ONSCH₂CH₂SNO en HCCl₃ medido a distintos tiempos de reacción

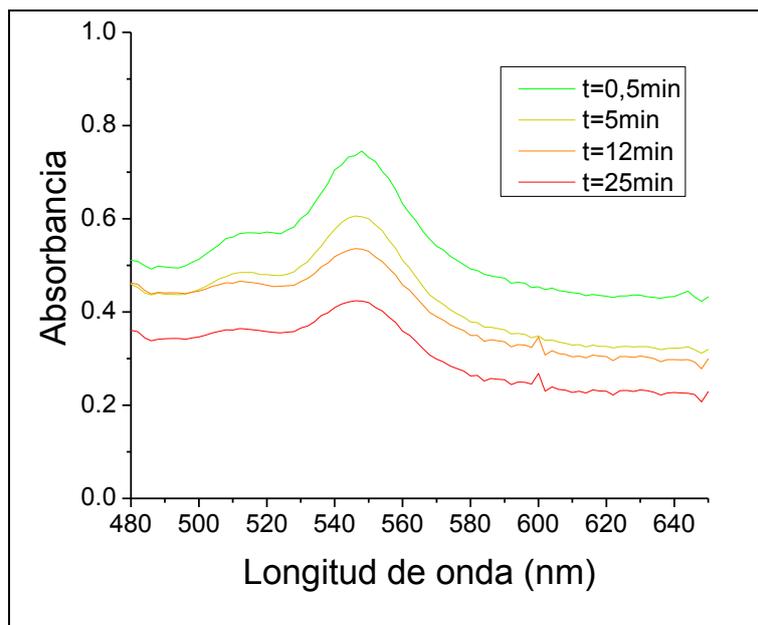


Figura 3. Espectro UV-Visible en solución de $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ en HCCl_3 medido a distintos tiempos de reacción t .

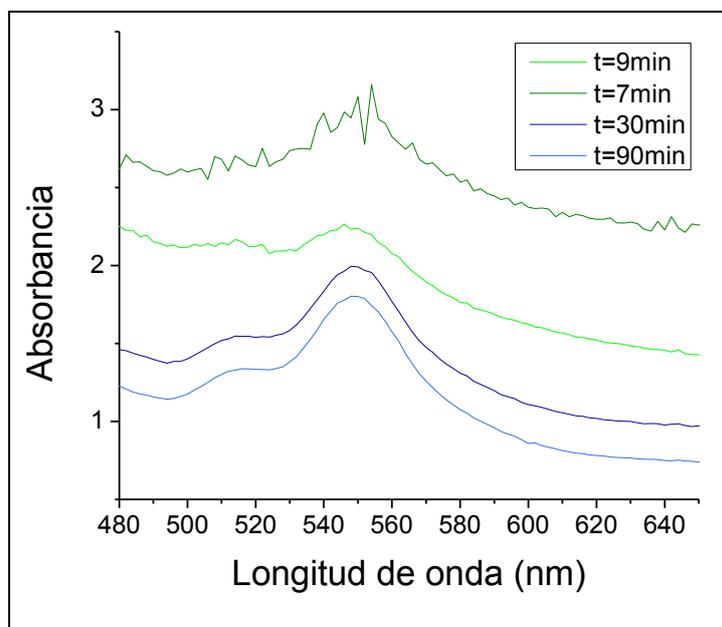


Figura 4. Espectros UV-Visible en solución de $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ en HCCl_3 medidos a distintos tiempo de reacción.

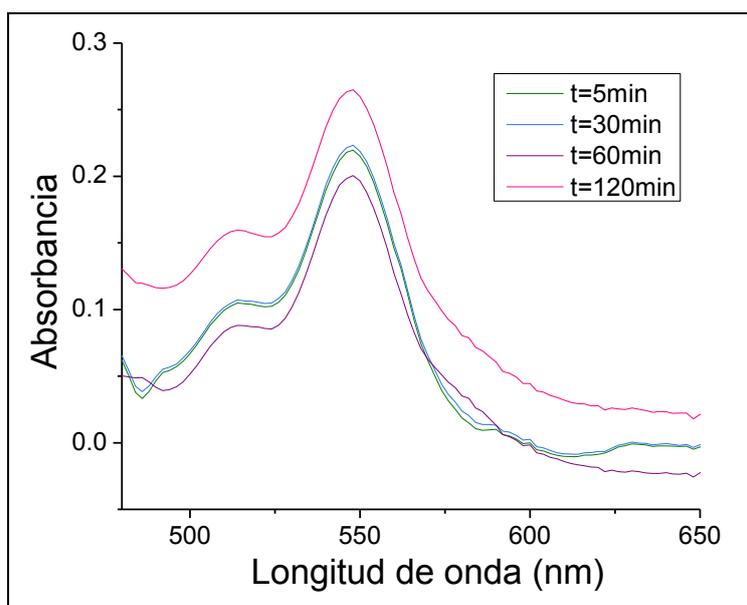


Figura 5. Espectro UV-Visible en solución de ONSCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂SNO en HCCl₃ medido a distintos tiempos de reacción t.

En todos los casos el espectro UV-Vis de los bis S-tionitritos sintetizados muestra la banda de absorción característica entre 500-550 nm. Se observa claramente el desdoblamiento de la banda mencionada asignado en la literatura a los conformeros *anti* (a mayor longitud de onda, alrededor de 550 nm) y *syn* (a menor longitud de onda, alrededor de 515 nm).^{1,2} En todos los casos estudiados la banda centrada a 550 nm mostró una mayor intensidad, tal como se ha reportado para los derivados nitrosotioles primarios en los que la forma más estable es la *syn* en torno al enlace S-N. A partir de la evolución de los espectros con el paso del tiempo se observa que, pese a la inestabilidad inherente de estos compuestos, las vidas medias de soluciones de concentración 0,1 M superan la escala de las horas.

7.5 Propiedades vibracionales

Se midieron los espectros infrarrojos en fase líquida de los compuestos obtenidos. Para ello se colocó una gota de la fase orgánica sobre una pastilla de KBr y se evaporó el solvente (HCCl_3) utilizando un flujo de N_2 manteniendo en todo momento una atmósfera inerte. Los espectros infrarrojos se midieron en la zona entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} y se muestran en las Figuras 6, 7, 8, y 9. En las Tablas 2, 3, 5, y 7 se listan los números de ondas experimentales y teóricos (calculados a un nivel B3P86/6-311+G(2df) para la forma más estable de la molécula libre) con la respectiva asignación de los modos de vibración de cada molécula realizada con la ayuda del programa VEDA. Es importante tener en cuenta que los cálculos se realizan para la molécula en fase gaseosa y la medida experimental se realiza en fase líquida, con lo cual pueden esperarse disparidades entre ambos valores. La definición de las coordenadas internas de simetría se detalla en el apartado de anexos.

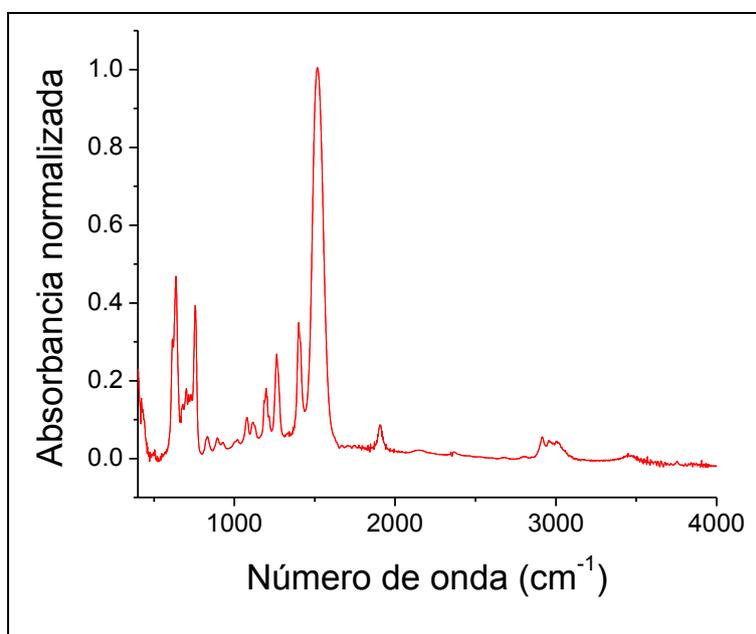


Figura 6 Espectro infrarrojo de la especie $\text{ONSch}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ medido en fase líquida

c

Tabla 2. Números de onda en cm^{-1} experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de la especie $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$.

$\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ líquido ^a	$\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ <i>syn-syn</i> ^b	Asignación
3006 (vw)	3125 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (88) + $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (12)
2956 (vw)	3107 (0)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (86) + $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (14)
2914 (vw)	3050 (7)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (88) + $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (12)
	3041 (0)	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (86) + $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (14)
1906 (vw)		$\nu(\text{N=O})$ + $\nu(\text{S-N})$
	1649 (<1)	$\nu_{\text{s}}(\text{N=O})$ (94)
1517 (vs)	1647 (830)	$\nu_{\text{as}}(\text{N=O})$ (95)
	1432 (0)	T(HCSN) (54) + $\delta_{\text{s}}(\text{HCH})$ (42)
1402 (m)	1432 (24)	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})$ (77) + $\eta(\text{HCSN})$ (21)
	1313 (0)	$\eta(\text{HCSN})$ (42) + $\delta_{\text{as}}(\text{HCS})$ (39) + $\eta(\text{CCSN})$ (10)
	1296 (0)	$\delta_{\text{as}}(\text{HCH})$ (47) + $\eta(\text{HCSN})$ (32)
1263 (m)	1227 (22)	T(HCSN) (74) + $\delta_{\text{as}}(\text{HCH})$ (20)
1115 (vw)	1147 (10)	$\delta_{\text{s}}(\text{HCS})$ (84) + $\eta(\text{HCSN})$ (12)
1078 (vw)	1041 (0)	$\nu(\text{C-C})$ (90)
833 (vw)	929 (0)	$\delta_{\text{as}}(\text{HCS})$ (50) + $\eta(\text{HCSN})$ (19) + $\eta(\text{CCSN})$ (15)
	757 (0)	$\nu(\text{C-S})$ (64) + $\delta(\text{CCS})$ (15)
757 (m)	746 (81)	$\nu(\text{C-S})$ (36) + $\delta(\text{SNO})$ (34) + $\eta(\text{HCSN})$ (16) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (10)
731 (w)		
717 (w)		
701 (w)	714 (31)	$\nu(\text{C-S})$ (56) + $\eta(\text{HCSN})$ (28)
	673 (0)	$\delta(\text{SNO})$ (77)
637 (m)	639 (70)	T(HCSN) (39) + $\delta(\text{SNO})$ (38)
616 (m)		
422 (m)	398 (206)	$\nu_{\text{as}}(\text{S-N})$ (89)
	398 (<1)	$\nu_{\text{s}}(\text{S-N})$ (90)
	335 (0)	T(CSNO) (34) + $\delta(\text{CCS})$ (31) + $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$ (18)
	333 (1)	T(CSNO) (76) + $\delta(\text{SCC})$ (20)
	275 (12)	$\delta(\text{CSN})$ (71) + $\delta(\text{SNO})$ (14)
	265 (0)	$\eta(\text{CSNO})$ (52) + $\delta(\text{CCS})$ (25) + $\tau(\text{HCSN})$ (10)
	212 (0)	$\delta(\text{CSN})$ (56) + $\tau(\text{HCSN})$ (10) + $\nu(\text{C-S})$ (10)
	166 (3)	$\delta_{\text{as}}(\text{SCC})$ (77) + $\eta(\text{CSNO})$ (21)
	48 (2)	T(SCCS) (86) + $\delta_{\text{as}}(\text{CSN})$ (13)
	33 (0)	T(CC+SN) (66) + $\delta(\text{CSN})$ (15) + $\eta(\text{HCSN})$ (11)
	20 (2)	$\eta(\text{NSCC})$ (95)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Entre paréntesis se indica el valor intensidad de la banda obtenido con el programa VEDA (valores sin normalizar).

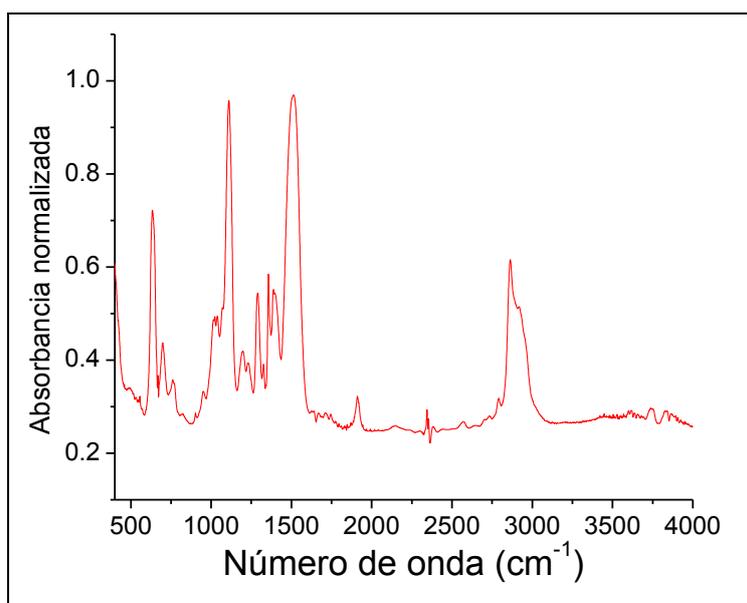


Figura 7. Espectro infrarrojo de la especie $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ en fase líquida

Tabla 3. Números de onda en cm^{-1} experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de la especie $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$.

$(\text{ONSCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ líquido ^a	$(\text{ONSCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ <i>syn-anti</i> ^b	Asignación
	3114 (2)	s4 (76) + s8 (24)
2921 (m)	3105 (98)	s2 (87) + s1 (12)
2863 (s)	3049 (106)	s8 (76) + s4 (23)
2790 (vw)	3027 (18)	s1 (81) + s2 (12)
	3006 (18)	s7 (77) + s6 (10)
	2998 (38)	s3 (80)
	2967 (103)	s6 (84)
1916 (w)		
	2960(16)	s5 (84) + s7 (10)
1513 (vs)	1672 (624)	s9 (95)
1513 (vs)	1660 (380)	s10 (94)
	1515 (8)	S25 (75) + s36 (10)
1499 (vs)	1496 (8)	s23 (90)
	1441 (8)	s25 (14) + s36 (28) + s38 (24)
1403 (m)	1435 (10)	S22 (61) + s36 (11)
1389 (m)	1429 (16)	s19 (65) + s37 (13)+ s40 (11)
1357 (m)	1382 (50)	s41 (74)
1323	1321 (29)	s42 (37) + s22 (37) + s20 (13)
1291 (m)	1310 (17)	s40 (32) + s19 (17) +s24 (12)
	1267 (3)	S21 (56) + s14 (10)
	1246 (8)	s20 (50)
1237 (w)	1242 (11)	S26 (53) + s40 (10)

7: Bis S-nitrosotioles ONS-R-SNO

1195 (w)	1218 (66)	S24 (46) + s13 (25)
1112 (vs)	1183 (166)	s13 (54) + s24 (12) + s11 (10)
	1097 (8)	s12 (66)
1041 (w)	1046 (29)	s21 (20) + s39 (17) + s14 (13)
1021 (w)	1045 (7)	s11 (21) + s26 (12) + s38 (11)
	998 (<1)	s39 (39) + s14 (15) + s12 (10)
955 (vw)	974 (3)	s11 (38) + s38 (11) + s36 (10)
905 (vw)	869 (17)	s43 (16) + s30 (15) + s24 (12)
	793 (8)	s14 (23) + s37 (19) + s43 (10)
768 (w)	720 (39)	s15 (38) + s28 (23) + s16 (11)
	714 (21)	s16 (40) + s27 (19) + s15 (10)
698 (m)	659 (114)	s27 (37) + s16 (31) + s18 (15)
634 (w)	646 (43)	s28 (43) + s15 (34)
	503 (4)	s29 (49) + s14 (16) + s33 (11)
	482 (11)	s30 (59)
	409 (56)	s18 (67) + s27 (12)
403 (m)	396 (93)	s17 (85)
	312 (7)	s45 (26) + s33 (19)
	296 (5)	s45 (22) + s32 (14)
	275 (8)	s34 (39)
	247 (2)	s32 (39) + s45 (29)
	217 (2)	s44 (50) + s33 (13) + s34 (13)
	213 (4)	s35 (41) + s44 (25)
	153 (8)	s47 (62)
	136 (<1)	s31 (43) + s34 (10)
	96 (<1)	s46 (51) + s33 (15)
	44 (<1)	s51 (65)
	37 (<1)	s49 (69)
	27 (<1)	s48 (77)
	22 (<1)	s50 (75) + s31 (10)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Entre paréntesis se indica el valor intensidad de la banda obtenido con el programa VEDA (valores sin normalizar).

Tabla 4. Coordenadas no-redundantes de simetría S_i usadas en los cálculos de campos de fuerzas de ONSCH₂CH₂OCH₂CH₂SNO

Coordenada de simetría	Coordenada interna ^a	Coordenada de simetría	Coordenada interna
s1	r1	s27	α_{12}
s2	r2	s28	α_{13}
s3	r3-r4	s29	$\alpha_{14} + \alpha_{16} + \alpha_{17} - \alpha_{15}$
s4	r5	s30	$\alpha_{17} - \alpha_{16} - \alpha_{18}$
s5	r3+r4-r7	s31	$\alpha_{17} + \alpha_{16}$
s6	r3+r4+r7	s32	$\alpha_{16} + \alpha_{14}$
s7	r8	s33	$\alpha_{18} - \alpha_{16}$
s8	r6	s34	α_{19}
s9	r10	s35	α_{20}
s10	r9	s36	$\tau_1 + \tau_2$
s11	r11-r12	s37	τ_3
s12	r17-r9-r10	s38	$\tau_4 + \tau_5$
s13	r17 - r18	s39	$\tau_1 - \tau_5 + \tau_7 - \tau_6$
s14	r11 + r12 + r17 + r18	s40	$\tau_1 + \tau_6$
s15	r13	s41	$\tau_4 - \tau_1 + \tau_2 - \tau_5$
s16	r14	s42	$\tau_7 + \tau_5$
s17	r15	s43	τ_8
s18	r16	s44	τ_9
s19	α_1	s45	τ_{10}
s20	$\alpha_3 - \alpha_2$	s46	$\tau_{11} - \tau_{12} - \tau_{13}$
s21	$\alpha_5 - \alpha_4 - \alpha_2 - \alpha_3$	s47	$\tau_{14} + \tau_{13} - \tau_{12}$
s22	α_6	s48	$\tau_{14} + \tau_{12} - \tau_{15}$
s23	$\alpha_7 - \alpha_8$	s49	$\tau_{11} - \tau_{16}$
s24	$\alpha_9 + \alpha_5 + \alpha_3 - \alpha_{11}$	s50	$\tau_{11} + \tau_{12} + \tau_{13} + \tau_{16}$
s25	$\alpha_7 + \alpha_8$	s51	$\tau_{14} + \tau_{15}$
s26	$\alpha_{10} + \alpha_{11}$		

^aEn todos los casos esta debidamente normalizada, por ejemplo $2^{-1/2} (r_3-r_4)$, $\frac{1}{2} (r_{11} + r_{12}) + r_{17} + r_{18}$, etc.

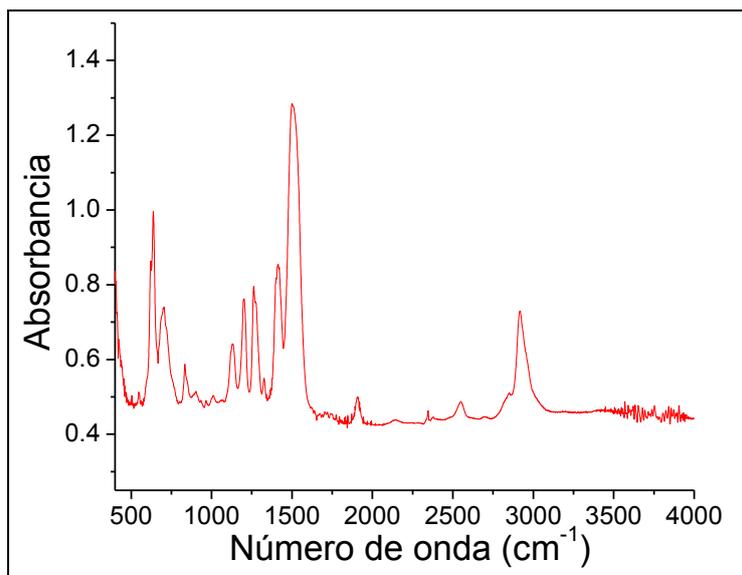


Figura 8. Espectro infrarrojo de la especie $\text{ONSch}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ en fase líquida

Tabla 5. Números de onda en cm^{-1} experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de la especie $\text{ONSch}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$.

$(\text{ONSch}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ líquido ^a	$(\text{ONSch}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ <i>syn-syn</i> ^b	Asignación
	3116 (2)	s3 (82)
	3114 (3)	s6 (83)
	3098 (<1)	s7 (89)
	3096 (2)	s2 (83) + s4 (12)
	3055 (11)	s1 (85) + s8 (11)
2918 (m)	3053 (12)	s8 (84) + s1 (11)
2848 (vw)	3030 (3)	s4 (84)
2546 (vw)	3018 (7)	s5 (83)
1906 (vw)		
1507 (vs)	1651 (405)	s9 (91)
1507 (vs)	1645 (440)	s10 (91)
	1480 (1)	s23 (75)
	1451 (11)	s20 (79)
	1439 (12)	s22 (60) + s40 (12)
1411 (m)	1427 (14)	s26 (65) + s42 (27)
1387 (m)	1316 (5)	s43 (48) + s36 (11) + s19 10
1327 (vw)	1307 (46)	s26 (16) + s42 (15) + s19 (12) + s22 (10)
	1302 (3)	s38 (34) + s21 (26)
1277 (m)	1294 (23)	s40 (37)
1262 (m)	1225 (18)	s39 (71)
1200 (m)	1211 (<1)	s42 (30) + s19 (30) + s11 (10) + s36 (10)
	1145 (3)	s25 (63)

7: Bis S-nitrosotioles ONS-R-SNO

1130 (w)	1128 (7)	s24 (83)
1097 (vw)	1055 (3)	s12 (78)
	1022 (<1)	s11 (69)
833 (w)	950 (1)	s21 (60) + s38 (11)
	917 (11)	s36 (27) + s19 (24)
	841 (25)	s37 (19) + s13 (14)
	781 (3)	s14 (54) + s35 (12)
702	752 (36)	s41 (48) + s27(20) + s15 (10)
	731 (4)	s15 (74) + s41 (12)
637 (s)	699 (36)	s28 (39) + s16 (30)
	691 (9)	s13 (57) + s37 (19)
	660 (51)	s27 (57) + s41 (15)
622 (w)	628 (34)	s16 (45) + s28 (27)
	422 (7)	s30 (44) + s37 (16) + s45 (11)
403 (m)	403 (82)	s17 (70) + s18 (11)
	399 (114)	s18 (77) + s17 (12)
	347 (2)	s44 (44) + s31 (33)
	310 (11)	s33 (38) + s45 (33)
	298 (6)	s34 (57)
	265 (2)	s45 (25) + s33 (15) + s30 (12) + s44 (12)
	241 (3)	s31 (45) + s44 (29)
	230 (3)	s35 (49) + s45 (14) + s14 (12)
	172 (1)	s29 (66)
	121 (1)	s32 (65)
	95 (<1)	s46 (66) + s38 (10)
	60 (2)	s48 (54) + s32 (15)
	42 (<1)	s49 (65) + s33 (11)
	35 (<1)	s47 (77)
	19 (<1)	s51 (84)
	13 (<1)	s50 (79)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m =mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Entre paréntesis se indica el valor intensidad de la banda obtenido con el programa VEDA (valores sin normalizar).

Tabla 6. Coordenadas no-redundantes de simetría S_i usadas en los cálculos de campos de fuerzas de ONSCH₂CH₂SCH₂CH₂SNO

Coordenada de simetría	Coordenada interna ^a	Coordenada de simetría	Coordenada interna
s1	r3 + r4	s27	α_9
s2	r2 + r3 - r1 - r4	s28	α_{10}
s3	r1 + r3 + r5 + r8 - r2 - r4 - r6 - r7	s29	$\alpha_{15} - \alpha_{14} - \alpha_{13} - \alpha_{12} - \alpha_{11}$
s4	r1 + r2	s30	$\alpha_{11} - \alpha_{13} - \alpha_{16}$
s5	r7	s31	$\alpha_{14} - \alpha_{16}$
s6	r1 + r3 + r6 + r7 - r2 - r5 - r4 - r8	s32	$\alpha_{15} - \alpha_{14} - \alpha_{16}$
s7	r5 - r6 + r7 - r8	s33	$\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{15} + \alpha_{17}$
s8	r5 + r6	s34	$\alpha_{15} - \alpha_{17} - \alpha_{12} + \alpha_{16}$
s9	r9	s35	$\alpha_{17} + \alpha_{16} + \alpha_{15}$
s10	r10	s36	$\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5$
s11	r12	s37	$\tau_3 - \tau_1$
s12	r11	s38	τ_4
s13	r14 - r15	s39	$\tau_7 - \tau_6 + \tau_2 - \tau_4$
s14	r13 + r16	s40	$\tau_2 + \tau_8 + \tau_6 - \tau_7 - \tau_1 - \tau_4$
s15	r13 - r16	s41	$\tau_6 + \tau_2 + \tau_7 + \tau_4$
s16	r15	s42	$\tau_5 - \tau_3$
s17	r17	s43	$\tau_8 + \tau_5 + \tau_7$
s18	r18	s44	τ_9
s19	$\alpha_1 - \alpha_2$	s45	τ_{10}
s20	α_3	s46	$\tau_{11} - \tau_{12}$
s21	$\alpha_4 - \alpha_5$	s47	$\tau_{12} + \tau_{11} + \tau_{13}$
s22	α_6	s48	$\tau_{14} - \tau_{13} - \tau_{12}$
s23	α_7	s49	$\tau_{14} - \tau_{15}$
s24	$\alpha_5 + \alpha_4$	s50	$\tau_{16} - \tau_{12} + \tau_{13} - \tau_{15}$
s25	$\alpha_2 - \alpha_1$	s51	$\tau_{14} + \tau_{15} + \tau_{16} - \tau_{13}$
s26	α_8		

^aValores debidamente normalizados, por ejemplo $8^{-1/2} (r_1 + r_3 + r_5 + r_8 - r_2 - r_4 - r_6 - r_7)$

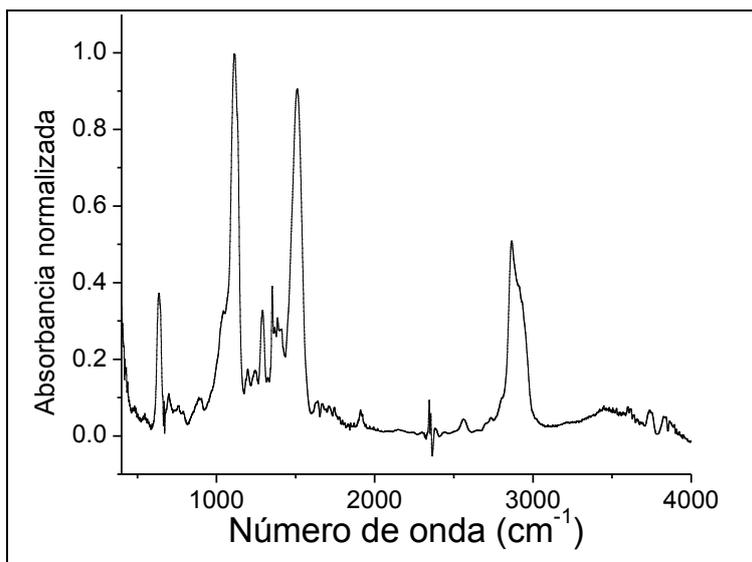


Figura 9. Espectro infrarrojo de la especie $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ medido en fase líquida,

Tabla 7. Números de onda en cm^{-1} experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de la especie $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$

$(\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{O}$ líquido ^a	$(\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{O}$ <i>syn-syn</i> ^b	Asignación
	3110 (1)	$\nu(\text{C-H})$
	3099 (4)	$\nu(\text{C-H})$
2914 (m)	3081 (27)	$\nu(\text{C-H})$
	3073 (19)	$\nu(\text{C-H})$
	3057 (15)	$\nu(\text{C-H})$
	3042 (7)	$\nu(\text{C-H})$
2869 (s)	3023 (63)	$\nu(\text{C-H})$
	3001 (25)	$\nu(\text{C-H})$
	2998 (3)	$\nu(\text{C-H})$
	2997 (24)	$\nu(\text{C-H})$
2566 (vw)	2994 (42)	$\nu(\text{C-H})$
	2974 (36)	$\nu(\text{C-H})$
1912 (vw)		$\nu(\text{N=O}) + \nu(\text{S-N})$
1512 (vs)	1653 (418)	$\nu(\text{N=O})$
	1647 (490)	$\nu(\text{N=O})$
	1514 (3)	$\delta(\text{HCH})$
	1492 (4)	$\delta(\text{HCH})$
	1474 (10)	$\delta(\text{HCH})$
	1472 (5)	$\delta(\text{HCH})$
	1441 (11)	$\delta(\text{HCH})$ (50) + t(HCSN) (15) + t(HCSN) (13)
	1427 (13)	$\delta(\text{HCH})$
1408 (w)	1421 (21)	$\tau(\text{HCOC})$
	1414 (4)	$\tau(\text{HCOC})$
	1399 (15)	$\tau(\text{HCOC})$
1389 (w)	1386 (44)	$\tau(\text{HCOC})$
1368 (w)	1344 (33)	$\delta(\text{HCO})$ (33) + $\delta(\text{HCO})$ (13) + t(HCOC) (11)

7: Bis S-nitrosotioles ONS-R-SNO

1353 (m)	1321 (10)	$\delta(\text{HCO})$
	1306 (6)	$\delta(\text{HCO}) (35) + t(\text{HCOC}) (20) + t(\text{HCSN}) (14)$
1292 (m)	1276 (21)	$t(\text{HCSN}) (16) + \delta(\text{HCS}) (15) + \delta(\text{HCH}) (14) + \delta(\text{HCO}) (13)$
1250 (w)	1271 (19)	$\delta(\text{HCO})$
	1247 (7)	$t(\text{HCSN}) (21) + \delta(\text{HCH}) (17) + \delta(\text{HCS}) (16) + t(\text{HCSN}) (14) + \delta(\text{HCO}) (11)$
	1223 (13)	$\delta(\text{HCS}) (26) + t(\text{HCSN}) (25) + t(\text{HCSN}) (12) + \nu(\text{C-O}) (10)$
	1217 (<1)	$\delta(\text{HCO}) (40) + t(\text{HCSN}) (19) + t(\text{HCOC}) (11)$
1200	1184 (171)	$\nu(\text{C-O})$
1117 (vs)	1164 (242)	$\nu(\text{C-O})$
	1132 (37)	$t(\text{HCOC}) (12) + \nu(\text{C-H}) (11)$
	1080 (24)	$\nu(\text{C-O})$
1046 (m)	1063 (29)	$\nu(\text{C-O}) (18) + \nu(\text{C-C}) (16) + \nu(\text{C-O}) (14) + \nu(\text{C-C}) (14)$
	1046 (11)	$\nu(\text{C-C}) (18) + t(\text{CCOC}) (10) + \delta(\text{HCS}) (10)$
	1020 (10)	$\delta(\text{HCS}) (51) + t(\text{HCOC}) (15)$
897 (w)	1018 (29)	$\nu(\text{C-O}) (37) + \nu(\text{C-C}) (12) + \nu(\text{C-C}) (10)$
	966 (2)	$\nu(\text{C-C}) (29) + t(\text{HCOC}) (14) + t(\text{HCSN}) (10)$
	918 (5)	$\nu(\text{C-O}) (18) + t(\text{HCOC}) (15) + \nu(\text{C-O}) (10)$
	868 (12)	$\nu(\text{C-C}) (20) + \nu(\text{C-O}) (10)$
	818 (8)	$\nu(\text{C-O}) (16) + \nu(\text{C-O}) (15) + t(\text{HCSN}) (14)$
	772 (11)	$u(\text{S-C}) (53) + \delta(\text{SNO}) (10) + t(\text{HCSN}) (10)$
	758 (12)	$t(\text{HCSN}) (26) + \nu(\text{S-C}) (19)$
703 (w)	715 (41)	$\delta(\text{SNO}) (40) + u(\text{S-C}) (38)$
640 (m)	667 (59)	$\delta(\text{SNO})$
	641 (52)	$\nu(\text{S-C}) (41) + \delta(\text{SNO}) (40)$
	545 (9)	$\delta(\text{COC}) (24) + \delta(\text{OCC}) (17) + \delta(\text{OCC}) (12)$
	462 (5)	$\delta(\text{CCO}) (25) + \delta(\text{COC}) (13) + \delta(\text{SCC}) (11)$
	417 (1)	$\delta(\text{COC}) (32) + \delta(\text{SCC}) (12)$
	405 (85)	$\nu(\text{S-N})$
	402 (123)	$\nu(\text{S-N})$
	376 (10)	$\delta(\text{CCO}) (13) + \delta(\text{COC}) (11)$
	345 (11)	$t(\text{CSNO}) (22) + \delta(\text{SCC}) (14) + \delta(\text{CCO}) (12)$
	313 (1)	$t(\text{CSNO}) (33) + s42 (11)$
	300 (7)	$t(\text{CSNO}) (27) + \delta(\text{COC}) (16) + s44 (12)$
	271 (1)	$t(\text{CSNO}) (29) + t(\text{CSNO}) (13) + \delta(\text{OCC}) (12) + \delta(\text{NSC}) (10)$
	252 (9)	$\delta(\text{NSC})$
	226 (6)	$\delta(\text{SCC}) (24) + \delta(\text{NSC}) (22) + t(\text{CSNO}) (21) + \delta(\text{COC}) (13)$
	214 (<1)	$\delta(\text{NSC}) (36) + \delta(\text{SCC}) (13) + \delta(\text{CCO}) (10)$
	150 (2)	$\delta(\text{SCC}) (27) + \delta(\text{CCO}) (17) + \delta(\text{OCC}) (13)$
	119 (4)	$t(\text{OCCO}) (28) + t(\text{SCCO}) (24) + t(\text{CCOC}) (17)$
	103 (1)	$t(\text{SCCO}) (15) + t(\text{CCOC}) (15) + t(\text{OCCO}) (15)$
	75 (<1)	$t(\text{CCOC}) (26) + t(\text{COCC}) (24) + t(\text{CCOC}) (10)$
	70 (<1)	$\tau(\text{SCCO})$
	45 (1)	$t(\text{NSCC}) (15) + t(\text{OCCO}) (15) + t(\text{CCOC}) (14)$
	31 (<1)	$\delta(\text{HCH}) (29) + t(\text{NSCC}) (16) + t(\text{COCC}) (13) +$

		t(CCOC) (10) + t(SCCO) (10)
	25 (<1)	t(NSCC) (53) + t(SCCO) (20)
	11 (<1)	t(CCOC) (25) + t(CCOC) (22) + t(SCCO) (16) + t(OCCO) (13) + t(COCC) (13)
	10 (<1)	t(NSCC) (46) + t(CCOC) (28)

^a Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^b Entre paréntesis se indica el valor intensidad de la banda obtenido con el programa VEDA (valores sin normalizar).

En las Figuras 6, 7, 8 y 9 se muestran los espectros infrarrojos medidos en fase líquida. Las similitudes estructurales de los compuestos estudiados en el presente capítulo se ven reflejadas en los espectros infrarrojos y permiten analizar los resultados de manera conjunta. En todos los casos se observa en la región comprendida entre 1600 y 1450 cm^{-1} la presencia de una banda ancha que se asigna con toda confianza al modo vibracional de estiramiento antisimétrico de los dos enlaces dobles N=O, característico para las especies en estudio. Los máximos se registran a 1517 cm^{-1} para ONSCH₂CH₂SNO, y 1509 cm^{-1} para las otras tres especies. En la región cercana a valores de 1400 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a las deformaciones de los grupos -CH₂- las cuales presentan una intensidad media. Los modos normales de estiramiento $\nu(\text{C-S})$ tienen asociada una banda entre 770 y 700 cm^{-1} dependiendo del bis-S-nitrosotiol en estudio. Dos señales de intensidades medias aparecen en la zona 620-700 cm^{-1} y se asignan a movimientos conjuntos de deformación de los grupos -SNO y estiramiento C-S.

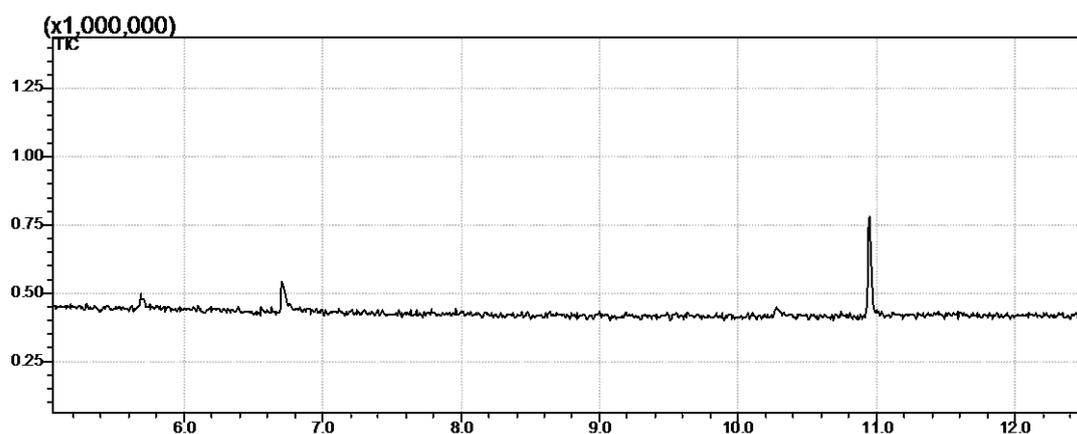
Una cuestión que resulta conveniente aclarar es la razón por la cual en las tablas se lista una banda en la zona de 400 cm^{-1} , siendo que es claro en los espectros que dicha señal no se llega a visualizar de forma completa debido a que está por debajo del rango de medida (4000 - 400 cm^{-1}). Según Phillippe y colaboradores³, los espectros infrarrojos en fase gaseosa de S-nitrosotioles alquílicos presentan una banda de muy baja intensidad centrada en 1916 cm^{-1} , asignada a un sobretono correspondiente a la

combinación $\nu(\text{N=O}) + \delta(\text{SNO})$. Es pertinente mencionar que a diferencia de los autores recién mencionado quienes asignaban la señal registrada alrededor de 400 cm^{-1} a la deformación del grupo $-\text{SNO}$, en el presente trabajo la misma se asigna al estiramiento S-N. En el presente caso, los espectros de líquidos también muestran una absorción centrada a 1908 cm^{-1} correspondiente a un modo sobretono. A partir de este valor y de la asignación propuesta para el estiramiento $\nu(\text{N=O})$, puede estimarse un valor de frecuencia para el estiramiento S-N cercano a 390 cm^{-1} en buen acuerdo con los resultados teóricos.

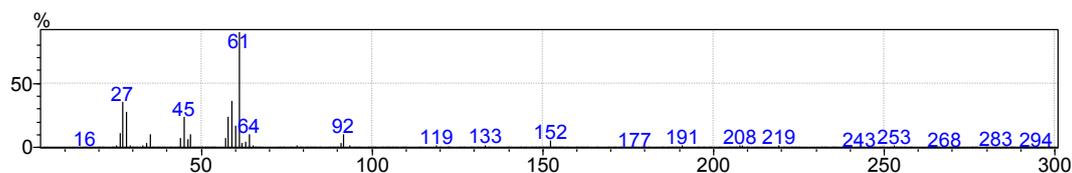
7.6 Caracterización de los productos de reacción

Luego de algunos minutos de haber tenido lugar la reacción de síntesis, se toma una alícuota de la fase orgánica, se realiza la dilución pertinente y se mide utilizando un equipo de cromatografía de gases con detección de masas (CG-MS). Este procedimiento se realiza para las muestras de $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ (Figura 10), $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ (Figura 12) y $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ (Figura 14)

a)



b)



c)

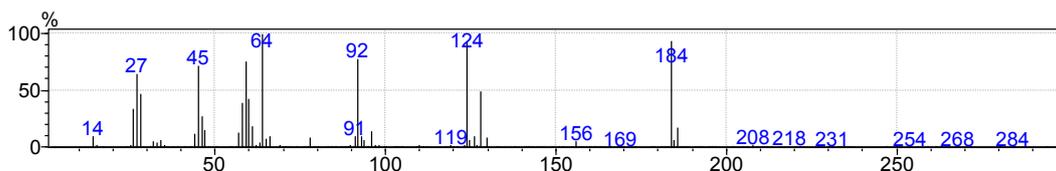


Figura 10. Cromatograma de la fase orgánica obtenido luego de varias horas de reacción (Figura a.). Espectro de masas del producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=6,7$ minutos (Figura b.). Espectro de masas del producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=10,9$ minutos (Figura c.)

En la Figura 10 se muestra el cromatograma obtenido para la fase orgánica de la mezcla $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ en HCCl_3 en contacto con HNO_2 . El cromatograma muestra tres señales a tiempos de retención $t_R=5,7$; $6,7$ y $10,9$ minutos, pero sólo las dos últimas presentan abundancias relativas significativas (22 y 70% respectivamente). Los correspondientes patrones de fragmentación se muestran en las partes b y c de la Figura 15. En la Figura 11 se muestran los compuestos asociados a los dos picos cromatográficos principales. El pico que aparece a tiempo de retención $t_R=6,7$ minutos correspondería al bis-S-nitrosotiol caracterizado por la presencia del ión molecular $M^+=152$, y la ruptura $M^+ - 60$ ($m/z=92$) típico de la pérdida de los dos grupos NO . En el último espectro de masas correspondiente al pico cromatográfico de tiempo de retención $t_R=10,9$ minutos, se observan los fragmentos con $m/z=64$ (asignado al ion disulfuro SS^+), $m/z=78$ (SSCH_2^+), $m/z=92$ ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^+$), $m/z=124$ ($\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{S}^+$), $m/z=156$ ($\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{SS}^+$). El ion molecular pareciera ser aquel con $m/z=184$ lo cual sugiere que se trata del compuesto mostrado en la Figura b)

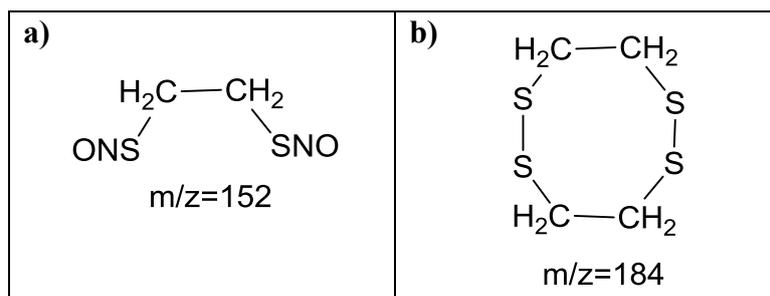
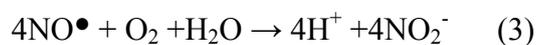


Figura 11. Especies asignadas a los picos cromatográficos del cromatograma de la Figura 10. (Figura a.). Compuesto asociado al pico con $t_R=6,7$. (Figura b.). Compuesto asociado al pico con $t_R= 10,9$

Los mecanismos de la ciclación son análogos a los reportados previamente y citados^{4,5} en capítulos anteriores al exponer sobre la descomposición de S-nitrosotioles donde se tienen lugar las siguientes etapas



En el presente caso, se plantea la formación de los radicales dobles $\bullet SRS^\bullet$ y su recombinación para dar lugar a la formación de dos enlaces disulfuros RSSR generando una especie cíclica mientras que el óxido nítrico se oxida a nitrito según la ecuación (3).

a)

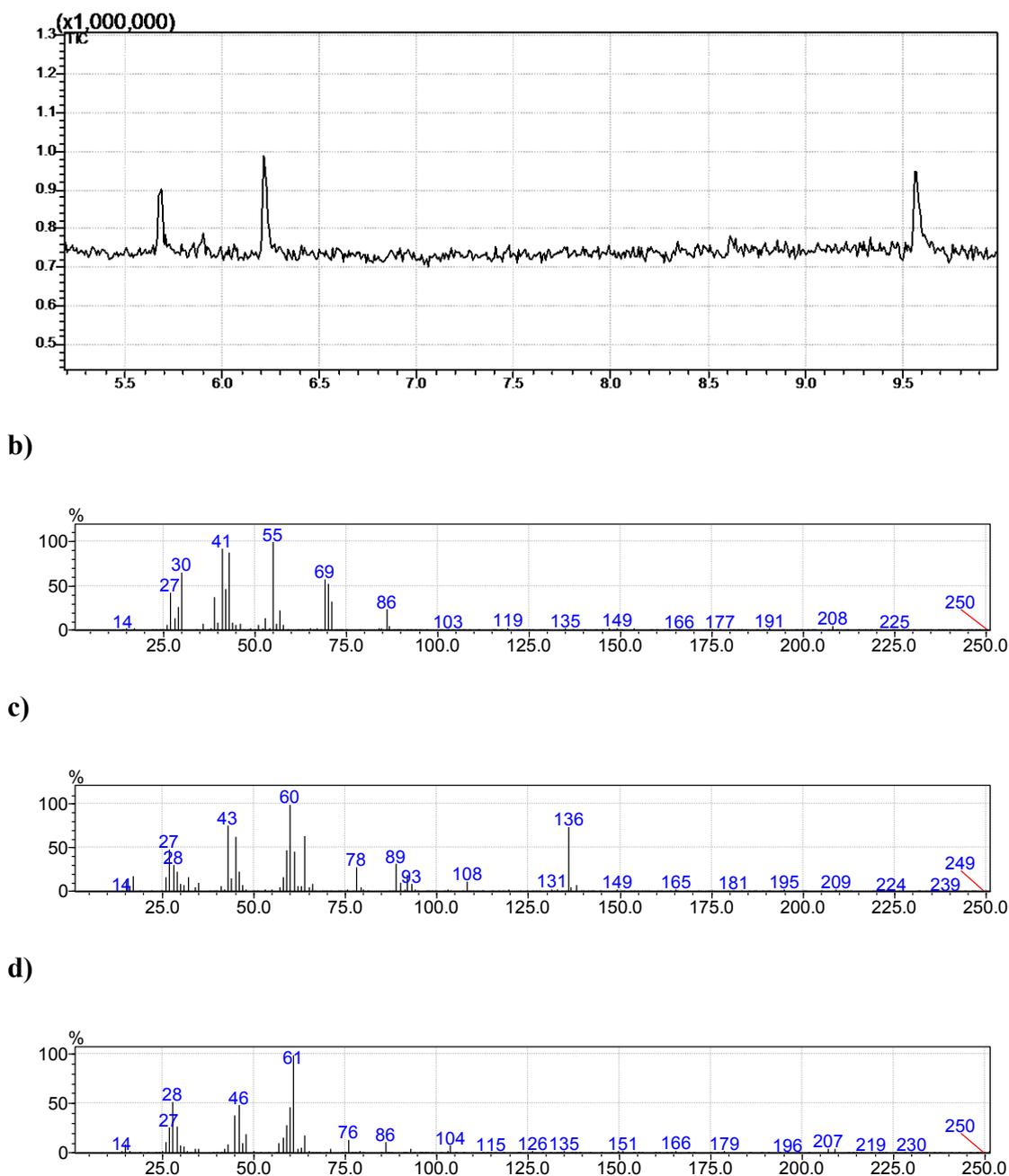


Figura 12. Cromatograma de la fase orgánica obtenido luego de varias horas de reacción (Figura a.). Espectro de masas asociado al pico que aparece a un tiempo de retención ($t_R=5,7$ minutos). (Figura b.) Espectro de masas del producto de descomposición mayoritario que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=6,2$ minutos (Figura c.). Espectro de masas del producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=9,6$ minutos (Figura d.)

En la Figura 12 a) se muestra el cromatograma obtenido para la fase orgánica de la mezcla $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ en HCCl_3 en contacto con HNO_2 . El cromatograma muestra tres señales a tiempos de retención $t_R=5,7$; $6,2$ y $9,6$ minutos y los espectros de

masas asociados se muestran en las partes b, c y d de la Figura 13. Los picos cromatográficos muestran abundancias relativas del 23, 40 y 37 % respectivamente y los espectros de masas correspondientes se muestran en las Figuras 12 b) c) y d). No fue posible determinar el compuesto asociado al pico de menor tiempo de retención. En la Figura 13 se muestran los compuestos asociados a los otros dos picos cromatográficos. Para el pico correspondiente al mayor tiempo de retención se detecta la presencia de iones que sugiere la formación de compuestos poliméricos. El ion con valor de $m/z=104$ corresponde al fragmento monomérico $-\text{[SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{]-}$ que puede formar compuestos de mayor peso molecular. Esta hipótesis es acorde a lo observado experimentalmente varias horas después de haber medido el espectro CG-MS. La muestra inicialmente líquida y de color rosada además de ir tonándose incolora adquiere una consistencia pastosa.

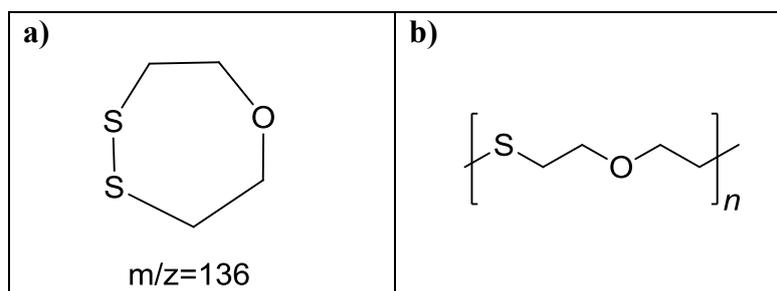
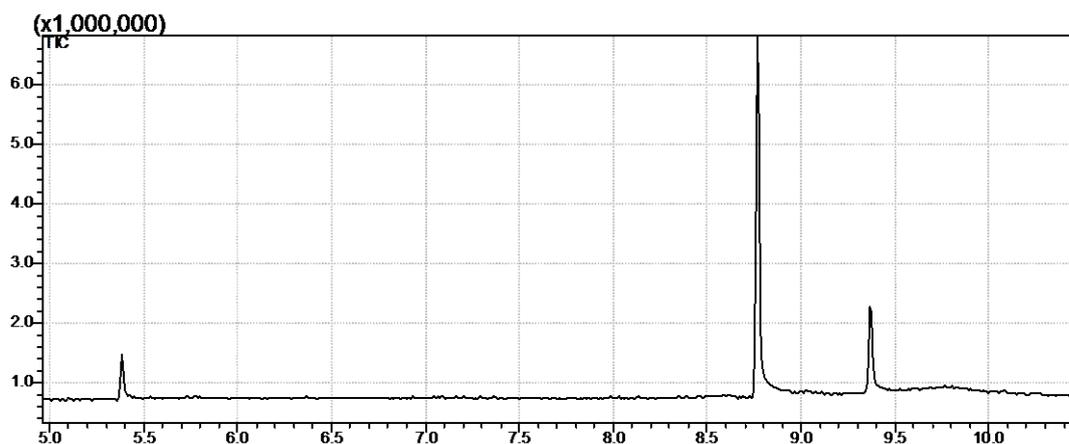
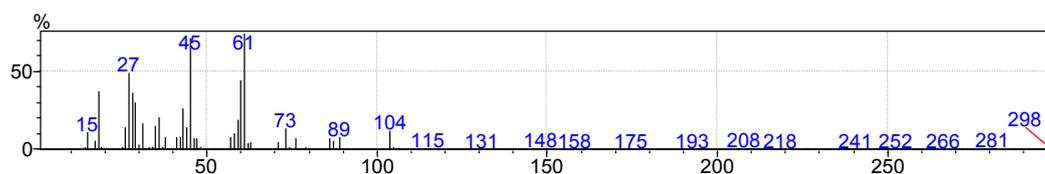


Figura 13. Especies asignadas a los picos cromatográficos del cromatograma de la Figura 12 a). (Figura a.). Compuesto asociado al pico con $t_R=6,2$. (Figura b.). Compuesto asociado al pico con $t_R=9,6$.

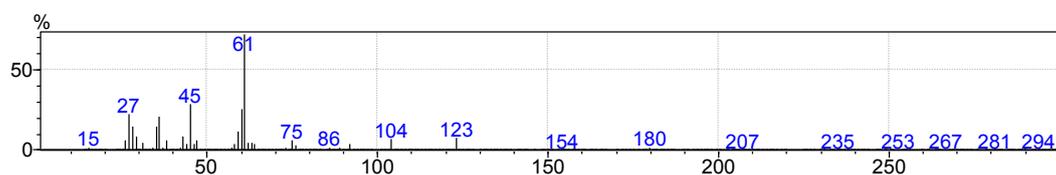
a)



b)



c)



d)

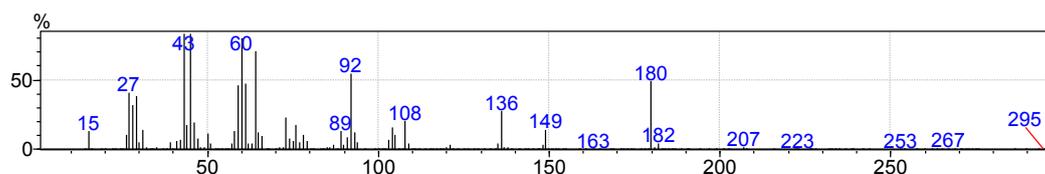


Figura 14. Cromatograma de la fase orgánica obtenido luego de varias horas (Figura a.). Espectro de masas asociado al pico que aparece a un tiempo de retención $t_R=5,4$ minutos. (Figura b.) Espectro de masas del producto de descomposición mayoritario que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=8,8$ minutos (Figura c.). Espectro de masas del producto de descomposición que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención $t_R=9,4$ minutos (Figura d.)

En el cromatograma mostrado en la Figura 14 a) se observan, en analogía con los casos anteriores, tres señales a tiempos de retención $t_R= 5,4$; 8,8 y 9,4 minutos cuyas

abundancias relativas son 7, 75 y 18 % respectivamente y los correspondientes patrones de fragmentación se muestran en las partes b, c y d de la misma Figura. Esta medida fue realizada luego de varias horas para la fase orgánica de la mezcla HSCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂SH en HCCl₃ en contacto con ácido nitroso. Para los dos picos correspondientes a los tiempos de retención más bajos se asignan los ciclos mostrados en la parte izquierda y central de la Figura 15. El mecanismo por el cual se generan los ciclos de la parte izquierda y central de la Figura 15 no es el planteado anteriormente ya que en este caso sería un proceso intramolecular. En el caso del pico que aparece a un tiempo de retención de 9,4 minutos, en coincidencia con el comportamiento de los bis-S-nitrosotioles explicado recientemente, no es posible observar el fragmento correspondiente al ion molecular, pero el ión con m/z=180 aparece con una alta relación carga masa. Esto sugiere que se trata de una unidad monomérica que se repite originando, además del dímero, el trímero o tetrámero correspondientes que debido a sus altos pesos moleculares no pueden ser detectados mediante esta técnica. Esta hipótesis es acorde a lo observado experimentalmente varias horas después de haber medido el espectro CG-MS. La muestra inicialmente líquida y de color rosada además de ir tonándose incolora adquiere una consistencia pastosa, típica de sustancias de mayores pesos moleculares.

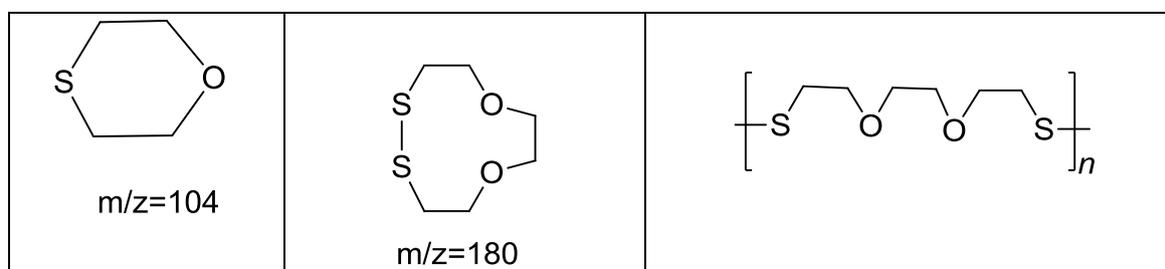


Figura 15. Especies asignadas a los picos cromatográficos del cromatograma de la Figura 14 a). (Figura a.). Compuesto asociado al pico con $t_R=5,4$. (Figura b.). Compuesto asociado al pico con $t_R=8,8$. (Figura c.) Compuesto asociado al pico con $t_R=9,4$.

7.7 Conclusiones

En el presente capítulo se sintetizaron y estudiaron distintos compuestos de la familia de los bis-S-nitrosotioles. Este tipo de sustancias no contaba con ningún estudio previo. Si bien experimentalmente es evidente la inestabilidad de estos compuestos al manipularlos en solución es posible estudiar sus propiedades espectroscópicas. Se estudiaron cinco compuestos: $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$, $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$ utilizando las técnicas de espectroscopia infrarroja, espectroscopía electrónica UV-Vis, y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Estos estudios fueron complementados con cálculos teóricos.

En los espectros vibracionales obtenidos para cada compuesto es posible evidenciar y asignar bandas características de S-Nitrosotioles y de esta manera se pueden generalizar y sistematizar los resultados.

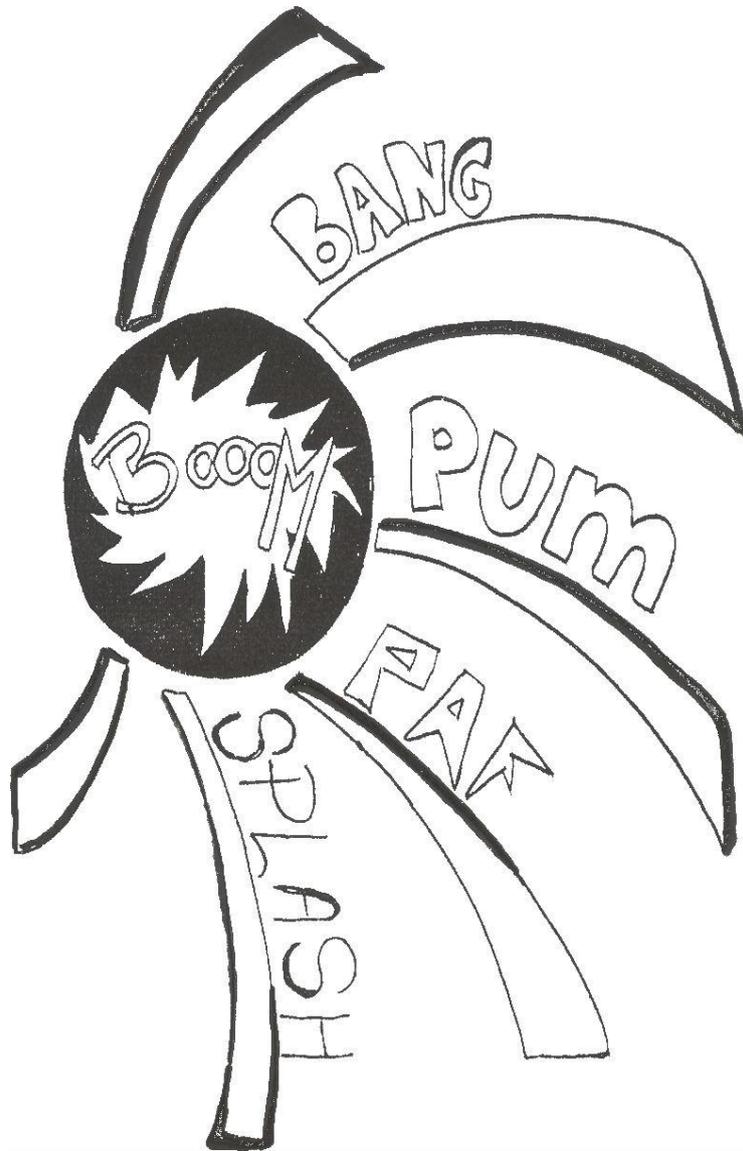
Los espectros UV-Visibles medidos muestran entre 500 y 600 nm una banda ancha y desdoblada con máximos centrados a 515 y 550 nm. Este resultado es esperable en base a lo reportado para moléculas del tipo S-nitrosotioles y está en completa concordancia con lo expuesto en capítulos anteriores.

Con el transcurso del tiempo las muestras de los bis-S-nitrosotioles en fase orgánica van perdiendo la coloración rosada característica y van adquiriendo una consistencia cada vez más pastosa típica de especies poliméricas. En este sentido, los resultados de las medidas de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas evidencian la formación de compuestos cíclicos, los cuales son los primeros en eluir de la columna cromatográfica, y estructuras de alto peso molecular para las cuales en los respectivos espectros de masas no se llegan a ver los picos correspondientes al ión molecular.

7.8 Referencias

- (1) Oae, S.; Kim, Y. H.; Fukushima, D.; Shinhama, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1978**, 913.
- (2) Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Powell, S. C.; Mannion, J. D.; Lo, K. Y.; Stamler, J. S.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5889.
- (3) Philippe, R. J.; Moore, H. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 1004.
- (4) Oae, S.; Shinhama, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1983**, *15*, 165.
- (5) Williams, D. L. H. *Cem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 171.

8. Técnicas experimentales asociadas a la radiación sincrotrón y las líneas de luz



“He preferido un golpe así, de vez en cuando porque la inmunidad me carcome los huesos” (S. Rodriguez)

8.1 Introducción

En el presente capítulo describiremos brevemente las técnicas utilizadas para los estudios electrónicos de algunas de las especies involucradas en esta Tesis Doctoral. Los estudios electrónicos de las regiones de valencia y capas internas fueron realizados combinando las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica y aquellas derivadas de la utilización de la radiación sincrotrón. Se describirán así mismo los fundamentos fisicoquímicos de los estudios realizados.

El espectro fotoelectrónico (Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, Beijing, Prof. Dr. Maofa Ge) para el ter-Butil S-nitrosotiol fue obtenido con un equipo de doble cámara UPS-II construido especialmente para detectar especies con una resolución de aproximadamente 30 meV, determinada a partir de medidas de $\text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_{3/2})^{1-7}$. Las energías de ionización verticales fueron calibradas agregando a la muestra una pequeña cantidad de Ar o yodometano.

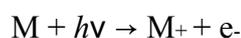
8.2 Ionización y excitación electrónica

Los fenómenos de ionización o excitación electrónicos en átomos o moléculas pueden ser producidos tanto mediante el uso de partículas (especialmente electrones, pero también átomos excitados) como de radiación electromagnética (fotones de cierta energía). No obstante, existe una diferencia muy importante entre los fenómenos inducidos por el bombardeo de un blanco con fotones o con partículas. Esta diferencia consiste en el hecho de que un fotón debe ser aniquilado en el evento, mientras que una partícula, por ejemplo un electrón, mantiene su identidad luego de la excitación o la ionización del blanco. Así, en un proceso típico, el llamado electrón primario, con energía E_P , choca con el blanco y es dispersado con energía E_S , la diferencia de energía $E_P - E_S$ se imparte al blanco causando la excitación o ionización del mismo. En cambio,

en el caso de impacto fotónico toda la energía del fotón es transferida al blanco molecular (excepto en el caso especial del fenómeno de dispersión Compton). Así, tanto los fenómenos de excitación o de ionización causados por radiación electromagnética son procesos “resonantes”, que solo pueden ocurrir cuando la energía del fotón, $h\nu$, es coincidente con la diferencia de energía entre los estados de energía final e inicial de la especie que actúa como blanco de la radiación.

8.3 Espectroscopía Fotoelectrónica

El efecto fotoeléctrico sienta los principios para que la espectroscopía fotoelectrónica (PES, Photoelectron Spectroscopy) pueda utilizarse para obtener información de los potenciales de ionización de los electrones en un orbital. El efecto fotoeléctrico establece que si un fotón que incide sobre un átomo o una molécula tiene suficiente energía, puede ionizar a la especie en cuestión:



En 1905 Einstein propuso una formulación matemática conocida como Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico en la que se describe la relación entre la energía del fotón incidente, $h\nu$, la energía de ionización I de la especie blanco y la energía cinética K del fotoelectrón eyectado

$$K = h\nu - I, h\nu \geq I$$

Como se desprende de la ecuación anterior la energía cinética del fotoelectrón no dependerá de la intensidad de la radiación fotónica incidente. La energía cinética calculada no será un valor exacto puesto que se realizan dos aproximaciones: la primera es despreciar la energía cinética del ión formado, y la segunda aproximación es para el casos de que se formen moléculas cargadas se desprecia la posibilidad de que se formen

en estados vibracional o rotacionalmente excitados. Si bien la primera de estas hipótesis no tiene, usualmente, consecuencias apreciables debido al principio de conservación del momento, la segunda puede ser importante y la expresión de la energía cinética debe considerar la posibilidad de una energía vibracional y/o rotacional no nula para el ión formado. Entonces, para el estudio de moléculas mediante espectroscopia fotoelectrónica, la Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico es:

$$K_n = h\nu - I_n - E_{\text{vib}} - E_{\text{rot}}$$

Donde n representa al racimo n ésimo de electrones y E_{vib} y E_{rot} son respectivamente los valores de energía vibracional y rotacional de los estados vibracionales y rotacionales del ión formado en el proceso de ionización.

El teorema de Koopmans⁸, establece que la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital molecular dado es aproximadamente igual –en valor absoluto- a la energía orbital de Hartree-Fock del orbital molecular. De dicho enunciado se desprende que en términos experimentales, el parámetro que se relaciona de manera más cercana a la energía de un orbital es el potencial de ionización de un electrón ocupando dicho orbital. El espectro fotoelectrónico proporciona entonces una determinación directa de las energías de los orbitales moleculares y contribuye al conocimiento de la estructura electrónica molecular.

La espectroscopia fotoelectrónica consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una molécula por la incidencia de un haz de fotones monocromático. La radiación ionizante obtenida de una lámpara de Helio, con una energía de 21,2 eV, se hace incidir sobre una muestra y puede ser suficiente para la ionización de varios electrones. El efecto neto de dicha irradiación es la formación de “racimos” de electrones, cada uno de ellos consistentes en una cierta cantidad de electrones de igual energía provenientes de un mismo orbital de diferentes moléculas de

la muestra. Las energías cinéticas de los electrones emitidos se miden a partir de la deflexión en un campo eléctrico o magnético. Una vez que llegan al analizador, los electrones recorren diferentes caminos dependiendo de la velocidad con que entraron y el valor del campo deflector. Este campo se varía progresivamente de manera que todos los racimos de electrones hacen foco en una rendija de salida. Los electrones que pasan la rendija de salida chocan contra un detector dando origen a una señal. De esta manera, un espectro fotoelectrónico consiste en una gráfica que da cuenta del número de electrones que se registran para diferentes valores de campo aplicado en el analizador, o diferentes valores de energía cinética de los electrones. Los analizadores de energía comúnmente utilizados en un espectrofotómetro son del tipo de deflexión electrostática o magnética.

La cantidad de electrones presentes en cada uno de los racimos dependerá de la probabilidad de ionización (sección eficaz de ionización), una propiedad intrínseca del orbital en estudio. La probabilidad que ocurra un proceso que involucre a dos fotones actuando en una misma molécula es despreciablemente baja, al menos en las condiciones de trabajo de los espectrofotómetros comúnmente utilizados.

Mediante la espectroscopia fotoelectrónica es posible medir la intensidad y la energía cinética de los diferentes racimos de electrones formados en el proceso de ionización.

De manera similar a lo referido en los párrafos anteriores, la absorción de radiación con energías fotónicas mayores produce la ionización de electrones internos o de carozo atómico, dando lugar a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS “X-ray Photoelectron Spectroscopy”) aproximadamente en el rango de 200 a 2000 eV². Para esta región de energías, se encuentra que una molécula absorbe radiación en zonas muy específicas del espectro, correspondientes a los bordes de absorción característicos

de los átomos que componen la molécula. Estas transiciones corresponden a excitaciones de electrones de capas internas, donde los orbitales pueden representarse como pertenecientes al tipo orbitales atómicos. Sin embargo, en cada región de ionización de electrones internos se encuentran manifestaciones de una gran cantidad de fenómenos “moleculares”. De esta manera, a través de la excitación de electrones internos pueden estudiarse las características de la estructura electrónica de la molécula.

8.4 Destino de la especie excitada

A pesar de las similitudes existentes entre los procesos primarios de ionización involucrando electrones internos y de valencia, existen diferencias importantes respecto al destino final del ión formado en dicho proceso.

De manera general, los procesos de desexcitación más comunes son los siguientes:

Fluorescencia de rayos-X: La radiación incidente ioniza un electrón interno o de carozo de la especie (nivel K). Un electrón externo (inicialmente en un nivel X) puede llenar el hueco generado por el fotoelectrón. La diferencia de energía entre los niveles exterior e interior $E_X - E_K$ es emitida como radiación de fluorescencia, con fotones de energía correspondientes a dicha diferencia energética. El proceso se ilustra en la Figura 1.

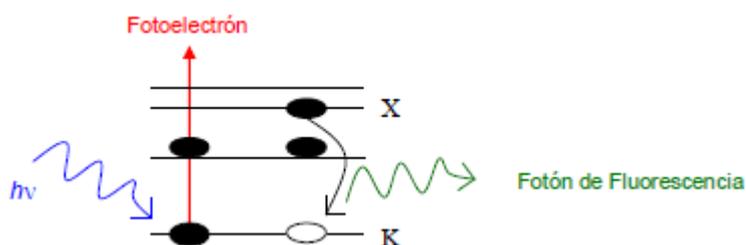


Figura 1. Esquema de la relajación electrónica mediante el mecanismo de Fluorescencia de Rayos X

Emisión de Electrones Auger

Mediante este mecanismo, el hueco producido inicialmente es llenado por un electrón externo, inicialmente en un nivel X, como en el caso anterior, mientras que segundo electrón de energía igual o menor al anterior (electrón en un nivel X o V) es eyectado de la especie blanco con una cierta energía cinética. Este electrón se denomina “electrón Auger” y en una primera aproximación, consistente en despreciar efectos de relajación electrónica en las especies cargadas, su energía cinética, K_{Auger} , estará dada por:

$$K_{\text{Auger}} = E_K - E_X - E_V$$

Como se observa de la ecuación anterior, la energía del electrón Auger será independiente de la energía del fotón incidente. Otra característica importante es que el estado final de la especie que actúa como blanco corresponderá a un ión doblemente cargado. A diferencia de la ionización directa, en la cual el estado final de la especie diana es debido a un efecto directo de la radiación incidente, el proceso Auger se denomina proceso secundario. El 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, como se detalla en la Figura 2.

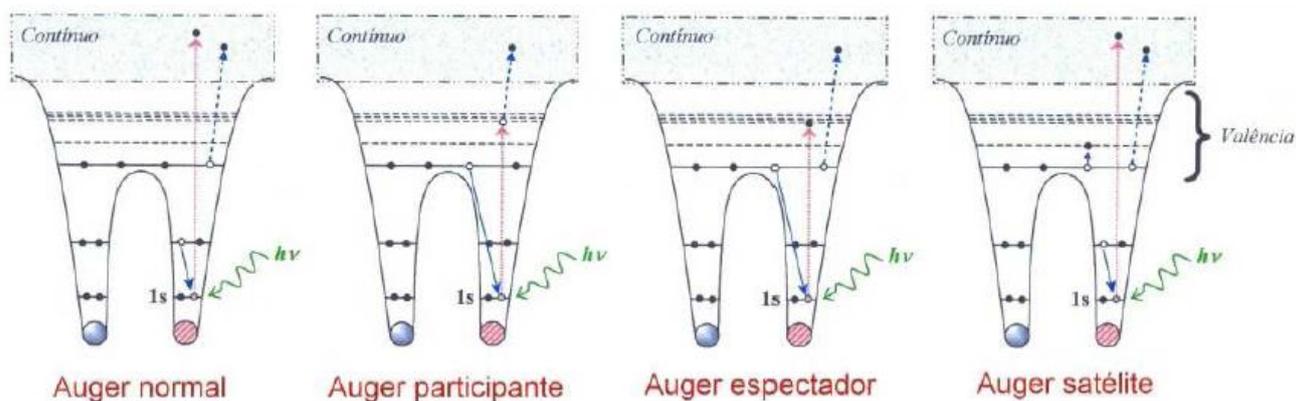


Figura 2. Esquemas de la relajación electrónica mediante procesos del tipo Auger a partir de excitaciones de electrones del carozo atómico.

Autoionización

En este proceso, el fotón incidente causa la excitación de un electrón desde el carozo atómico hacia un nivel desocupado para formar una especie excitada electrónicamente. Si esta energía de excitación excede la energía necesaria para la ionización de cualquier otro electrón, la molécula puede sufrir un rearrreglo electrónico para formar un ion mediante la expulsión de un electrón. Este electrón eyectado se conoce como electrón de autoionización. El estado final del proceso es una especie iónica simplemente cargada. El proceso se origina a partir de un fenómeno resonante, esto es, la energía del fotón incidente debe ser igual a la diferencia de energía existente entre la especie en su estado excitado y el estado electrónico fundamental. Se observa comúnmente este proceso en experiencias en las que la energía fotónica se varía de forma continua apareciendo como respuesta picos bien definidos superpuestos a las bandas de ionización. En la Figura 3 se muestra un esquema del proceso de autoionización.

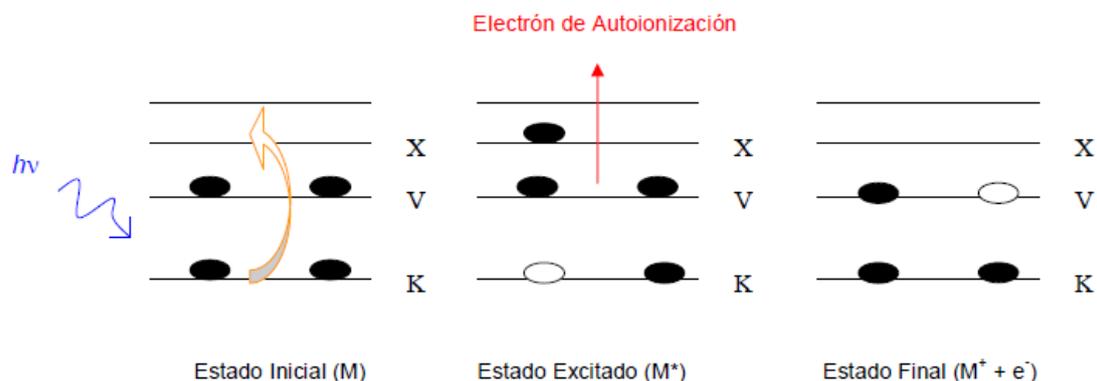


Figura 3. Esquema de la relajación electrónica mediante el mecanismo de autoionización.

8.5 Fotofragmentación

El término fotofragmentación hace referencia al *conjunto de procesos que dan como resultado la eyección de una o varias partículas (que pueden ser de diferente naturaleza: iones, electrones o fragmentos neutros), luego que un sistema originariamente en su estado fundamental absorbe un fotón de una dada longitud de onda*⁹. Debe notarse que de acuerdo con esta definición, la fotofragmentación no tiene particularmente en cuenta el estado intermediario a partir del cual se fragmenta la especie excitada, interesándose solamente en los procesos que dan lugar a la formación de las partículas provenientes del sistema originario. De una manera esquemática, para el estudio de los procesos de fotoionización y fotofragmentación se puede dividir la región espectral “electrónica” en 3 dominios: (i) Dominio de baja energía (1-10 eV): corresponde a la zona de energías por debajo del primer potencial de ionización, donde los procesos dominantes corresponden a excitaciones de los electrones de valencia. (ii) Rango de energía intermedia (10-50 eV): los electrones de valencia son excitados hacia orbitales desocupados, orbitales Rydberg y también se producen excitaciones que conducen a estados correspondientes al continuo de energía. (iii) Dominio de alta

energía (50-1000 eV): además de los anteriores fenómenos es posible la excitación de electrones de carozo.

8.6 Radiación Sincrotrón

La radiación sincrotrón, definida como la radiación tangencial a la órbita del movimiento circular realizado por cargas eléctricas moviéndose a velocidades relativistas (del orden de 300000 Km/s), fue hallada por los físicos F. Elder, A. Gurewitsch, R. Langmuir y H. Pollock^{10,11}. Para producir una radiación sincrotrón de alta intensidad y amplio espectro de energías es necesario que las partículas cargadas que se encuentran girando en orbitas circulares sean de características relativistas. Siendo la intensidad y el espectro de energía de la radiación dependiente de la masa de la partícula, en la práctica se emplean electrones o positrones que son las partículas cargadas de menor masa posible.

El uso de luz sincrotron como una poderosa herramienta a la hora de estudiar desde sistemas biológicos hasta sistemas atómicos esta justificado por las ventajas que esta fuente ofrece. Entre ellas puede mencionarse

- *Amplio espectro energético:* puede ajustarse continuamente esta radiación en un amplio espectro electromagnético (desde unos pocos eV hasta los rayos X duros de decenas de keV), con intensidades varios órdenes de magnitud por encima de las disponibles actualmente mediante el empleo de fuentes convencionales

La Tabla 1 expone los rangos energéticos cubiertos por la radiación sincrotrón junto con su denominación espectral.

Tabla 1. Rangos energéticos cubiertos por la radiación sincrotrón, y su denominación espectral

Energía fotónica, $h\nu$ (eV)	Longitud de onda fotónica (Å)	Rango espectral
10^{-2} - 1,8	10^6 - 7×10^3	Infrarrojo
1,8 - 3,1	7×10^3 - 4×10^3	Visible
3, 1- 40	4×10^3 - $3,1 \times 10^2$	Ultravioleta*
40 - $1,5 \times 10^3$	$3,1 \times 10^2$ - 8	rayos X livianos*
$1,5 \times 10^3$ - 10^5	8 - 0,1	rayos X duros*

*estos límites no están unívocamente definidos (varían según el autor)

- *Alto Brillo:* La radiación sincrotrón es emitida con un ángulo de divergencia pequeño y con una intensidad alta, con lo cual el haz de luz resultante tiene un alto brillo.
- *Polarización:* es una medida de la alineación del vector del campo eléctrico de la radiación sincrotrón. La radiación emitida en el plano del anillo es linealmente polarizada con el vector campo eléctrico paralelo al plano de la órbita del anillo. Pueden utilizarse onduladores particulares que permiten alterar la polaridad, pudiendo realizar experiencias dependientes de la polarizabilidad.
- *Coherencia:* es una medida de la superposición en fase de los vectores campo eléctrico de la radiación sincrotrón en cualquier instante (coherencia transversal o espacial) y el grado en el cual se propagan (coherencia longitudinal o espacial). El mayor grado de coherencia de obtiene con la utilización de onduladores.²
- *Estructura temporal pulsada:* El haz de electrones que circula dentro del anillo está formado por varios paquetes de electrones separados por una cierta distancia, es

decir, no es continuo. Esta estructura temporal puede ser adaptada a las necesidades experimentales específicas.

- *Fácil sintonía de la energía de los fotones:* la energía fotónica puede ajustarse de manera relativamente sencilla al valor deseado de acuerdo a la experiencia a ser realizada.

8.7 Instrumentación empleada para producir y procesar la radiación sincrotrón

8.7.1. Anillo de almacenamiento

El principal componente de una fuente de radiación sincrotrón es el anillo de almacenamiento o Booster. En dicho dispositivo se mantienen los electrones en vacío circulando en orbitas cerradas a velocidades relativistas por varias horas. El anillo de almacenamiento cuenta con un sistema de inyección que genera los electrones, los acelera y los inyecta en la cámara de vacío, la cual típicamente se encuentra a presiones típicas de 10^{-10} - 10^{-11} Torr. Los electrones circulan en trayectorias cerradas y pierden energía debido a la emisión de radiación sincrotrón con lo cual es necesario contar con un sistema de cavidad de radiofrecuencia que periódicamente restablezca la energía de dichos electrones. Los imanes dipolares o de curvatura “dipole bending magnets” presentes en el anillo de almacenamiento cumplen la función de curvar la trayectoria de los electrones y los fuerzan a circular en una órbita cerrada dentro de la cámara de vacío. Para poder modificar la trayectoria y mantener el haz de electrones colimados se utilizan imanes que corrijan las dispersiones originadas por la repulsión electrostática. El anillo de almacenamiento cuenta también con sistemas de control que modifican el

estado de los componentes del anillo y de bloqueo de la radiación que evita la dispersión de la radiación a las zonas de acceso a los usuarios.

8.7.2. *Línea de luz*

Para procesar la radiación sincrotrón y seleccionar el intervalo de energía adecuada para diferentes aplicaciones, la fuente de luz debe tener instrumentos ópticos que reflejen, focalicen y filtren la radiación. El anillo en el cual giran los electrones está rodeado por una pared de hormigón con varias aberturas por las que sale la luz sincrotrón por un tubo de acero, que se denomina línea de luz. Las líneas de luz transportan la radiación sincrotrón proveniente del anillo hasta las cámaras experimentales y procesan la radiación sincrotrón seleccionando el intervalo espectral deseado. Cada una de estas líneas está especializada en una determinada técnica experimental aplicada a un área de conocimiento. Algunos de los componentes de las líneas de luz de la radiación sincrotrón son monocromadores, espejos, sistema de vacío, sistema experimental, controles y otros componentes diversos tales como filtros y ventanas. Las líneas de luz se encuentran ubicadas tangencialmente al anillo, siguiendo la trayectoria de la radiación emitida por los electrones acelerados. Están conformadas como estaciones experimentales a las cuales llega la radiación proveniente del anillo, para ser utilizada en los diferentes experimentos. Cada línea se especializa en una técnica experimental específica. En la Figura 4 se muestra a modo de ejemplo la ubicación de las líneas de luz alrededor del anillo de almacenamiento del sincrotrón ubicado en el LNLS en la ciudad de Campinas (Diagrama extraído del portal del LNLS)

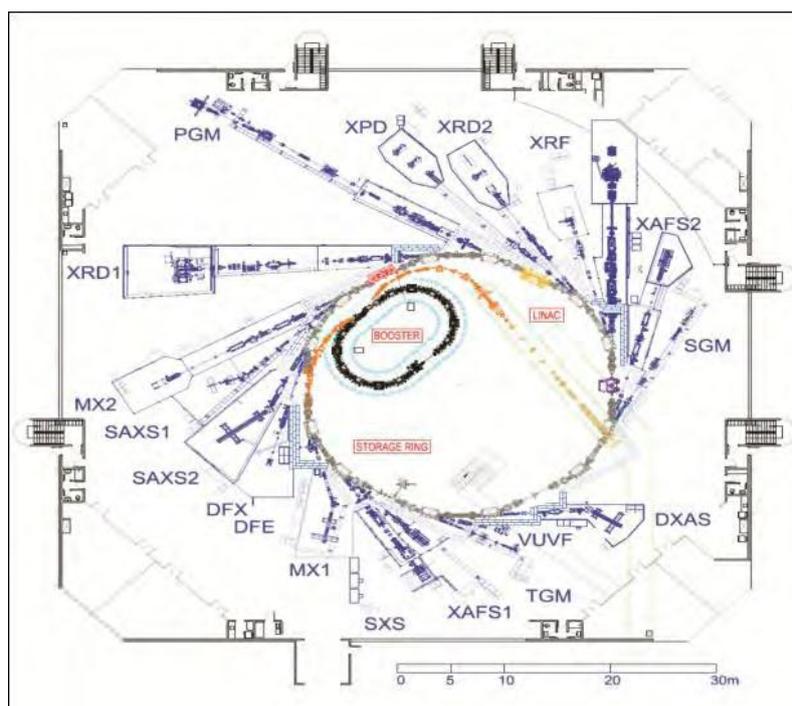


Figura 4. Esquema del anillo de almacenamiento y las líneas de luz disponibles del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil.

8.8 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS)

En el desarrollo de la presente tesis se utilizó radiación sincrotrón proveniente de un anillo de almacenamiento de electrones que funciona en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil. En la Figura 5 se presenta una fotografía del hall central del LNLS en donde se encuentran el anillo de almacenamiento de los electrones y las líneas experimentales donde se llevaron acabo las medidas de la presente Tesis.



Figura 5. Fotografía del hall central del LNLS en donde se puede observar el anillo de almacenamiento y algunas estaciones experimentales.

En el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil, los electrones producidos con una energía de 80 keV mediante un dispositivo conocido por la expresión en inglés “electrostatic gun”, son acelerados en dos etapas hasta llegar a su energía definitiva. La primera etapa de aceleración se realiza mediante un acelerador lineal (LINAC) que lleva a los electrones a una energía de 120 MeV. En la segunda etapa, se utiliza un acelerador circular (“booster”) el cual acepta los electrones a 120 MeV y los acelera hasta 500 MeV antes de inyectar el haz de electrones dentro del anillo de almacenamiento. Este procedimiento es repetido 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, la energía de este es llevada a un valor nominal de 1,37 GeV en aproximadamente 40 segundos. Los electrones son introducidos en el anillo en paquetes con intervalo de 2 ns. Cerca de 150 paquetes son inyectados y generan pulsos de 62 ps.

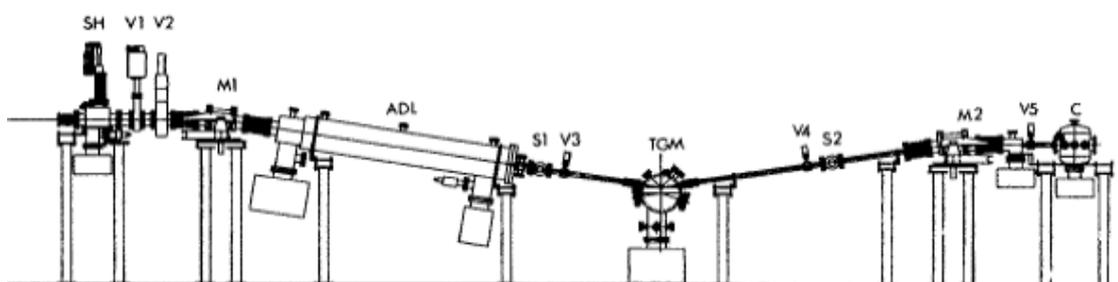
8.9 Línea de luz TGM (Toroidal Grating Monochromator)

Si bien nuestro grupo de trabajo ha utilizado las líneas SXS, SGM y TGM para el estudio en fase gaseosa de diversas especies moleculares¹²⁻¹⁷ en la presente tesis la línea de luz se empleó la línea D05A-TGM (Toroidal Grating Monochromator) por ser la más adecuada. El tipo de monocromador utilizado definirá el rango de energías fotónicas en que puede utilizarse. Así, mediante la disposición de espejos focalizantes, la línea TGM ofrece la posibilidad de trabajar en la zona de energía entre 7 y 310 eV conocida como “ultravioleta de vacío”. Asimismo, el monocromador permite intercambiar distintas rejillas de difracción de diferente espaciado, de manera de obtener una resolución óptima en toda la zona de energías accesible. La estación experimental para gases montada en la estación de trabajo TGM está especialmente diseñada para manipular sustancias volátiles en alto vacío, permitiendo la realización de estudios espectroscópicos. Básicamente consiste en una cámara de acero inoxidable conectada a la línea de luz a través de un capilar de vidrio muy fino. Una bomba turbomolecular de alta capacidad de bombeo (1000 L/s) mantiene a la cámara en alto vacío (10^{-8} mbar). La cámara está montada sobre un sistema rotatorio, lo cual permite que el eje del espectrómetro sea posicionado a diferentes ángulos relativos al vector de polarización de la luz. Algunas especificaciones y características de la línea se dan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros relevantes de la línea TGM disponible en el LNLS

Monocromador	Tres rejillas toroidales
Región de energía	7-35 eV (1000-360 Å) 35-100 eV (360-120 Å) 100-310 eV (120-40 Å)
Resolución espectral	Mejor que 1.1 Å (1000-360 Å) Mejor que 0.3 Å (360-120 Å) Mejor que 0.1 Å (120-40 Å)
Dispersión del haz de luz	Mejor que 30.2 Å/grado
Elementos focalizantes	Dos espejos toroidales
Tamaño del haz en la muestra	(2x0.5) mm ²

En la Figura 6, se muestra un diagrama de la línea TGM donde se pueden observar los principales componentes de la misma: (SH), absorbedor de fotones y trampa de rayos γ ; (V1-V5), válvulas neumáticas entre las que se encuentra la válvula de vacío que aísla al anillo de almacenamiento de la línea de luz y la válvula de rápido cerrado que, en caso de accidentes, evita que el aire entre al anillo de almacenamiento; (M1, M2), espejos focalizadores toroidales; (S1, S2), aberturas de entrada y salida; (ADL), línea de retardo acústico; (TGM), monocromador con tres rejillas de difracción toroidales intercambiables y (C), cámara experimental. El flujo en la muestra es de 10^{13} fotones/s (1,37 GeV @ 100mA).

**Figura 6.** Representación esquemática de la línea de luz TGM, donde se muestran los diferentes componentes de la misma que son descriptos en el texto.

La parte más importante de la cámara es el espectrómetro de multicoincidencia en el cual son medidos espectros de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS) para coincidencias. El mismo se ubica de forma perpendicular al haz de radiación sincrotrón y al flujo de la muestra. Cuando el flujo de la muestra es interceptado por el haz de radiación se produce la ionización de la misma. Los iones y electrones producidos son separados mediante la aplicación de campo eléctrico, dirigiéndolos así en direcciones opuestas, para luego ser detectados por un detector de platos multicanal (*MultiChannel Plate, MCP*).

Durante el evento de fotoionización, el electrón eyectado es detectado y abre una ventana de tiempo del orden de los microsegundos, tiempo en el cual será detectado el ión formado durante ese evento de fotoionización y fotodisociación molecular. La llegada de este ion detiene el proceso de conteo temporal, con lo cual corresponde a una coincidencia doble, del tipo electrón-ión, registrada en el espectro PEPICO. De manera similar, cuando un segundo ion que llega al detector y detiene el conteo temporal, corresponde con una coincidencia triple (del tipo electrón-ión-ión), que es registrada en el espectro PEPIICO. Existe un cierto número de señales falsas que corresponden con la llegada de electrones e iones de diferentes procesos de fotoionización, los cuales son compensados mediante discriminadores electrónicos. Estas técnicas espectroscópicas se describirán con mayor detalle en párrafos siguientes.

Debido al arreglo experimental anteriormente descrito, se pudieron realizar diferentes estudios espectroscópicos ligados a la detección de iones y electrones generados durante la irradiación fotónica dentro de la cámara experimental. A continuación describiremos con más detalle las técnicas Rendimiento Total de Iones (TIY) y de coincidencias dobles PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence) que fueron las que se emplearon en esta tesis.

8.10 Rendimiento Total de Iones (TIY)

En esta técnica de detección se obtiene un espectro mediante el registro de la corriente total de iones que arriban al detector MCP, sin importar su relación masa/carga, a medida que se varía la energía fotónica que incide sobre la muestra gaseosa. Los parámetros experimentales para la medición de estos espectros son el incremento de la energía, ΔE , dentro del intervalo de energías elegido para la medición del espectro y el tiempo de integración de señal η para cada paso. Los valores típicos que se toman inicialmente para mapear un rango de energías son de 0,2 eV y 2 segundos respectivamente. Estas señales deben ser normalizadas debido a pequeñas variaciones en la presión de la muestra y por el decaimiento continuo de la corriente del anillo de almacenamiento de electrones durante la medida.

8.11 Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)

Para un dado evento de fotoionización, los electrones e iones producidos debido a la presencia de un campo eléctrico homogéneo en la región de extracción son acelerados en direcciones opuestas. Los electrones producidos adquieren una gran velocidad y arriban primero al detector (MCP), produciendo una señal de inicio “START”, abriendo así una ventana de tiempo durante la cual será detectado un ión positivo en el otro MCP. La detección de este ión produce una señal de llegada “STOP” deteniendo así el proceso de conteo temporal. La diferencia entre las señales “START” producido por el electrón y “STOP” producido por el ión de cada evento definen los tiempos de vuelo de los iones. Si se grafican estos tiempos de vuelo detectados en función de la intensidad de la corriente de iones que llegan al detector para una dada energía se obtiene un espectro bidimensional que se denomina PEPICO. Para obtener un

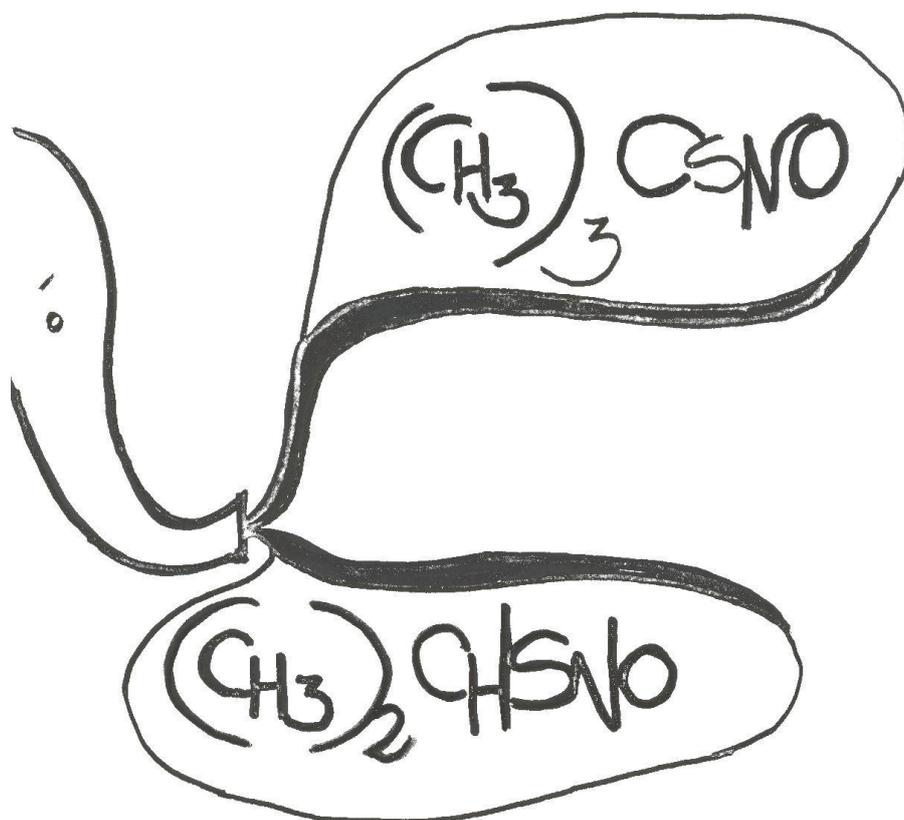
espectro de calidad se requiere de aproximadamente 1 hora de medida, tiempo en el cual se colectan y superponen automáticamente espectros individuales.

Estos espectros permiten obtener las distribuciones de las fotodisociaciones generadas en función de la energía que incide sobre la muestra.

8.12 Referencias

- (1) Zeng; Liu; Sun; Ge; Zhang; Ai; Meng; Zheng; Wang. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4799.
- (2) Zeng, X.; Ge, M.; Sun, Z.; Bian, J.; Wang, D. *J. Mol. Struct.* **2007**, 840, 59.
- (3) Zeng, X.; Yao, L.; Wang, W.; Liu, F.; Sun, Q.; Ge, M.; Sun, Z.; Zhang, J.; Wang, D. *Spectrochim Acta A* **2006**, 64, 949.
- (4) Yao, L.; Zeng, X.; Ge, M.; Wang, W.; Sun, Z.; Du, L.; Wang, D. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 2469.
- (5) Wang, W.; Yao, L.; Zeng, X.; Ge, M.; Sun, Z.; Wang, D.; Ding, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, 234303.
- (6) Wang, W.; Ge, M.; Yao, L.; Zeng, X.; Sun, Z.; Wang, D. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1382.
- (7) Li, Y.; Zeng, X.; Sun, Q.; Li, H.; Ge, M.; Wang, D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 66, 1261.
- (8) Koopmans. *T. Physica* **1934**, 1.
- (9) C H Greene, a.; Zare, R. N. *Annual Review of Physical Chemistry* **1982**, 33, 119.
- (10) Elder; F. R., G., A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. *J. App. Phys.* **1947**, 18, 810.
- (11) Elder; F. R., G., A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. *Phys. Rev.* **1947**, 71, 829.
- (12) Erben, M. F. R., R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2004** 3938.
- (13) Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 875.
- (14) Geronés, M. E., M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, 64.
- (15) Cortés, E. E., M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 564.
- (16) Geronés, M. E., M. F.; Ge, M.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 8049–8055.
- (17) Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Ma, C.; Ge, M.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 5307.

9. Estructura electrónica de t-Butil S-nitrosotiol (CH₃)₃CSNO e isopropil S- nitrosotiol (CH₃)₂CHSNO



Hace millones de años que las flores tienen espinas y hace también millones de años que los corderos, a pesar de las espinas, se comen las flores. Es que no es cosa seria averiguar por qué las flores pierden el tiempo fabricando unas espinas que no les sirven para nada? ("El Principito". A. de Saint-Exupéry)

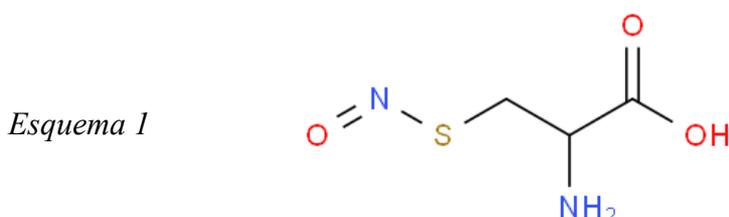
9.1 Introducción

Los compuestos del tipo RSNO han sido estudiados por diferentes autores utilizando técnicas espectroscópicas variadas. La coloración intensa que presenta este tipo de compuestos se corresponde con dos absorciones intensas en el rango 500-600 nm que usualmente se observan en el espectro UV-Visible y las mismas se asignan típicamente a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los conformeros *syn* y *anti*.¹ La fotodisociación en fase gaseosa del derivado $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en el estado S2 (n, π^*) fue estudiada utilizando espectroscopía de fluorescencia inducida por láser (modalidad dos fotones). De la distribución de estados obtenida para el fragmento NO, se desprende la hipótesis de una disociación rápida de la especie vía ruptura del enlace S-N.² Más recientemente, Dick y colaboradores utilizaron la técnica de espectroscopía 3D-REMPI para demostrar que ambos estados electrónicos S1 (π, π^*) y S2 (n, π^*) son puramente repulsivos y que la fotólisis de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ puede ser descrita mediante el mecanismo de fragmentación directa que da como productos óxido nítrico (NO) y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{CS}^\cdot$. Éste último se recombina en una segunda etapa de reacción obteniéndose el disulfuro simétrico CH_3SSCH_3 .³

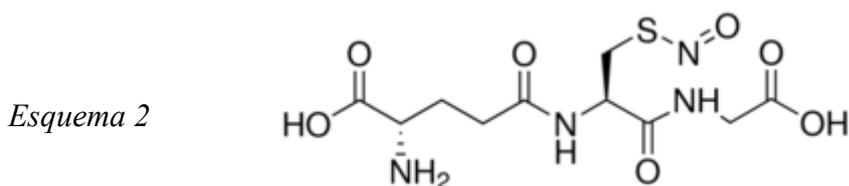
El *S*-nitrosotiol alquílico más sencillo, CH_3SNO , fue observado como un intermediario en la oxidación de CH_3SCH_3 iniciada por el radical OH en presencia de NO, sugiriendo así que tiene lugar la reacción de adición del radical CH_3S con NO.⁴ La fotodisociación en fase gaseosa de CH_3SNO luego de irradiar con luz de una longitud de onda entre $\lambda = 300 - 400$ nm corroboró que los productos formados son CH_3SSCH_3 y NO en cantidades estequiométricas lo cual permitió inferir que la primera etapa del proceso la constituye la ruptura del enlace S-N.⁵

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(CH_3)_3CSNO$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(CH_3)_2CHSNO$

Mediante espectroscopía IRMPD (infra-red multiple photon dissociation) se estudiaron iones de *S*-nitrosocisteína (esquema 1) tanto en su forma protonada como desprotonada que fueron generados mediante técnicas de ionización de electrospray.



El modo vibracional característico asociado al estiramiento $\nu(\text{NO})$ fue observado claramente en la región $1490 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro obtenido para la especie desprotonada, aportando pruebas del proceso de *S*-nitrosación.⁶ Más recientemente, iones del compuesto relacionado *S*-nitrosoglutationa (Esquema 2) fueron generados en fase gaseosa y se determinaron sus propiedades conformacionales a partir de la interpretación de su espectro infrarrojo.⁷



Se realizaron medidas empleando la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X en el umbral de absorción del nivel 2p del átomo de azufre S para dos *S*-nitroso proteínas, *S*-nitroso-*N*-acetilpenicilamina (SNAP) y *N*-(*N*-L- γ -glutamyl-*S*-nitroso-L-cisteinil)-glicina (GSNO), en fase sólida.⁸ La estructura electrónica de los derivados RSNO fue determinada analizando las características de XAS preumbral, especialmente el carácter de los orbitales desocupados 3p del S. Los espectros medidos se muestran en

la Figura 1. Para la especie GSNO la transición principal desde el orbital 1s del S hacia los orbitales vacantes $\pi^*(SNO)$, $\sigma^*(N-S)$ y $\sigma^*(S-C)$ aparecen a 2471,4 , 2473,3 y 2474,9 eV, respectivamente, mientras que para la especie SNAP los valores correspondientes son 2471,3 , 2472,9 y 2474,2 eV, respectivamente. Se ha sugerido la posibilidad de utilizar esta técnica espectroscópica como una herramienta analítica para la determinación de la concentración de derivados RSNO *in vivo*.⁸

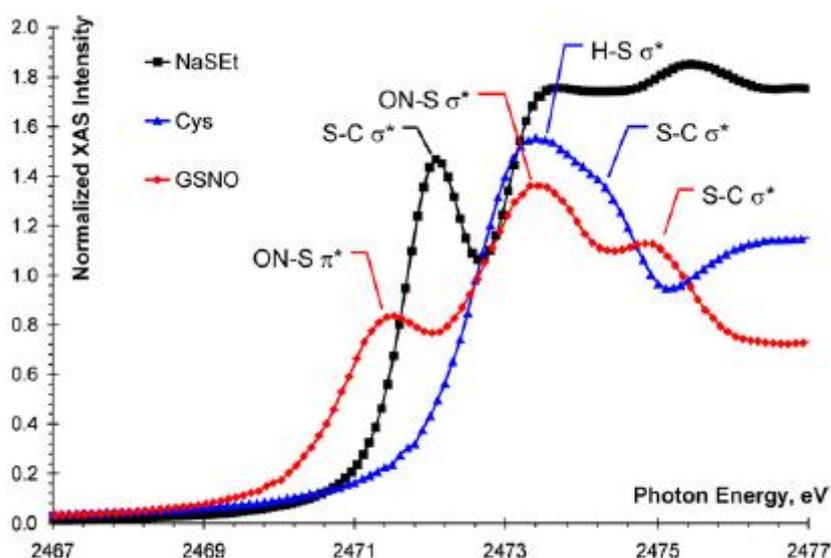


Figura 1. Espectros medidos en el umbral K y las respectivas asignaciones orbitales para etiltiolato de sodio (NaSEt), cisteína (Cys), y GSNO. El gráfico fue tomado del trabajo de Szilagy, R. K. y Schwab, D. E.⁸

Estudios más recientes fueron llevados a cabo utilizando absorción de rayos X en el umbral K del azufre para el compuesto $(C_6H_5)_3CSNO$.⁹ Además se calcularon los espectros correspondientes para los derivados RSNO [R= CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$ y $C(CH_3)_3$], los cuales sugirieron que otros factores además de los efectos electrónicos cumplen un rol importante en la reactividad de los tionitritos.

En el presente capítulo de esta tesis se presentan los resultados del primer experimento de fotoionización en fase gaseosa de un tionitrito irradiado con luz UV-Visible y rayos X “blandos” generados por un sincrotrón. Se mostrarán además los

datos obtenidos por espectrometría de masas de tiempo de vuelo en el modo de coincidencias.

9.2 Método experimental

El estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas fue llevado a cabo utilizando como fuente de energía la radiación sincrotrón suministrada por el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil. Se utilizó radiación sincrotrón monocromática polarizada linealmente generada por la línea de luz denominada TGM (toroidal grating monochromator).¹⁰ La calibración fue realizada utilizando SF₆ como sustancia de referencia y se establecen las energías resonantes de absorción correspondientes a las transiciones S 2p → 6a_{1g} y S 2p → 2t_{2g}.¹¹ La presión base de la cámara experimental toma valores del orden 10⁻⁸ mbar y durante las medidas se mantiene por debajo de 5×10⁻⁶ mbar. La intensidad del haz emergente fue registrada por un diodo fotosensible. Los iones producidos a partir de la interacción de las muestras en fase gaseosa con el haz de luz fueron detectados en las medidas PEPICO^{12,13} utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF) del tipo Wiley-McLaren.¹⁴ El eje del espectrómetro TOF se ubicó en posición perpendicular al haz de fotones y paralelo al plano del anillo de almacenamiento. Los electrones fueron detectados mediante la utilización de detectores de plato multicanal (MCP). La detección de un electrón abre una ventana de tiempo del orden del microsegundo, durante la cual será detectado un ión positivo en el otro MCP. La detección de este ión detiene el proceso de conteo temporal y corresponde a una coincidencia en el espectro PEPICO.

La espectroscopia fotoelectrónica de He(I) (PES) será utilizada como complemento de análisis para la región electrónica de valencia.

9.3 Espectro fotoelectrónico

En la Figura 2 se muestra el espectro fotoelectrónico medido de la especie $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en tanto que las energías de ionización observadas experimentalmente y las calculadas teóricamente son listadas en la Tabla 1. También se presenta una asignación tentativa de las bandas del espectro fotoelectrónico a procesos de ionización desde un orbital molecular específico, según los resultados obtenidos teóricamente con el nivel de cálculo OVGf/6-311+G(2df) para ambos conformeros. Una representación de los orbitales que intervienen en estos procesos es mostrada en la Figura 3. La estructura de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ con un plano de simetría en su estado electrónico fundamental perteneciente al grupo de simetría C_s , permite una clasificación de los orbitales moleculares de acuerdo a su simetría. Así, se discriminan orbitales en-el-plano (a') y orbitales fuera-del-plano (a''), también representados como orbitales ζ y π , respectivamente.

El primer potencial de ionización se observa a 8,91 eV para el *ter*-Butil-*S*-nitrosotiol. Este proceso se relaciona con la ionización del orbital ocupado de mayor energía (HOMO), que puede ser visualizado como un par libre formalmente localizado sobre el átomo de azufre ($n_\pi(\text{S})$)

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$

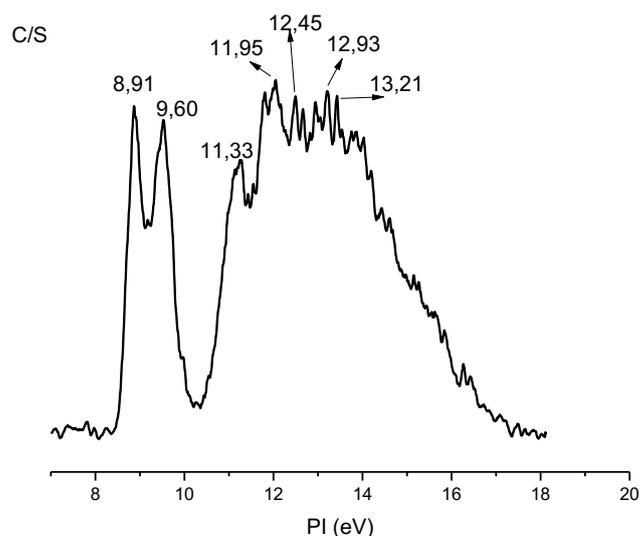


Figura 2. Espectro fotoelectrónico de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

Tabla 1. Energías de ionización experimentales y teóricas (eV) para la molécula $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en conjunto con la asignación orbital correspondiente

IPexp(eV)	OVGF/6-311+G(2df) ^{a,b}		Asignación	Simetría
	<i>anti</i>	<i>syn</i>		
8,91	9,40 (0,89)	9,52 (0,89)	$n_\pi(\text{S})$	a''
9,6	8,95 (0,88)	8,97 (0,88)	$n_\pi(\text{O})$	a'
11,33	11,19 (0,90)	11,05 (0,90)	$\Pi(\text{N}=\text{O})$	a''
11,95	12,19 (0,91)	12,33 (0,91)	$\zeta(\text{C}-\text{H})$	a''
12,45	12,23 (0,91)	12,32 (0,91)	$n(\text{N})$	a'
12,93	13,35 (0,91)	13,43 (0,91)	$\zeta(\text{C}-\text{S})$	a'
13,21	14,01 (0,91)	14,01 (0,91)	$\zeta(\text{S}-\text{N})$	a'

^a En paréntesis se da el valor de fuerza del oscilador (Pole strength) calculado, ^b geometría calculada al nivel de aproximación B3P86/6-311+G(2df)

El segundo potencial de ionización observado a 9,6 eV para la especie $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ es asignado al proceso de ionización correspondiente a la remoción de electrones desde el orbital $n_\pi(\text{O})$. La tercer señal observada con claridad a 11,33 eV de energía es asignada al proceso de ionización que tiene su origen en el orbital enlazante tipo π del grupo nitrosilo. Es importante notar que los orbitales de mayor energía están asociados a estados electrónicos del grupo $-\text{SNO}$ siendo los resultados de las medidas de PES coincidentes con los reportados en literatura y ya mencionados en capítulos previos respecto a los estudios UV-Visibles. El espectro fotoelectrónico sumado a los resultados de los

cálculos químico-cuánticos permiten corroborar la asignación de la transición electrónica de menor energía HOMO→LUMO, responsable de la coloración característica de estos compuestos, como $n_\pi(S) \rightarrow \pi^*(N=O)$.

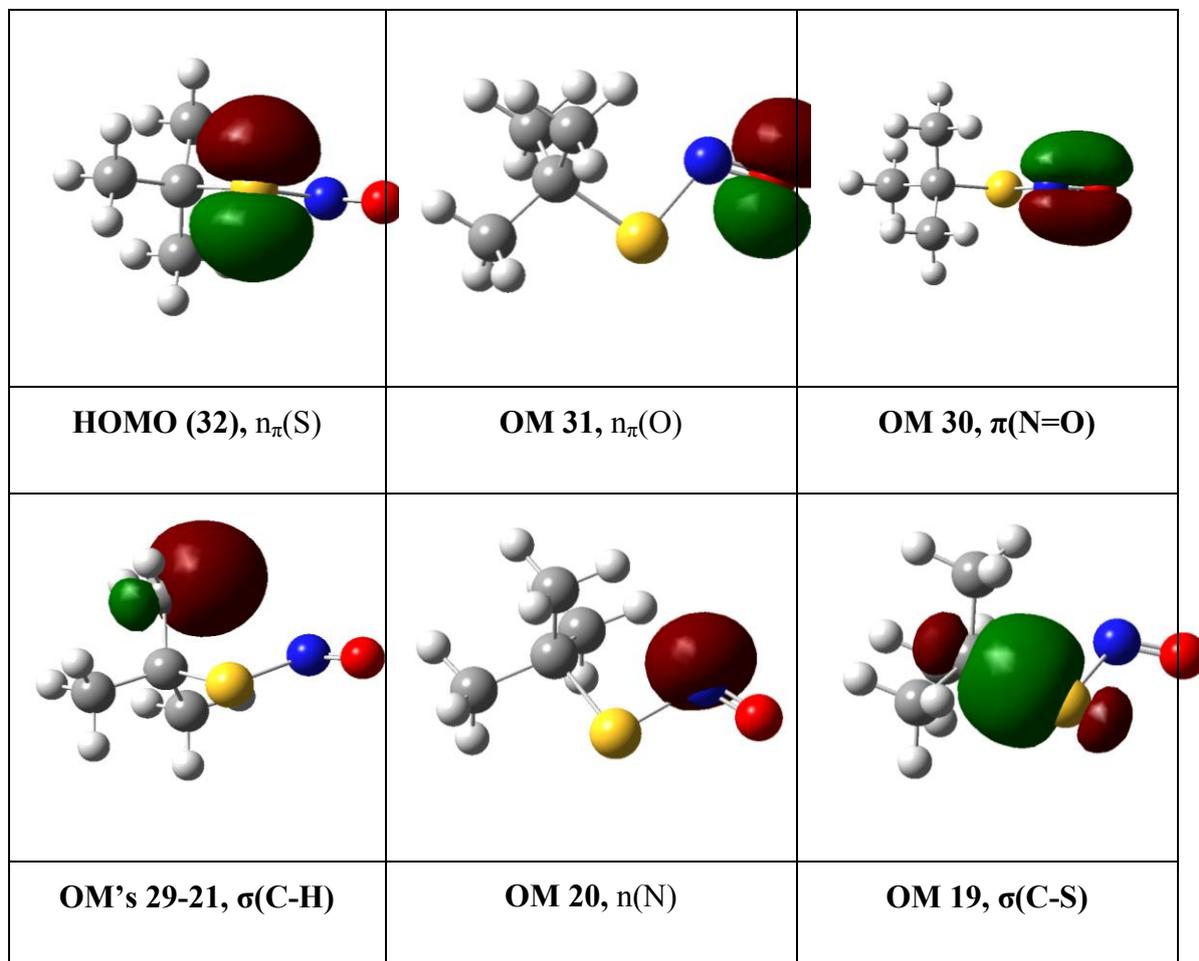


Figura 3. Caracteres de los tres orbitales moleculares ocupados de más alta energía calculados para $(CH_3)_3CSNO$

9.4 Procesos de fotoionización y fotodisociación

En esta sección se analizarán los procesos de fotodisociación ocurridos al irradiar muestras correspondientes a *S*-nitrosotioles $R-SNO$ con grupos R sencillos. La inestabilidad inherente de estas sustancias, ya mencionada y evidenciada en capítulos anteriores, limitó la posibilidad de registrar los espectros fotoelectrónicos de todas las

especies deseadas, pero se logró la medida del correspondiente a $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$, el de mayor estabilidad para los efectos deseados. Se estudian los mecanismos de fotodisociación y fotofragmentación que tienen lugar en tanto en el tionitrito de *ter*-butilo como en el tionitrito de *isopropilo* al irradiar la muestra con energías comprendidas en el rango de los primeros potenciales de ionización observados en el espectro fotoelectrónico de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ y extrapolados para el derivado $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$. Se analizarán principalmente los diferentes canales fotodisociativos que pueden experimentar las especies en función de la energía incidente.

9.5 Procesos observados para la especie $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

En la Figura 4 se muestran los espectros PEPICO tomados a las energías fotónicas seleccionadas dentro de la región de valencia entre 10,7 y 19,1 eV. Tanto la asignación iónica completa como los valores relativos de las áreas integradas a partir de las señales observadas en los espectros son mostrados en la Tabla 2. Las señales indicadas con asterisco no pudieron ser asignadas.

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$

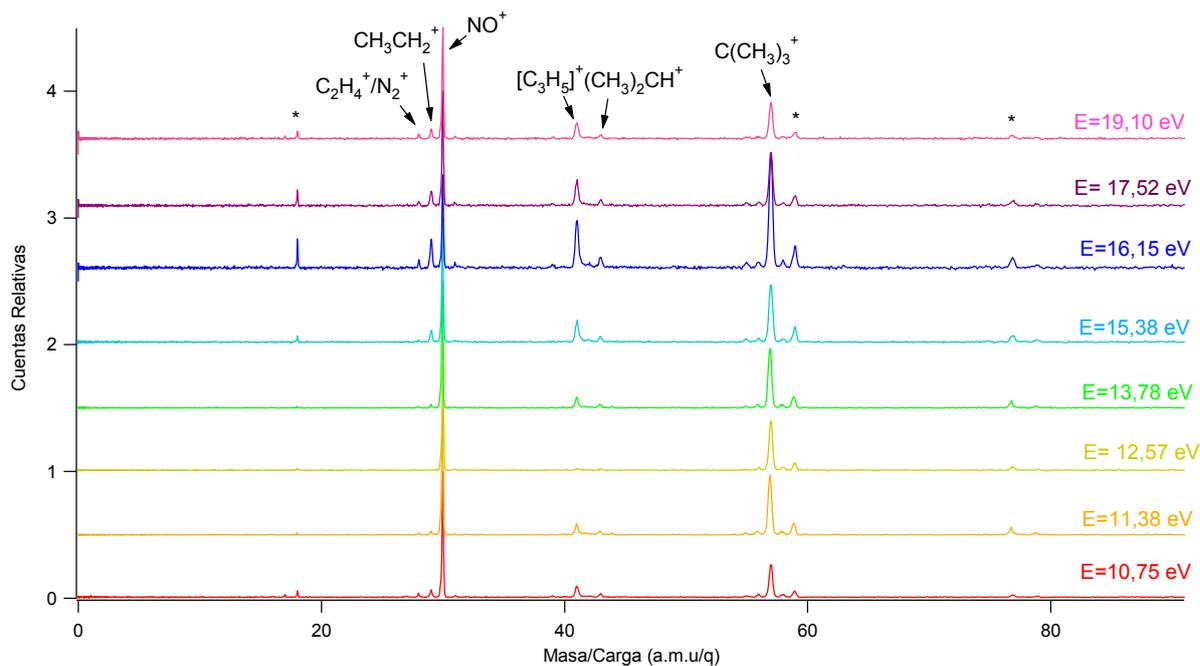


Figura 4. Espectros PEPICO del $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ obtenidos con energías fotónicas seleccionadas dentro de la región electrónica de valencia.

Tabla 2. Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$

m/z (amu/q)	Ion	Energía Fotónica (eV)							
		10,75	11,38	12,57	13,20	13,78	15,38	16,15	17,52
18	H_2O^+	2,5	0,4	2,3	3,1	4,0	2,5	4,8	5,2
28	$\text{C}_2\text{H}_4^+/\text{N}_2^+$	2,1	0,7	-	4,2	1,8	1,4	4,1	4,9
29	CH_3CH_2^+	4,0	1,6	-	5,9	2,6	6,1	6,1	7,0
30	NO^+	35,6	38,4	43,8	7,9	28,8	27,5	9,9	16,3
41	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+$	7,4	5,6	3,2	16,2	9,1	10,5	12,0	10,3
42	$\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$	-	-	-	-	-	3,3	4,3	4,2
43	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$	2,4	2,0	2,5	5,2	4,2	3,8	6,0	4,1
55	$\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)^+/\text{C}(\text{CH})(\text{CH}_3)_2^+$	2,2	1,1	0,0	2,8	1,2	2,6	3,9	4,9
56	$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2^+$	2,2	2,1	3,0	3,1	2,8	3,3	4,0	3,7
57	$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$	17,0	31,4	30,8	23,5	21,3	21,9	18,1	15,0
59	?	3,8	5,8	5,3	6,7	6,7	6,6	6,7	5,1
77	?	2,5	3,2	3,8	5,6	5,4	4,8	4,8	6,1
79	?	2,2	1,1	2,1	3,0	3,8	2,9	4,3	3,4

Cuando se irradia la muestra con fotones en el rango de energía correspondiente a la zona de valencia, los principales canales disociativos abiertos son aquellos que originan la presencia de cationes tales como el NO^+ (30 uma/q) y $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ (57 uma/q),

determinado un elevado carácter S 3p principalmente asociado al grupo –SNO. Dado que las transiciones entre estados enlazantes de los niveles internos del azufre están mayormente localizadas en dicho átomo las técnicas espectroscópicas basadas en los bordes K y L del átomo de azufre se espera que sean altamente específicas para la determinación del entorno químico y la estructura electrónica detallada del grupo –SNO. En el presente caso se propone una asignación tentativa de las transiciones electrónicas hacia orbitales vacantes en función de los espectros UV obtenidos experimentalmente y de la asistencia de cálculos químico cuánticos. La señal observada en el espectro TIY de **I** a 164,1 eV se origina a partir de la transición S 2p→LUMO, principalmente asociada con la excitación hacia el orbital antienlazante $\pi^*(NO)$. La siguiente banda ancha observada en el espectro de $(CH_3)_3CSNO$ a 165,3 eV podría tener su origen en las transiciones resonantes hacia los orbitales vacantes $\sigma^*(N-S)$ y $\sigma^*(S-C)$.

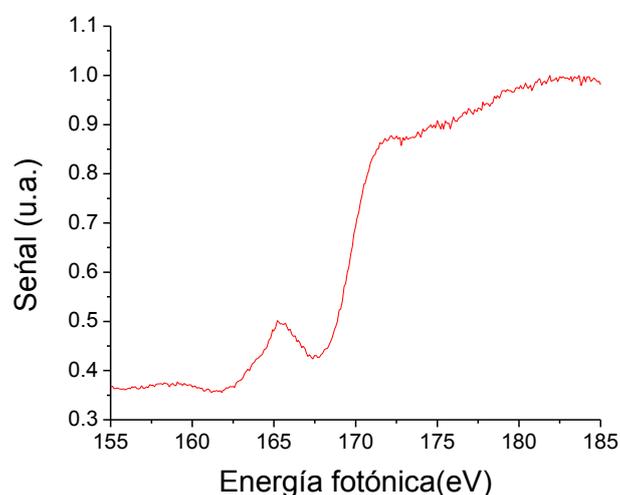


Figura 5. Espectro de Rendimiento Total de Iones tomado en el umbral de absorción del nivel 2p del S para la molécula de $(CH_3)_3CSNO$ (**I**)

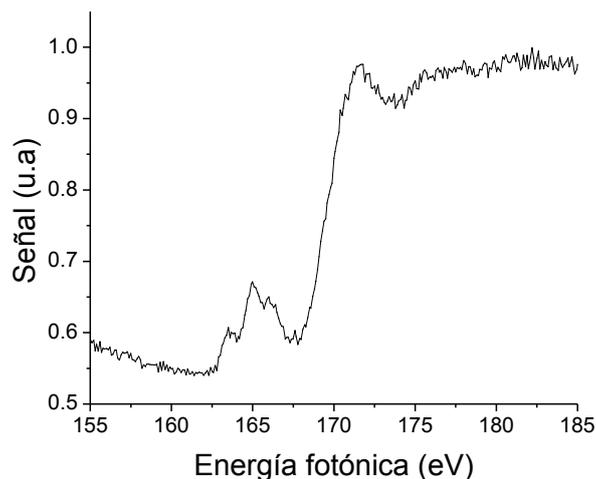


Figura 6. Espectro de Rendimiento Total de Iones tomado en el umbral de absorción del nivel 2p del S para la molécula de $(CH_3)_2CHSNO$ (**II**)

En el caso de $(CH_3)_2CHSNO$ la banda a 163.5 eV, asociada a la transición S $2p \rightarrow LUMO$ corresponde a un estado final con un carácter híbrido $\sigma^*(S-C) / \pi^*(NO)$. Otras dos señales a 165.0 y 166.0 eV se observan claramente en el espectro de iones y se asignan a las transiciones $\sigma^*(N-S)$ y $\sigma^*(S-C)$ respectivamente. Se esperaría que las energías de excitación correspondientes a las transiciones S $2p \rightarrow \pi^*(NO)$ y S $2p \rightarrow \sigma^*(N-S)$ en compuestos tipo RSNO sean menores al aumentar el carácter donador de electrones del sustituyente R. Sin embargo, como fue notado por Kennepohl y colaboradores,⁹ el efecto más pronunciado se observa cuando se consideran tionitritos primarios (R= metilo y etilo), mientras que para los derivados secundarios o terciarios solo se esperan cambios leves.

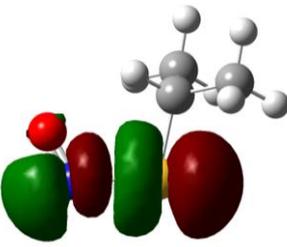
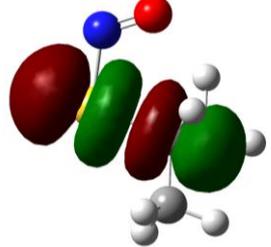
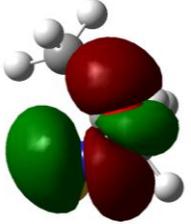
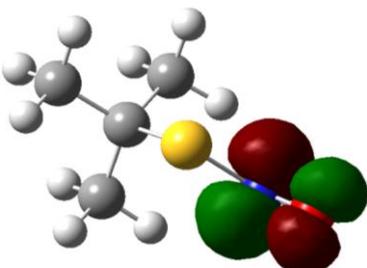
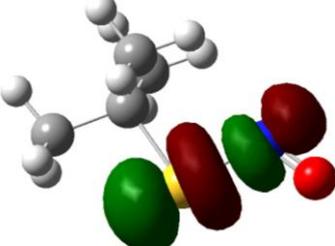
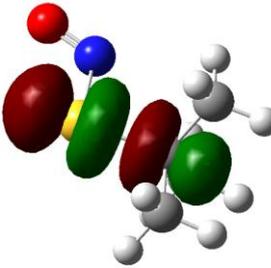
		
LUMO, OM 29, $\zeta^*(\text{S-N})$	OM 30, $\zeta^*(\text{C-S})$	OM 31, $\pi^*(\text{N=O})$
		
LUMO OM 33, $\pi^*(\text{N=O})$	OM 34, $\zeta^*(\text{S-N})$	OM 35, $\zeta^*(\text{C-S})$

Figura 7. Caracteres de los primeros 3 orbitales moleculares desocupados de más baja energía para los compuestos **II** $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$ y **I** $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ en la primera y segunda fila respectivamente.

Se observa que el orbital desocupado de menor energía no es el mismo para ambos compuestos. En el caso del derivado $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ corresponde al orbital de carácter antienlazante $\pi^*\text{N=O}$ (mientras que para el $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$ corresponde a un orbital antienlazante de tipo sigma $\zeta^*\text{S-N}$.

Para las especies estudiadas, se espera que un desdoblamiento de las señales a partir de la ionización/excitación del nivel 2p del átomo de azufre debido al desdoblamiento “espín-órbita” en la especie excitada en los estados $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. En el caso de la molécula de H_2S , el valor reportado para este desdoblamiento es de 1,201 eV. Como ya se mencionó, una asignación tentativa del espectro observado sugiere que las primeras bandas resonantes observadas a 164,1 y 165,3 eV para la especie de

$(CH_3)_3CSNO$, y a 163,5 y 165,0 para el derivado isopropílico sean asignadas a las transiciones $S\ 2p \rightarrow \pi^*N=O$ y $S\ 2p \rightarrow \zeta^*S-N$ para $(CH_3)_3CSNO$ y $S\ 2p \rightarrow \zeta^*S-N$ y $S\ 2p \rightarrow \zeta^*C-S$ para $(CH_3)_2CHSNO$. Sin embargo, debe notarse que la relación de intensidades esperada para las bandas asignadas a estos procesos, de 1:2 para los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ debido a la degeneración de cada nivel ($2J + 1$), no es observada claramente, al menos en el caso del derivado *ter*butílico, justificando lo anteriormente expuesto una superposición de bandas correspondientes a las excitaciones electrónicas hacia los orbitales antiligantes de menor energía mostrados en la Figura 7 para cada especie, generando una mayor intensidad sobre la banda en ambas especies.

9.6.2. *Espectros PEPICO*

Los mecanismos de decaimiento que tienen lugar en dependencia de si el proceso de absorción del fotón conduce a una excitación de un electrón del carozo o a un proceso de ionización resultan diferentes. El destino del ión padre y por lo tanto del proceso de fragmentación disociativo dependerá de la energía del fotón incidente. En este caso la producción de iones luego del decaimiento electrónico para ocupar la vacancia generada por el fotoelectrón se determinó utilizando la técnica PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence). Los espectros de masa de tiempo de vuelo en modo de coincidencias (PEPICO) fueron medidos a las energías fotónicas correspondientes a los valores máximos de señal obtenidos en los espectros de rendimiento total de iones en las regiones del $S\ 2p$. Con el objetivo de identificar el rol de los procesos resonantes en las fragmentaciones generadas, también se midieron espectros a la energía fotónica por debajo (15 eV) y por encima (10 eV) de los umbrales de ionización. Debido a que la información suministrada por estos espectros corresponde al arribo de sólo el ión más liviano generado en un único evento

fotodisociativo, se espera que dichos espectros presenten contribuciones tanto de procesos de ionización simple como de procesos de ionización múltiples.

En la Figura 8 se muestran los espectros PEPICO correspondientes a la especie $(CH_3)_3CSNO$ tomados en el umbral de absorción del nivel 2p del S (165,8 eV). En la Tabla 3 se muestran los valores relativos de las áreas de los picos correspondientes a cada señal detectada. El ión molecular es claramente observado en todo el rango de energía. El ión más abundante generado es el catión NO^+ para casi todo el rango de energía, el cual puede ser formado por la ruptura del enlace simple S-N desde el ión molecular.

Otros iones destacados en el espectro con abundancias relativas entre el 4 % y el 10 % son N^+ ($m/z= 14$), $CH_2CH_2^+$, ($m/z= 28$), $CH_2CH_3^+$ ($m/z= 29$), S^+ ($m/z= 32$), [41-2] ($m/z=39$), $[C_3H_3]^+$ ($m/z= 41$) y $(CH_3)_3C^+$ ($m/z= 57$), mientras que los fragmentos CH_3^+ y O^+ presentan abundancias relativas cercanas al 5 y 4% respectivamente. Es importante mencionar que aunque a simple vista el pico correspondiente a H^+ parece tener una intensidad importante, la señal es muy angosta con lo cual el area bajo la curva que permite estimar la abundancia relativa es muy pequeña. Al comparar los espectros obtenidos a diferentes energías, se detectan pequeños cambios en las intensidades de los picos. Un resultado poco frecuente es el incremento de las intensidades en función del aumento de la energía que se corresponde con los iones más pesados, tales como S^+ , $[m/z=41-2]^+$, $[C_3H_3]^+$, $(CH_3)_2C^+$, $CH(CH_3)_2^+$, $(CH_3)_3C^+$, $CSNO^+$, $(CH_3)_3CS^+$, $(CH_3)_3CSNO^+$, mientras que se observa una disminución para H^+ , N^+ , CH_3^+ , O^+ , NO^+ . En el Esquema 5 se representan algunos mecanismos de fragmentación que dan origen a los iones de mayor abundancia, además de los ya mostrados en los Esquemas 3 y 4.

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$

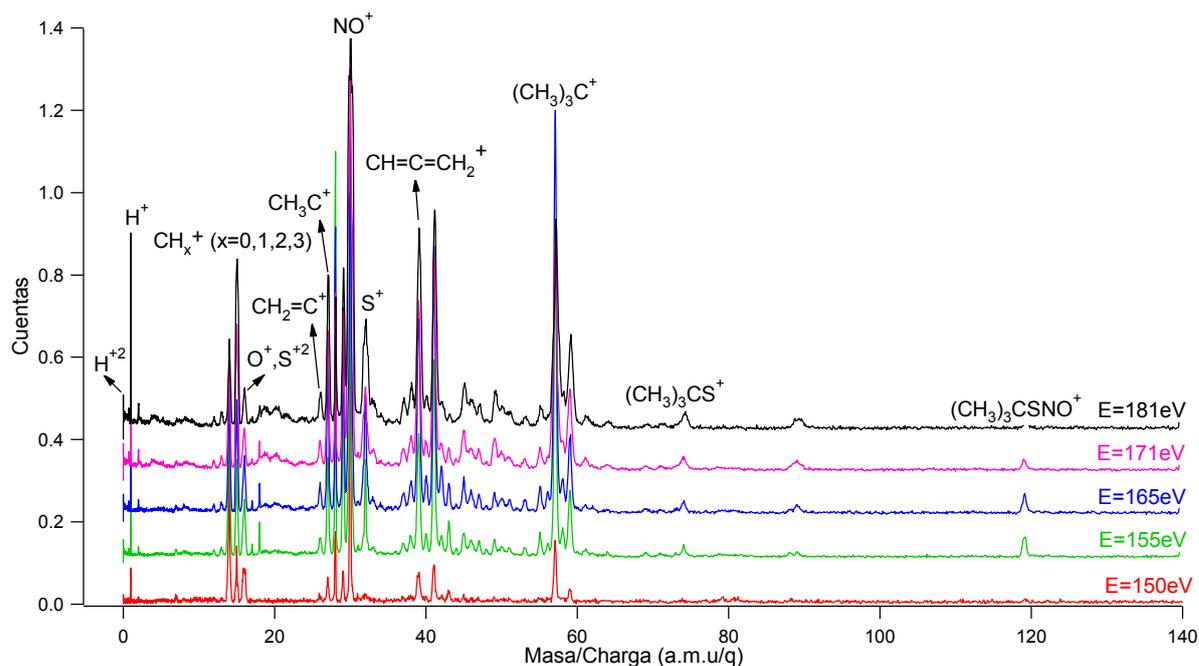
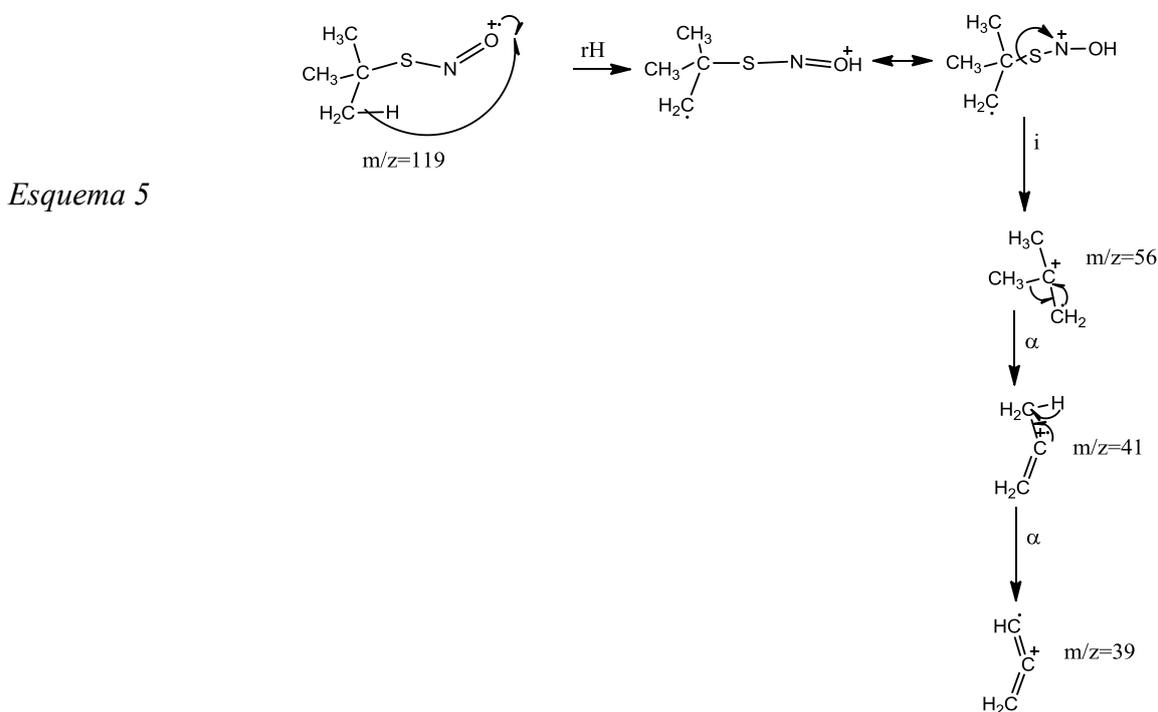


Figura 8. Espectros PEPICO normalizados para $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ tomados a energías correspondientes a la zona de la resonancia principal en la región del S 2p (165 eV)



Con el objetivo de evaluar las energías involucradas en los procesos de disociación de estas especies, se obtuvieron los valores de energías cinéticas liberadas (KER) en la disociación, las cuales son reportadas para los fragmentos de interés en la Tabla 4. El

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(CH_3)_3CSNO$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(CH_3)_2CHSNO$

ensanchamiento de los picos observados al aproximarse al umbral de ionización de la región del S 2p (171,9 eV) se traduce en fragmentaciones iónicas con mayores valores de KER. Es bien conocido que el reordenamiento de especies ionizadas desde capas internas normalmente conduce a la formación de iones doblemente cargados, los cuales podrían luego disociarse liberando su energía interna como energía cinética (KER) de los fragmentos iónicos. Los espectros PEPICO presentan contribuciones de especies que provienen desde iones simple y múltiplemente cargados, sin embargo, los fragmentos más pesados, que excedan la mitad del peso molecular de la especie, detectados en ambas experiencias deben provenir únicamente de los iones moleculares simplemente cargados ya que mediante la espectroscopia empleada sólo el fragmento catiónico más liviano y que alcanza al detector en un tiempo menor es detectado luego del proceso de disociación. La técnica conocida con el nombre de PIPICO (Photoion Photoion Coincidence) permite estudiar fenómenos de doble ionización que involucran la generación de dos fragmentos iónicos. Este tipo de fenómenos tienen mayor probabilidad de ocurrir a medida que aumenta la energía fotónica. En la Figura 9 se muestra el espectro PEPICO medido a distintas energías ampliado en la región correspondiente a los iones NO^+ y S^+ . Resulta evidente que al incrementar la energía se tiene un claro ensanchamiento de los picos, y por ende un valor más elevado de KER al acercarnos al umbral de ionización del S 2p. Como se mencionó, este aumento de los valores de KER están relacionados con el reordenamiento de especies ionizadas desde capas internas conduciendo normalmente a la formación de iones doblemente cargados, los cuales podrían luego disociarse liberando mayor energía interna como energía cinética (KER) de los fragmentos iónicos.

9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ e *isopropil S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$

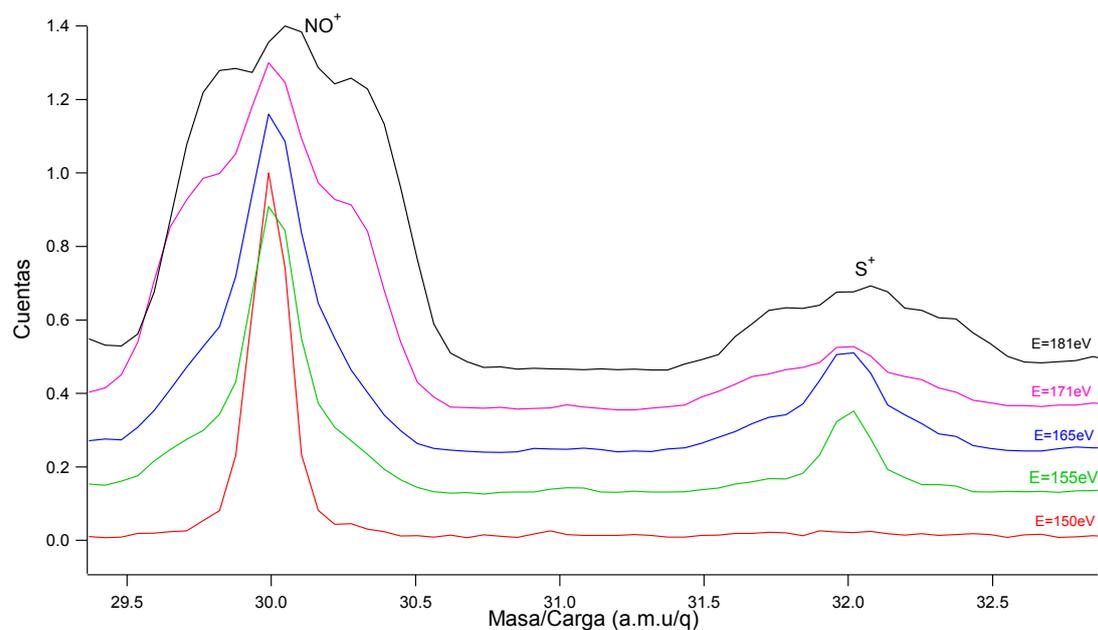


Figura 9. Espectros PEPICO normalizados para $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ tomados a energías correspondientes a la zona de la resonancia principal en la región del S 2p (165 eV) ampliados en la región de los iones NO^+ y S^+

Tabla 3. Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías fotónicas en el borde de absorción del 2p del S para la especie $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$. Entre paréntesis se indican los valores de KER relevantes para el estudio.

m/z	Fragmento	Energía (eV)				
		150	155	165	171	181
1	H^+	3,15	3,39	3,17	2,14	2,92
12	C^+		1,12	1,21	1,44	1,07
14	N^+	19,00	8,56	6,26	5,91	3,49
15	CH_3^+	6,24	4,81	4,76	7,69	6,10
16	O^+	9,04	4,32	3,56	1,58	2,17
27	CH_3C^+	3,14	4,22	5,04	5,55	4,45
30	NO^+	25,52	12,03	12,85 (0,73)	3,43	17,18 (1.2)
32	S^+		3,79	5,25 (0,68)	5,78	5,28 (1.5)
39	$m/z=41-2^+$	5,83	6,20	7,66	8,27	6,68
41	$[\text{C}_3\text{H}_3]^+$	5,20	8,16	8,58	9,06	6,53
42	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$	1,21	1,25	2,24		1,35
43	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$	2,12	1,93		1,65	
57	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	6,96	10,24	11,55	11,97	7,13
74	CSNO^+		0,92	1,14	2,59	1,53
89	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}^+$		0,62	1,04	2,42	1,22
119	$(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}^+$		1,20	1,41	1,66	0,64

A continuación en la Figura 10 se muestran los espectros PEPICO del derivado isopropílico tomados en el umbral de absorción del nivel 2p del S (165,8 eV). En la Tabla 4 se muestran los valores relativos de las áreas de los picos correspondientes a cada señal detectada. El ión molecular $(CH_3)_2CHSNO^+$ es claramente observado en todo el rango de energías. El ión más abundante generado en todo el rango (excepto a 150 eV) es el catión NO^+ .

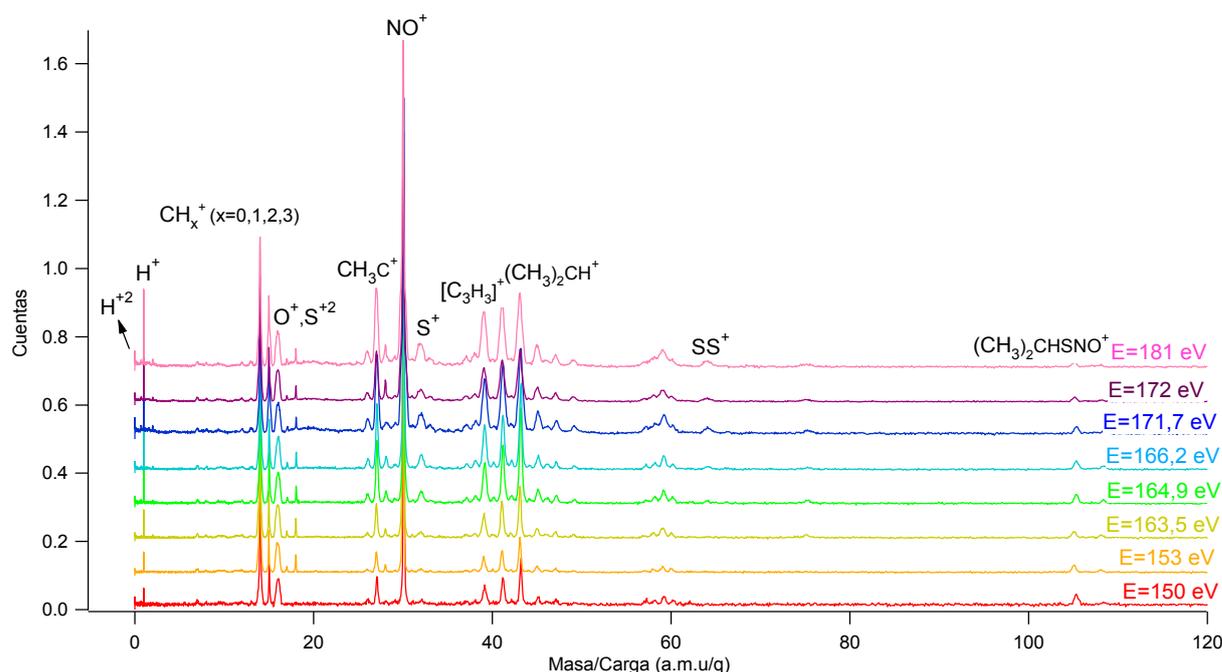


Figura 10. Espectros PEPICO normalizado para $(CH_3)_2CHSNO$ tomados a energías correspondientes a la zona de la resonancia principal en la región del S 2p (165 eV).

Otros iones destacados en el espectro con abundancias relativas entre el 3 % y el 8 % son CH_3^+ ($m/z= 15$), O^+ ($m/z= 16$), CH_3C^+ ($m/z= 27$), $[41-2]^+$ ($m/z=39$), $[C_3H_5]^+$ ($m/z= 41$) y $(CH_3)_2CH^+$ ($m/z= 43$), mientras que el fragmento N^+ presenta abundancias relativas entre el 7 y el 17%. Al comparar los espectros obtenidos a diferentes energías, se detectan pequeños cambios en las intensidades de los picos. Si bien no se observa una tendencia muy clara respecto a la abundancia relativa de los distintos fragmentos en

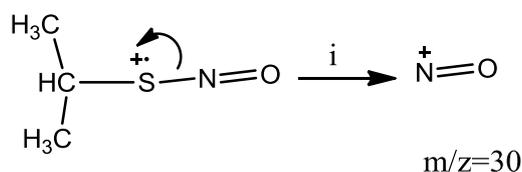
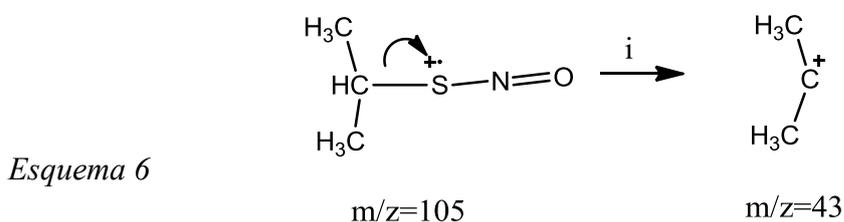
9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol ($(CH_3)_3CSNO$) e isopropil *S*-nitrosotiol ($(CH_3)_2CHSNO$)

función de la energía, es posible establecer que el ión molecular disminuye su abundancia a medida aumenta la energía fotónica.

Tabla 4. Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías fotónicas en el borde de absorción del 2p del S para la especie $(CH_3)_2CHSNO$

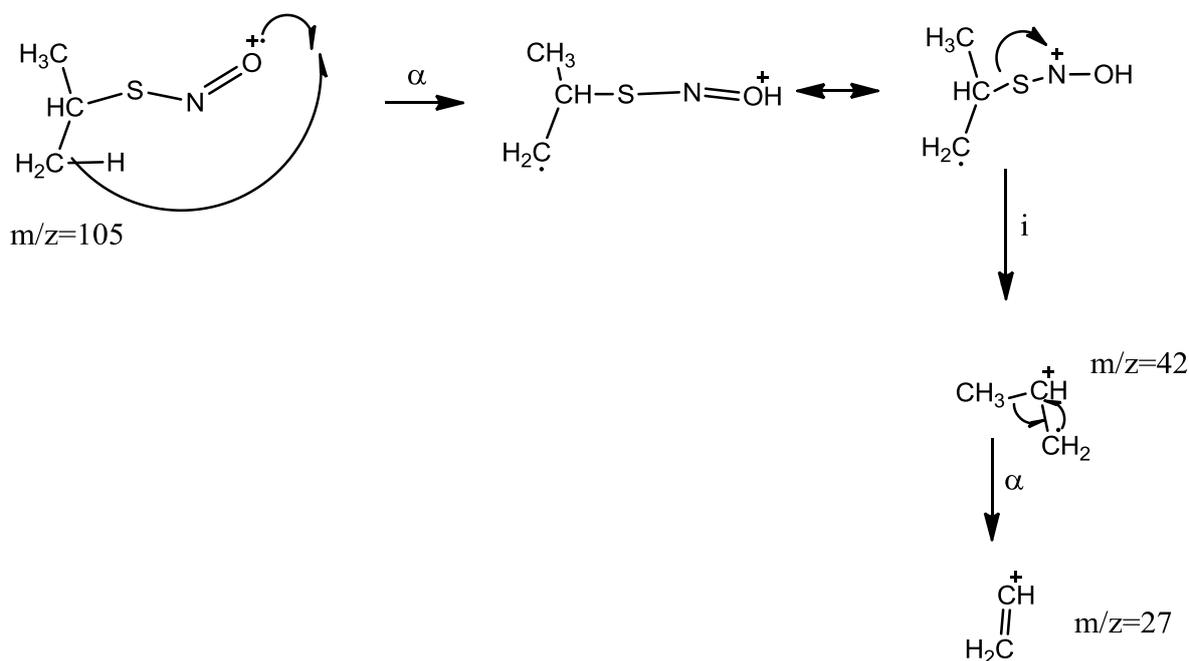
m/z	Fragmento	Energía (eV)							
		150	153	163,5	164,9	166,2	171,7	172	181
1	H ⁺	2,50	2,10	3,08	2,18	2,51	3,44	2,64	3,40
12	C ⁺			0,92	0,00		1,05	1,15	0,85
14	N ⁺	14,72	16,87	14,22	10,61	10,52	7,16	10,34	8,26
15	CH ₃ ⁺	5,03	3,81	3,76	3,61	3,58	4,34	4,14	4,55
16	O ⁺	7,91	8,78	7,87	6,04	6,02	4,23	5,69	4,56
27	(CH ₂)CH ⁺ /CH ₃ C ⁺	4,08	3,49	4,13	5,34	5,60	6,00	5,04	6,47
30	NO ⁺		24,51	20,87	17,31	17,54	16,45	19,58	17,49
32	S ⁺	1,96	1,83	2,08	2,60	3,05	3,10	2,71	3,46
39	[m/z=41-2] ⁺	4,48	3,25	4,02	4,88	5,43	5,04	4,84	5,80
41	[C ₃ H ₃] ⁺	5,05	3,90	4,63	5,80	5,85	5,91	5,26	5,92
42	(CH ₃)(CH ₂)CH ⁺		0,70	1,01	1,36	1,28		0,83	
43	CH(CH ₃) ₂ ⁺	5,83	4,16	5,32	7,91	7,34	7,06	5,96	6,86
57	(CH ₃) ₃ C ⁺	1,70	1,04	1,01	1,27	0,98	1,09	0,97	0,79
64	SS ⁺				0,73	1,82	1,83	1,44	1,48
75	(CH ₃) ₂ CHS ⁺			1,44	1,17	1,07	1,13	1,50	1,36
105	(CH ₃) ₂ CHSNO ⁺	2,60	1,78	1,40	1,36	1,44	0,81	0,69	0,65

En los Esquemas 6 y 7 se representan algunos mecanismos de fragmentación del derivado isopropilo que dan origen a algunos de los iones de mayor abundancia listados en la Tabla 4.



9: Estructura electrónica de *ter*-Butil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ e isopropil *S*-nitrosotiol $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$

Esquema 7



De manera general tanto para el derivado *ter*-butílico $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ como para el isopropílico es interesante destacar que el ión molecular M^+ puede ser claramente identificado para ambos compuestos, con abundancias comprendidas entre 1-2 % para ambas especies **I** (119 m/z) y **II** (105 m/z). Se asume entonces que el estado catiónico poblado luego de la excitación de los electrones de capa interna 2p del S es un estado relativamente enlazante. Es notable el hecho que el ión molecular se observe para las energías correspondientes a procesos resonantes, esto es, a la excitación de electrones con energías apenas menores al umbral de ionización, mientras su intensidad decrece o es nula cuando se irradia con fotones que no alcanzan o bien que superan este umbral. Estas observaciones sugieren la ocurrencia de mecanismos de excitación Auger del tipo “espectador”, procesos que conducen a un estado final con carga +1 y 2 huecos electrónicos en niveles de valencia.

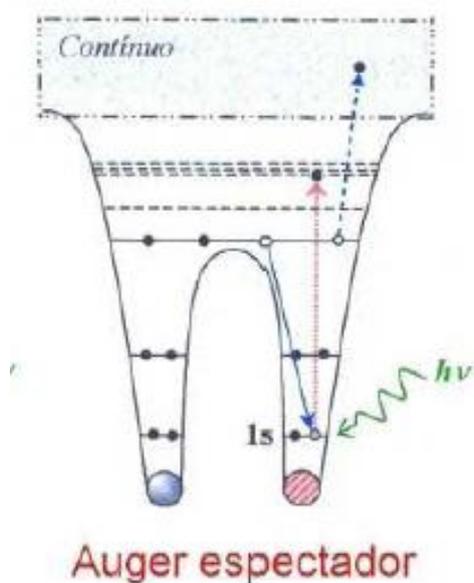
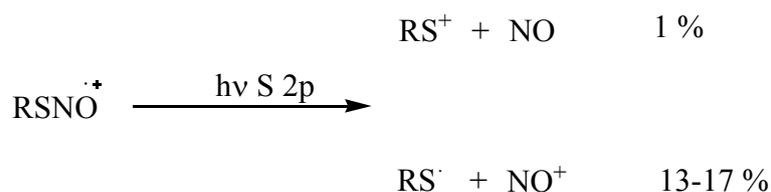


Figura 11. Esquema de la relajación electrónica mediante un proceso tipo Auger espectador a partir de una excitación de carozo atómico.

Debe notarse que en los espectros también se observan señales débiles a valores de m/z 89 y 75 m/z para los compuestos **I** y **II** respectivamente correspondientes a los cationes $[\text{M}-\text{NO}]^+$. La detección de ambos fragmentos en los espectros PEPICO con pesos mayores que la mitad del peso molecular de las especies respectivas implica que los mismos deben estar originados a partir del ion molecular simplemente cargado.

La formación de NO^+ , como ya se mencionó, implica la ruptura del enlace S-N.



El espectro PEPICO medido a 165,0 eV (principal transición resonante) para el compuesto **I** muestra la presencia de una segunda señal a $m/z= 57$ con una intensidad del 11,5% correspondiente al ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$.

9.7 Conclusiones

La fotodisociación en fase gaseosa de un tionitrito fue reportada por primera vez utilizando radiación sincrotrón en el rango UV-Visible y espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Asimismo se mostraron resultados del uso de la técnica PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence). En el presente capítulo se detallaron los estudios realizados para las moléculas de $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$ utilizando radiación sincrotrón. Los mencionados *S*-nitrosotioles fueron irradiados con fotones de energías en el rango de valencia y entre 160-180 eV tal de excitar e ionizar los electrones 2p del átomo de azufre del grupo central –SNO. Los iones producidos fueron analizados permitiendo una clara descripción de los canales de fragmentación principales que se generan luego del decaimiento electrónico

Un estudio de los procesos de excitación tanto de electrones de valencia como internos (S 2p) seguido por fragmentación iónica de las moléculas $(\text{CH}_3)_3\text{CSNO}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$ en fase gaseosa fue desarrollado utilizando técnicas de multicoincidencias basadas en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica. Fueron propuestos mecanismos de disociación para explicar el decaimiento por fragmentación iónica de las especies excitadas. En la región de valencia los espectros PEPICO muestran la formación de NO^+ como ión principal, siendo para mismos valores de energía más abundante en el caso de la molécula de $(\text{CH}_3)_2\text{CHSNO}$.

Los estudios llevados a cabo con las técnicas de multicoincidencias basados en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica resultaron adecuados para indagar en las características electrónicas de la región de valencia y de capas internas de estos dos *S*-nitrosotioles analizados.

9.8 Referencias

- (1) Oae, S.; Shinhama, K.; Fujimori, K.; Kim, Y. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*.
- (2) McCoustra, M. R. S.; Pfab, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 355.
- (3) Schmaunz, A.; Kensy, U.; Slenczka, A.; Dick, B. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 9948.
- (4) Steer, R. P.; Kalra, B. L.; Knight, A. R. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 783.
- (5) Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 7.
- (6) Lanucara, F.; Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Scuderi, D.; Sinha, R. K.; Maitre, P.; Fornarini, S. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *330-332*, 160.
- (7) Gregori, B.; Guidoni, L.; Chiavarino, B.; Scuderi, D.; Nicol, E.; Frison, G.; Fornarini, S.; Crestoni, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 12371.
- (8) Szilagyi, R. K.; Schwab, D. E. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *330*, 60.
- (9) Martin-Diaconescu, V.; Perepichka, I.; Bohle, D. S.; Kennepohl, P. *Can. J. Chem.*, **2011**, *89*, 93.
- (10) de Fonseca, P. T.; Pacheco, J. G.; Samogin, E.; de Castro, A. R. B. *Rev. Sci. Instr.* **1992**, *63*, 1256.
- (11) Stankiewicz, M.; Kivimaki, A.; Ruiz, J. A.; Erman, P.; Hatherly, P.; García, E. M.; Rachlew, E.; Riu, J. R. i. *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **2003**, *36*, 781.
- (12) Frasinski, L. J.; Stankiewicz, M.; Randall, K. J.; Hatherly, P. A.; Codling, K. *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **1986**, *19*, L819.
- (13) Eland, J. H. D.; Wort, F. S.; Royds, R. N. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1986**, *41*, 297.
- (14) Naves de Brito, A.; Feifel, R.; Mocellin, A.; Machado, A. B.; Sundin, S.; Hjelte, I.; Sorensen, S. L.; Bjorneholm, O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 377.
- (15) Tasker, H. S.; Jones, H. O. *J. Chem. Soc.* **1909**, *95*, 1910.
- (16) Philippe, R. J.; Moore, H. *Spectrochimica Acta* **1961**, *17*, 1004.
- (17) Cánneva, A.; Della Védova, C. O.; Mitzel, N. W.; Erben, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 1524.

10. Conclusiones



"...Se creen sabios porque han juntado un montón de libros y se los han comido. Me da risa, porque en realidad son buenos muchachos y viven convencidos de que lo que estudian y lo que hacen son cosas muy difíciles y profundas. (...) En realidad las cosas verdaderamente difíciles son otras tan distintas, todo lo que la gente cree poder hacer a cada momento. Mirar, por ejemplo, o comprender a un perro o a un gato. Esas son las dificultades, las grandes dificultades..."

("El Perseguidor" J. Cortazar.)

En el presente trabajo de Tesis se estudió a los tionitritos o S-nitrosotioles, una familia de compuestos de marcado interés en campos vinculados a la química biológica debido a su rol activo en el metabolismo del óxido nítrico. Se sintetizaron y se estudiaron 16 moléculas conteniendo el grupo –SNO, 9 de las cuales son compuestos nóveles sin reportes previos.

Debido a la inestabilidad termodinámica y fotoquímica de estos compuestos, el trabajo experimental necesario para la obtención, aislamiento y purificación de estas sustancias requirió en la mayoría de los casos la utilización de las técnicas de vacío y cuidados especiales en la manipulación de las muestras. La caracterización de los compuestos se llevó a cabo mediante el uso de técnicas espectroscópicas que incluyen FT-IR, Raman, UV-Vis, CG-MS.

En el caso del derivado ter-Butilo se determinó la primera estructura molecular de un S-nitrosotiol en fase gaseosa, mediante difracción de electrones. El estudio estructural se complementó mediante el empleo de métodos *ab initio* y derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, a través del estudio de la hipersuperficie de energía potencial.

Además, las propiedades electrónicas de los S-nitrosotioles tert-Butilo e Isopropilo fueron caracterizadas tanto en la región de valencia como de capa interna. Pudieron determinarse propiedades espectroscópicas de capas internas de electrones 2p del átomo de azufre, así como la dinámica de la fragmentación iónica originada por la absorción de radiación en ambas regiones espectrales. Para este fin se utilizaron técnicas de multicoincidencias basadas en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica. La región de valencia fue estudiada en combinación con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica.

Una de las técnicas más utilizadas en los estudios realizados y que brinda información acerca de la presencia de diferentes conformaciones es la espectroscopia vibracional. Las propiedades vibracionales de las distintas moléculas fueron estudiadas mediante las espectroscopias infrarroja de transformada de Fourier y Raman, complementadas con información derivada de la química cuántica. Los modos normales de vibración asociados al grupo -SNO, tales como el estiramiento $\nu(\text{N}=\text{O})$, el cual fue usado como “sensor conformacional”, el estiramiento $\nu(\text{S}-\text{N})$ y la deformación $\delta(\text{SNO})$ fueron estudiados en profundidad a fin de lograr una comprensión global y sistematización de resultados. Como ya se hizo mención a lo largo de los distintos capítulos, se discutió el comportamiento vibracional de los S-nitrosotioles estudiados en base a las asignaciones de las bandas observadas en los espectros infrarrojos medidos experimentalmente. De igual manera, se dispone de una caracterización detallada de propiedades estructurales, que incluyen el estudio conformacional y la determinación de parámetros geométricos, obtenidos mediante el uso de herramientas experimentales como de cálculos químico cuánticos. Este volumen de información permite un estudio sistemático para la familia de compuestos tionitritos.

En la Figuras 1 y 2 se muestran gráficos de correlación entre los números de onda y las respectivas longitudes de enlace. La Figura 1 refiere al modo $\nu(\text{N}=\text{O})$ y se muestran en negro las líneas correspondientes a los mejores ajustes, teórico con un $r=0,9888$ y experimental $r=0,9146$.

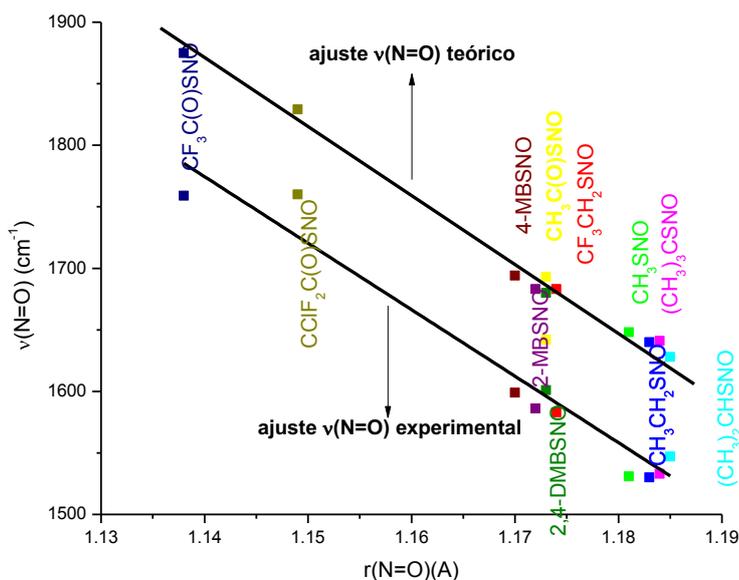


Figura 1. Dependencia de la frecuencia $\nu(\text{N}=\text{O})$ teórica y experimental con la longitud de enlace $r(\text{N}=\text{O})$

Los valores de números de onda correspondientes al modo $\nu(\text{N}=\text{O})$ para los distintos derivados estudiados se encuentran en un rango de más de 230 cm^{-1} (entre 1875 y 1628 cm^{-1}) mientras que las longitudes de enlace $r(\text{N}=\text{O})$ muestran una dispersión de $0,047 \text{ \AA}$. En el gráfico se observa, según lo esperado, una disminución del número de onda conforme aumenta la longitud de enlace. Respecto a los valores experimentales de las frecuencias se tiene también un $\Delta\nu = 230 \text{ cm}^{-1}$ con lo cual se infiere que mas allá de la disparidad de los valores absolutos, en la tendencia hay un buen acuerdo entre lo experimental y lo calculado.

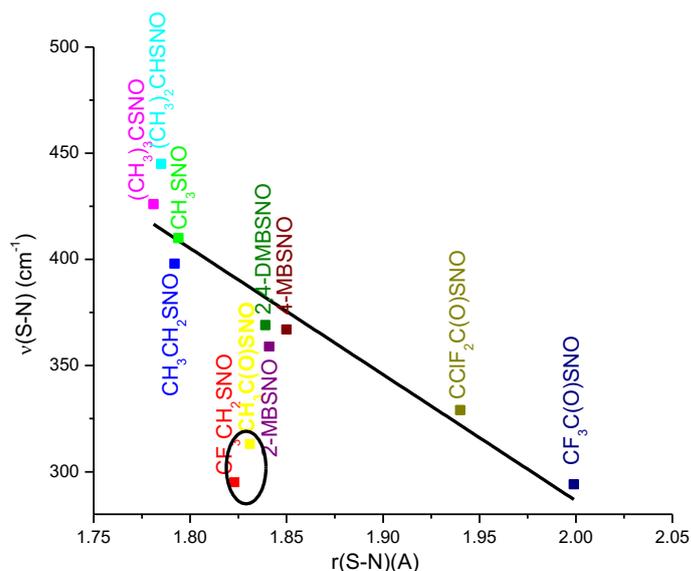


Figura 2. Dependencia de la frecuencia $\nu(\text{S-N})$ con la longitud de enlace $r(\text{S-N})$

La Figura 2 refiere a la variación del modo $\nu(\text{S-N})$ con la distancia de enlace S-N y se muestra en negro la línea correspondiente al mejor ajuste, con un $r=0,870$. Estos valores corresponden a datos calculados ya que esta zona se encuentra fuera del rango disponible de medidas de infrarrojo medio (hasta 400 cm^{-1}). Asimismo, en esta regresión no se tuvieron en cuenta los valores para las moléculas $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SNO}$ y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SNO}$ (marcadas en el gráfico) ya que es probable que la asignación de este modo normal requiera una descripción más compleja, incluyendo la posibilidad de mezcla con otras coordenadas de simetría. Los valores de frecuencia teóricos muestran un $\Delta\nu=150\text{ cm}^{-1}$ y se observa una gran variación entre los valores de distancias $\Delta r(\text{S-N})$ 0.218 \AA . Los valores de longitud de enlace S-N experimentales reportados anteriormente en literatura para derivados S-nitrosotioles fueron mostrados en la Tabla 2 del capítulo 4. Para todos los casos la determinación de los parámetros estructurales se realizó mediante medidas cristalográficas utilizando rayos X, excepto para el derivado terbutilo que fue estudiado mediante difracción de electrones en fase gaseosa en la presente tesis. En la mencionada tabla se observa que las distancias $r(\text{S-N})$ varían entre

1,728(5) y 1,792(5), con un valor de 1,770(2) para el *anti* (CH₃). Asimismo, existen reportes previos de estructuras moleculares calculadas, con distancias de enlace S-N similares a las encontradas en el presente caso, como por ejemplo *syn* 4-(CH₃)-C₆H₄SNO $r(\text{S-N})=1,85 \text{ \AA}$,¹ o las formas *syn* de los derivados CH₃SNO, CH₂CHSNO, CH₃CH₂SNO, C₆H₅, CysSNO para los que las longitudes de enlace S-N toman los valores 1,793; 1,825; 1,792; 1,854; y 1,825 Å respectivamente.²

La gran dispersión de los datos estructurales obtenidos, tanto $r(\text{N=O})$ como principalmente $r(\text{S-N})$ se debe probablemente a la naturaleza intrínsecamente compleja de los enlaces presentes en el grupo –SNO. Una aproximación al abordaje de este tema fue ofrecida recientemente por Timerghazin utilizando un modelo basado en la teoría NRT (Natural Resonance Theory) en el cual describe la estructura electrónica de los RSNOs como la combinación de tres estructuras resonantes que tendrían en cuenta globalmente las propiedades aparentemente contradictorias de este tipo de compuestos.

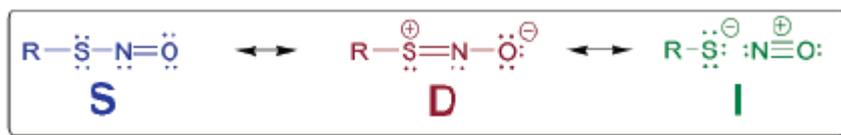


Figura 3. Estructuras resonantes de RSNO

En la Figura 3 se ilustran las estructuras involucradas en el modelo. S corresponde a la estructura convencional de S-nitrosotioles, donde se tiene un enlace simple S-N y un enlace doble N=O, mientras que la estructura zwitteriónica D posee un enlace doble S-N y un enlace simple N-O- es la forma que tendría en cuenta la existencia de conformeros *cis-trans* separados por una alta barrera energética (~10 kcal mol⁻¹) en compuestos RSNO³⁻⁵. La estructura iónica I representa la molécula RSNO como el par iónico RS⁻/NO⁺ es útil para explicar el débil e inusualmente largo enlace S-

N. Según estos autores, los resultados NRT permiten estimar las contribuciones relativas de cada una de esas estructuras, siendo S la mayoritaria (70-80%), D la segunda en importancia (~15-25%) e I hace un aporte minoritario pero no despreciable (~6-10%).

A partir de estudios NBO (Natural Bond Analysis)⁶ se establecen que las principales interacciones orbitales que determinan la barrera rotacional y la longitud del enlace S-N son la conjugación entre el par libre nS del azufre y el orbital antienlazante π^* NO (esquema de la izquierda de la Figura 4) y la hiperconjugación negativa entre el par libre del oxígeno nO y el orbital antienlazante σ^* NS (esquema de la derecha de la Figura 4). Estas interacciones orbitales sientan las bases electrónicas para las estructuras canónicas resonantes D e I. La estructura D se originaría a partir de la delocalización del par libre del S sobre el orbital antienlazante π^* NO, con lo cual una mayor interacción nS \rightarrow π^* NO está correlacionada con una disminución en la longitud de enlace S-N y un aumento en r(N-O). La estructura I surgiría a partir de la interacción entre el par libre del O y el orbital σ^* NS con lo cual cuanto más fuerte sea la misma, menor será la longitud de enlace r(N-O) y mayor r(S-N).

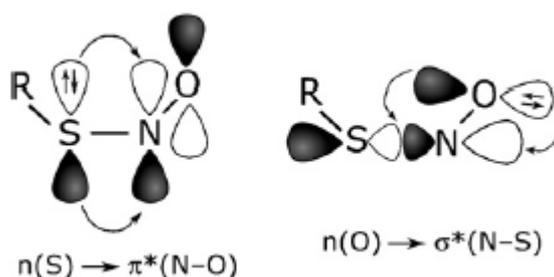


Figura 4. Representaciones esquemáticas de las interacciones NBO en RSNO

El análisis de población electrónica conocido como Orbitales Naturales de Enlace (NBO) se originó como una técnica para el estudio de efectos como la hibridización, enlaces covalentes e iónicos, en funciones de onda poliatómicas. El análisis representa

un método óptimo para transformar una función de onda en una forma localizada, correspondiente a la estructura de Lewis de la molécula. En este análisis el conjunto base de orbitales atómicos se transforma *via* orbitales atómicos naturales (NAO) y orbitales naturales híbridos (NHO)⁷, en orbitales naturales de enlace (NBO).^{8,9} Estos NBO corresponden a la representación de Lewis comúnmente utilizada, en la cual tanto los enlaces como los pares libres están localizados en átomos específicos.

El nexo de los NBO con el modelo donante→ acceptor es inmediato⁸, la interacción que involucra el orbital lleno ϕ_{AB} (donante) y el orbital antienlazante ϕ^*_{AB} (aceptor) está dada por la teoría de perturbaciones de segundo orden, y la estabilización energética del orbital ocupado se define:

Ecuación 1

$$\Delta E_{\phi\phi^*}^{(2)} = 2 \frac{\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle}{\epsilon_{\phi} - \epsilon_{\phi^*}}$$

donde \hat{F} es el operador de Fock y ϵ_{ϕ} y ϵ_{ϕ^*} son las energías orbitales NBO⁹.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las energías orbitales calculadas según la ecuación 1 y de las longitudes de enlace $r(S-N)$ y $r(N-O)$ para las dos conformaciones de los distintos S-nitrosotioles.

Tabla 1. Longitudes de enlace S-N y N=O y energías de interacción orbital (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones *syn* y *anti* de S-nitrosioles calculadas a un nivel B3P86/ 6-311+G(2df)

Compuesto	Confórme ro	r(N=O)	E(2) Lp(2)S $\pi^*NO/kcal.mol^{-1}$	r(S-N)	E(2) Lp(2)O $\sigma^*NS/kcal.mol^{-1}$
CF ₃ SNO	<i>syn</i>	1,156	22,73	1,89 9	69,1
	<i>anti</i>	1,159	21,85	1,88 6	63,1
CH ₃ SNO	<i>syn</i>	1,181	35,01	1,79 4	43,87
	<i>anti</i>	1,177	31,16	1,80 6	46
CF ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	1,174	4,53	1,82 3	48,72
	<i>anti</i>	1,168	20,71	1,83 5	51,56
CH ₃ CH ₂ SNO	<i>syn</i>	1,183	17,52	1,79 2	43,28
	<i>anti</i>	1,178	29,29	1,80 3	45,39
(CH ₃) ₃ CSNO	<i>syn</i>	1,19	39,32	1,76 0	38,44
	<i>anti</i>	1,184	33,20	1,78 1	39,81
(CH ₃) ₂ CHSN O	<i>syn</i>	1,185	7,61	1,78 5	41,88
	<i>anti</i>	1,178	30,95	1,80 2	45,02
CH ₃ C(O)SN O	<i>syn</i>	1,184	26,49	1,86 8	51,01
	<i>anti</i>	1,173	26,3	1,83 1	47,31
CF ₃ C(O)SN O	<i>syn-syn</i>	1,138	7,28	1,99 9	86,11
	<i>anti-syn</i>	1,184	26,49	1,86 8	51,01
	<i>anti-anti</i>	1,153	17,57	1,93 0	64,83
CClF ₂ C(O)S NO	<i>syn</i>	1,139	11,00	1,99 3	84,59
	<i>anti</i>	1,149	13,67	1,94 0	69,40
2-MBSNO	<i>syn</i>	1,171	14,68	1,84 1	51,04
	<i>anti</i>	1,172	14,85	1,84	48,90

				2	
4-MBSNO	<i>syn</i>	1,17	28,66	1,85 0	52,93
	<i>anti</i>	1,172	4,95	1,84 1	49,56
2,4-DMBSNO	<i>syn</i>	1,180	8,13	1,80 8	45,81
	<i>anti</i>	1,173	21,78	1,84 0	48,26

En las Figuras 5 y 6 se muestran las correlaciones entre las longitudes de enlace $r(\text{S-N})$ y $r(\text{N-O})$ con la energía de interacción orbital $n\text{O} \rightarrow \sigma^*\text{NS}$. Pueden observarse las tendencias ya mencionadas, al aumentar la energía de dicha interacción aumenta la longitud de enlace S-N (Figura 5) y disminuye la longitud de enlace N-O debido a una mayor estabilización de la forma resonante I (Figura 6).

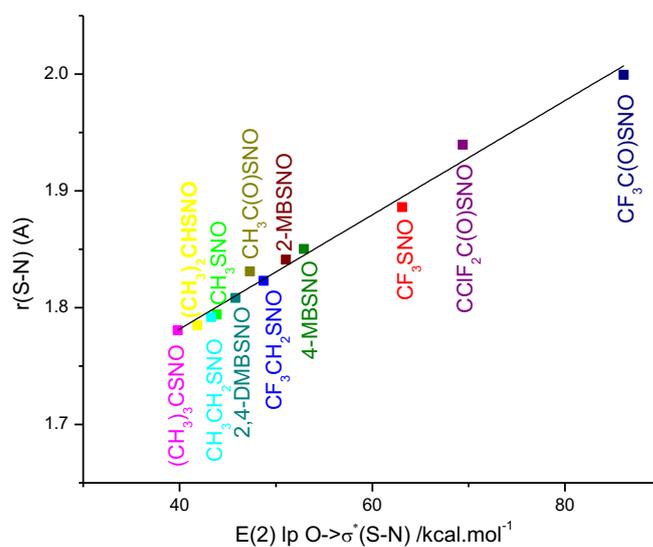


Figura 5. Variación de la longitud de enlace S-N en función de la energía de interacción orbital $n\text{O} \rightarrow \sigma^*(\text{S-N})$

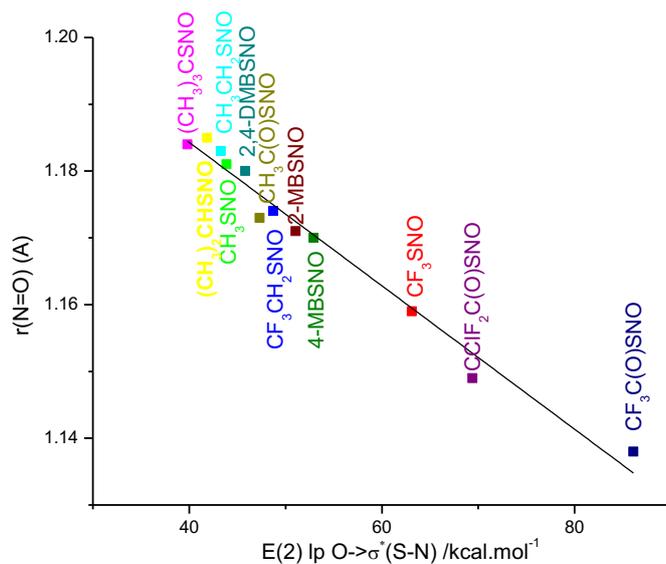


Figura 6. Variación de la longitud de enlace N=O en función de la energía de interacción orbital $nO \rightarrow \sigma^*(S-N)$

A partir de los resultados volcados en las Figuras 5 y 6 es posible inferir algunas conclusiones generales sobre las propiedades de S-nitrosotioles. Como se observa en la Figura 5, el derivado tertbutilo presenta la distancia de enlace S-N más corta lo cual se corresponde con la mayor estabilidad observada experimentalmente. Para los derivados RSNOs alquílicos, $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, CH_3CH_2- , CH_3- se observa una clara tendencia relacionada con las propiedades donoras de electrones, el carácter donador aumenta desde el sustituyente metilo hacia el tertbutilo, lo cual se traduce en una mayor estabilización de la forma resonante D lo que implica una disminución de $r(S-N)$ y una elongación del enlace N=O. El reemplazo de estos sustituyentes por otros con mayor carácter electronegativo tales como $\text{CF}_3\text{C(O)-}$, $\text{CClF}_2\text{C(O)-}$ o CF_3- se asocia sin dudas a un comportamiento inverso. Al aumentar la electronegatividad del grupo R se favorece la hiperconjugación negativa $nO \rightarrow \sigma^*(S-N)$ aumentando la longitud S-N y acortándose el enlace N=O.

En la Figura 7 se muestra como varían las energías de los orbitales donador nO y receptor $\sigma^*(S-N)$ al variar el sustituyente R

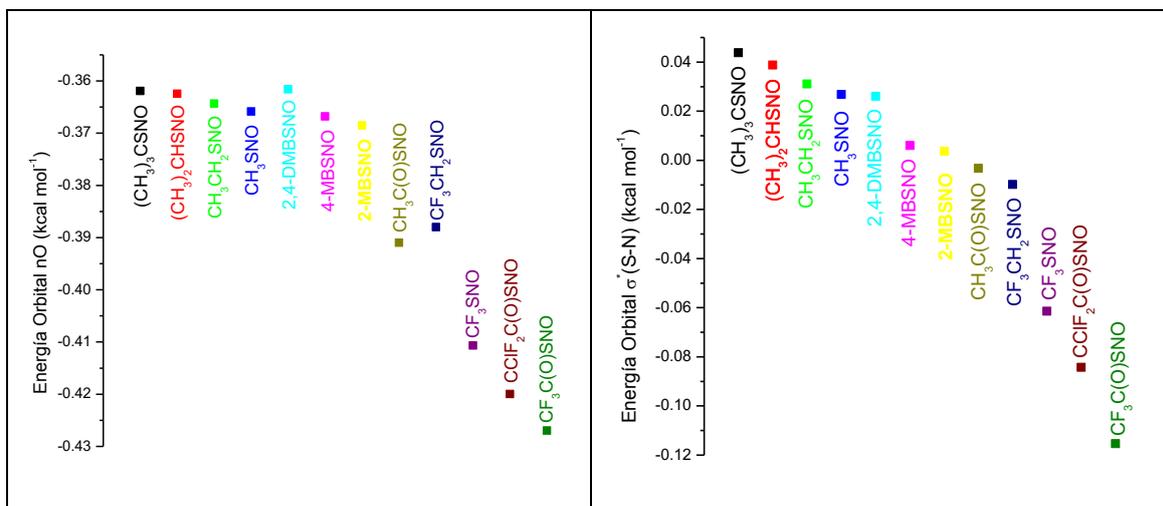


Figura 7. Variación de las energías orbitales nO (izquierda) y $\sigma^*(S-N)$ (derecha) de los distintos derivados estudiados.

En los gráficos de la Figura 7 se observa que ambos orbitales se estabilizan siguiendo la misma tendencia al variar los sustituyentes. El decrecimiento de los valores de energía observados para los S-nitrosioles alquílicos al disminuir el carácter donador del grupo R ((CH₃)₃C- > (CH₃)₂CH- > CH₃CH₂- > CH₃-) se manifiesta tanto en el orbital donador (nO) como para el aceptor ($\sigma^*(S-N)$). Lo mismo ocurre con la estabilización asociada a la sustitución por grupos R que tengan átomos electronegativos (F, Cl), el mismo comportamiento se observa en ambos orbitales. En la Figura 8 se muestra el resultado neto en la energía de la transición al variar el sustituyente R en los RSNOs

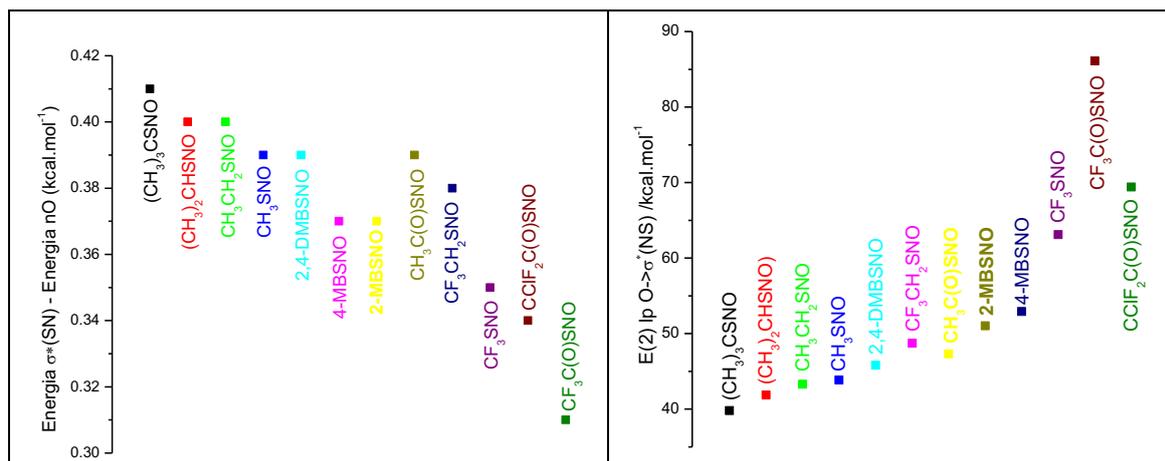


Figura 8. (izquierda) Diferencia de energía entre los orbitales aceptor $\sigma^*(\text{S-N})$ y donador $n\text{O}$. (derecha) Energía de interacción orbital $n\text{O} \rightarrow \sigma^*(\text{S-N})$

Puede notarse entonces una tendencia entre los S-nitrosotioles alquílicos, cuanto mayor es el carácter dador de electrones del grupo R ($(\text{CH}_3)_3\text{C-} > (\text{CH}_3)_2\text{CH-} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} > \text{CH}_3$) aumenta la diferencia de energía entre los orbitales donador y aceptor con lo cual la interacción se ve desfavorecida y disminuye la energía $E(2) \text{ } n\text{O} \rightarrow \sigma^*(\text{S-N})$. En el extremo inferior del gráfico se encuentran los derivados con sustituyentes R más electronegativos. La presencia de halógenos (F, Cl) influye notablemente y la diferencia de energía entre los orbitales donador y aceptor disminuye notablemente, con lo cual la interacción entre los orbitales $n\text{O}$ y $\sigma^*(\text{S-N})$ es más efectiva y la energía asociada $E(2)$ aumenta.

El mismo análisis realizado para la interacción $n\text{O} \rightarrow \sigma^*(\text{S-N})$ se desarrollará a continuación teniendo en cuenta la interacción orbital $n\text{S} \rightarrow \pi^*(\text{N=O})$. En las Figuras 9 y 10 se muestran las dependencias de las longitudes de enlace S-N y N=O con la energía entre el par libre de electrones del azufre ($n\text{S}$) y el orbital de antienlace $\pi^*(\text{N=O})$. En ambos gráficos se muestra un ajuste lineal para el cual no se tuvieron en cuenta los compuestos señalados en las figuras, ya que es probable que las longitudes de enlace requieran una descripción más compleja, posiblemente involucrando mezclamiento orbital. Las tendencias observadas son las esperadas: al aumentar la energía de

interacción $nS \rightarrow \pi^*(N=O)$ el enlace $N=O$ sufre una elongación mientras que el $S-N$ se acorta. Como se expuso anteriormente el modelo propuesto por Timerghazin sugiere una mayor estabilización de la forma D al aumentar la deslocalización del par de electrones del azufre sobre el orbital pi antienlazante NO lo cual justifica los resultados obtenidos.

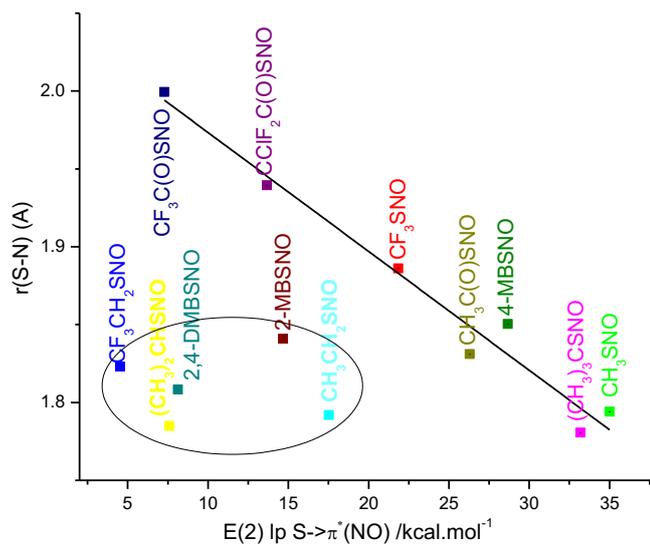


Figura 9. Variación de la longitud de enlace S-N en función de la energía de interacción orbital $nS \rightarrow \pi^*(N=O)$

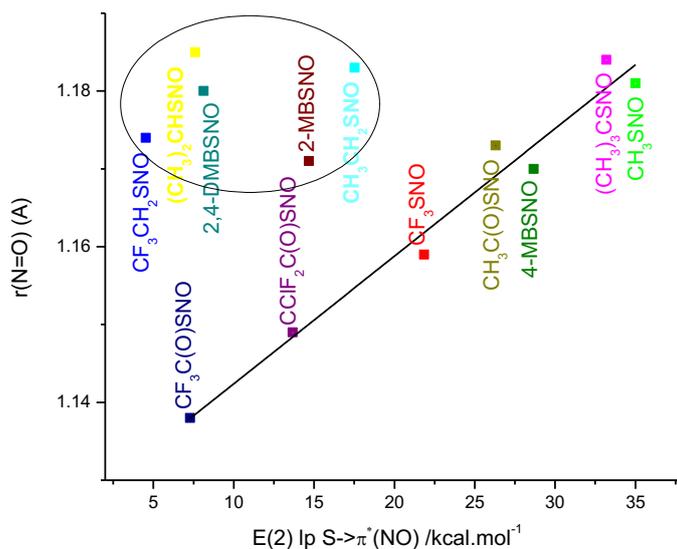


Figura 10. Variación de la longitud de enlace $N=O$ en función de la energía de interacción orbital $nS \rightarrow \pi^*(N=O)$

La Figura 11 muestra las energías de los orbitales nS (izquierda) y $\pi^*(N=O)$ (derecha) para RSNOs con distintos grupos R.

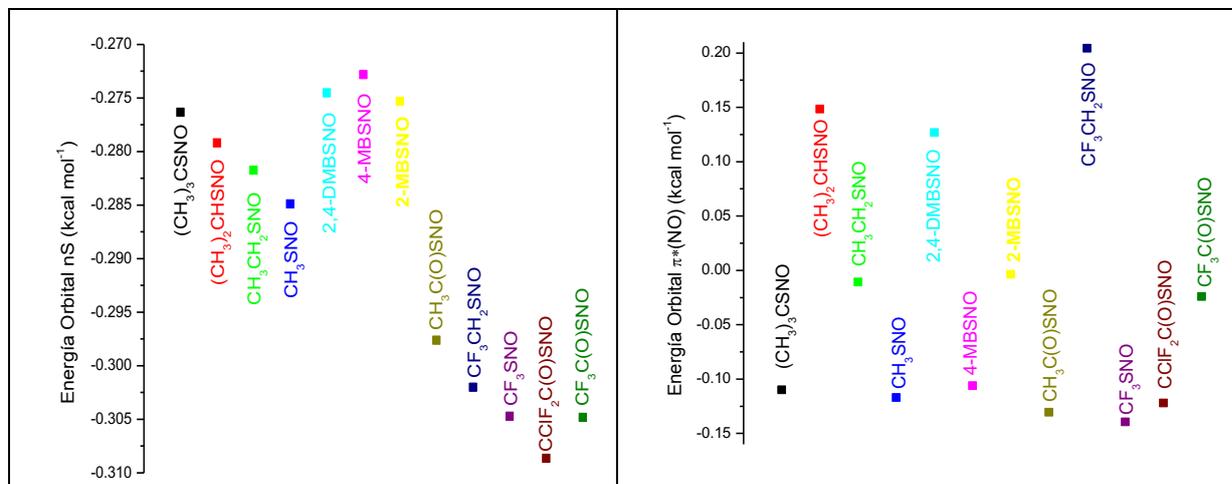


Figura 11. Variación de las energías orbitales nS (izquierda) y $\pi^*(NO)$ (derecha) de los distintos derivados estudiados.

Las variaciones observadas en la energía del orbital nS reproducen, en general, la tendencia mencionada para los orbitales nO y $\sigma^*(S-N)$ con lo cual las mismas hipótesis sugeridas en esos casos serían válidas en este caso. El gráfico de la parte derecha de la Figura 11 muestra la influencia del sustituyente R sobre la energía orbital $\pi^*(N=O)$. No es posible, luego de analizar los datos obtenidos, distinguir un patrón en los valores que toma la energía del orbital pi de antienlace (N=O) en función de la naturaleza del sustituyente R. Lo mismo sucede con la diferencia de energía entre los orbitales aceptor $\pi^*(N=O)$ y donador nS, y también con la energía de interacción orbital $nS \rightarrow \pi^*(N=O)$, no resulta sencillo establecer conclusiones a partir de las variaciones observadas en los gráficos de la Figura 12. En principio esto podría entenderse a partir de que no hay una conectividad entre este enlace con el grupo R, con lo cual para poder interpretar estos resultados deberían tenerse en cuenta, no solo las energías orbitales sino también el parámetro F_{ij} relacionado al solapamiento entre los orbitales i y j.

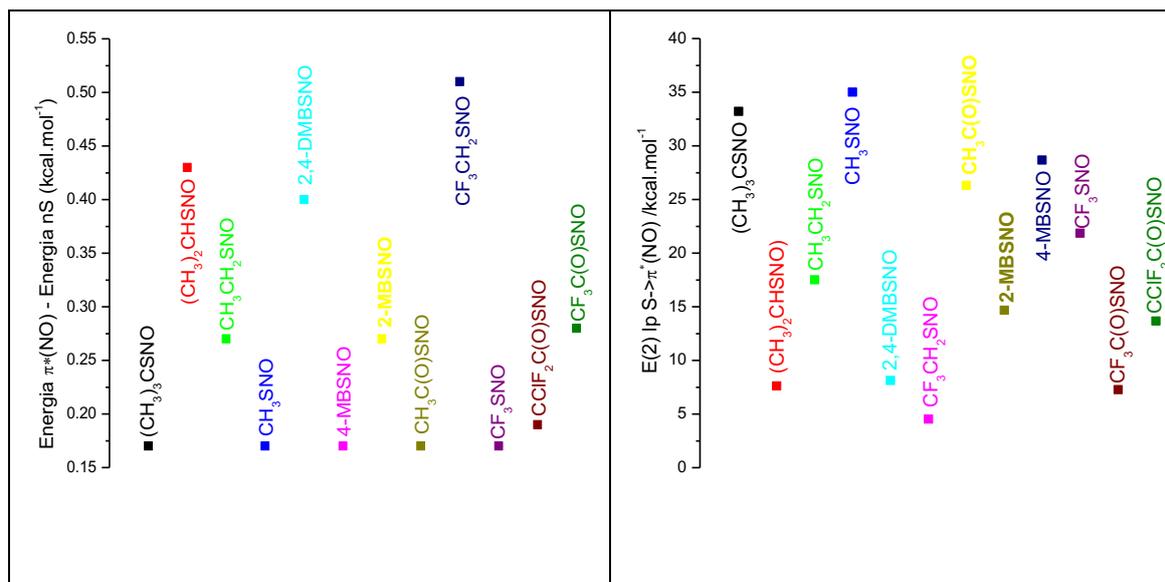


Figura 12. (izquierda) Diferencia de energía entre los orbitales aceptor $\pi^*(N=O)$ y donador nS . (derecha) Energía de interacción orbital $nS \rightarrow \pi^*(N=O)$

En conclusión, se encuentra una buena descripción tanto de la estabilidad relativa como de la geometría de los derivados S-nitrosotioles. Para ello se adoptó un modelo de estructuras resonantes propuesto para este tipo de compuestos hace algunos años y se lo complementó con cálculos NBO. De esta manera se logró sistematizar para los RSNO's la influencia los distintos sustituyentes R en las interacciones orbitales y su efecto sobre las propiedades anteriormente mencionadas.

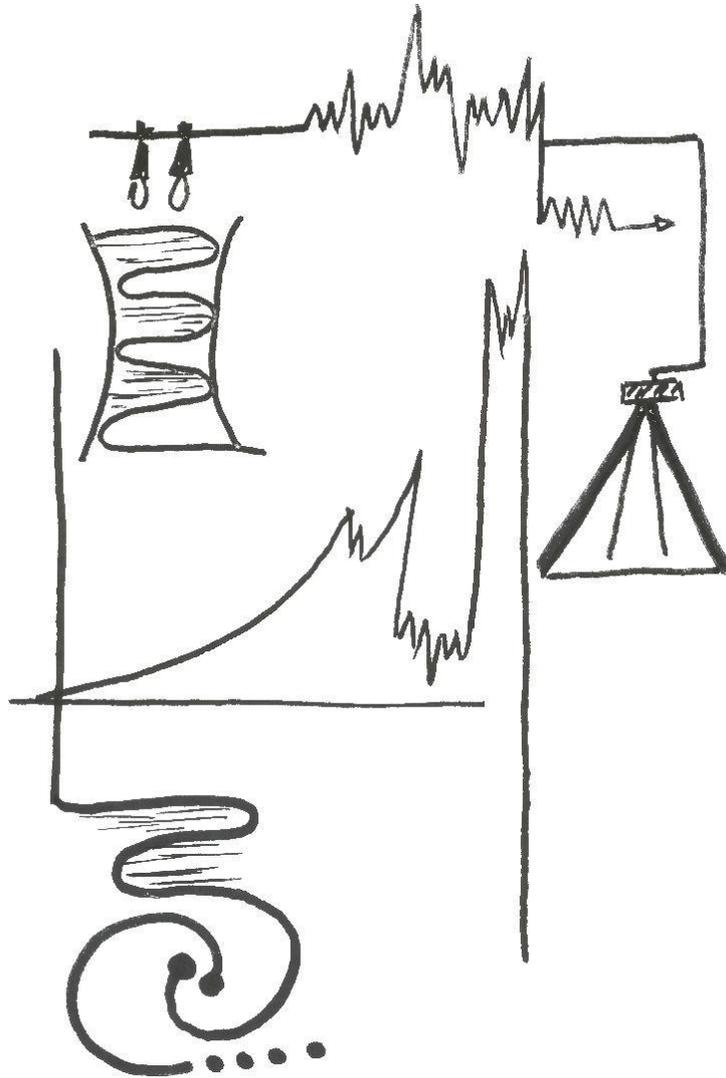
10.1 Referencias:

- (1) Marazzi, M.; López-Delgado, A.; Fernández-González, M. A.; Castaño, O.; Frutos, L. M.; Temprado, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7039.
- (2) Baciú, C.; Gauld, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9946.
- (3) Arulsamy, N.; Bohle, D. S.; Butt, J. A.; Irvine, G. J.; Jordan, P. A.; Sagan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7115.
- (4) Roy, B.; du Moulinet d'Hardemare, A.; Fontecave, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7019.
- (5) Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X.; Wu, X.; Wen, Z.; Cai, T.; Janczuk, A. *J. Chemical Reviews* **2002**, *102*, 1091.
- (6) Bharatam, P. V.; Amita. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 8289.
- (7) Foster, J. P.; Weinhold, F. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 7211.
- (8) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 899.

- (9) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735.
- (10) Timerghazin, Q. K.; Peslherbe, G. H.; English, A. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3049.
- (11) Timerghazin, Q. K.; English, A. M.; Peslherbe, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 24.

10.Conclusiones

11. Apéndices



“Didaskó Pérez, maestro de escuela, torturado y preso por tener ideas ideológicas, recibe un domingo la visita de su hija Milay, de cinco años. La hija le trae un dibujo de pájaros. Los censores se lo rompen a la entrada de la cárcel. Al domingo siguiente, Milay le trae un dibujo de árboles. Los árboles no están prohibidos, y el dibujo pasa. Didaskó le elogia la obra y le pregunta por los circulitos de colores que aparecen en las copas de los árboles, muchos pequeños círculos entre las ramas:

- ¿Son naranjas? ¿Qué frutas son?
La niña lo hace callar:
- Ssshhhh.
Y en secreto le explica:
- Bobo. ¿No ves que son ojos? Los ojos de los pájaros que te traje a escondidas.”
 (“Pájaros prohibidos” E. Galeano)

Capítulo 4.

Descripciones experimentales y teóricas asociadas a las medidas de GED

Tabla A.4.1.
Detalles experimentales de las medidas de GED

Configuración de la cámara	Corta	Larga
Distancia inyector- plato, mm	250,0	500,0
Voltaje de aceleración, kV	60	60
Corriente de los electrones rápidos, ^a μA	0,98	2,60
Longitud de onda del electrón, ^{ab} \AA	0,048616	0,048425
Temperatura de inyección, ^a K	273	276
Presión del gas de muestra, ^{a,c} mbar	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
Presión de gas residual, ^a mbar	$7,5 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$
Tiempo de exposición, ^a sec	10	8
Rango de s utilizado, \AA^{-1}	6,2 – 33,0	2,2 – 16,6
Numero de puntos de inflexión ^d	5	4

^a Valor promedio.

^b Determinado del patrón de difracción de C_6H_6 medido en el mismo experimento.

^c Presión en la cámara durante la medida.

^d Número de puntos de inflexión en la línea de base.

11. Apéndices

Tabla A.4.2. Distancias interatómicas experimentales, amplitudes cuadráticas medias y correcciones vibracionales a la geometría de equilibrio del confórmero *anti*. Todos los valores dados en Å; las correcciones se calculan utilizando el programa SHRINK a un nivel B3LYP/6-31G(d,p) considerando armonicidad y campos de fuerza cúbicos; para las amplitudes separadas en grupos se reportan desviaciones estándar promedio 3σ .

At1	At2	r_a	l_{exp}	$r_e - r_a$	G
C7	H15	1.116811	0.075065	-0.015800	700
C5	H10	1.116811	0.075065	-0.015800	700
C5	H9	1.117957	0.075163	-0.015900	700
C7	H16	1.117957	0.075163	-0.015900	700
C6	H12	1.118586	0.075262	-0.016000	700
C6	H13	1.118586	0.075262	-0.016000	700
C6	H11	1.120241	0.075557	-0.016200	700
C7	H14	1.120815	0.075655	-0.016100	700
C5	H8	1.120815	0.075655	-0.016100	700
O1	N2	1.198033	0.036893	-0.003000	700
C4	C5	1.530177	0.043707	-0.010500	701
C4	C7	1.530177	0.043707	-0.010500	701
C4	C6	1.533162	0.043792	-0.011500	701
N2	S3	1.784552	0.067308	-0.014500	702
H11	H12	1.816442	0.123614	-0.017900	702
H11	H13	1.816442	0.123614	-0.017900	702
H14	H15	1.817145	0.123414	-0.017200	702
H8	H10	1.817145	0.123414	-0.017200	702
H15	H16	1.817996	0.123014	-0.016800	702
H9	H10	1.817996	0.123014	-0.016800	702
H14	H16	1.819586	0.123514	-0.017500	702
H8	H9	1.819586	0.123514	-0.017500	702
H12	H13	1.820807	0.123114	-0.017700	702
S3	C4	1.840374	0.056306	-0.012300	702
C4	H11	2.155863	0.102092	-0.019100	703
C4	H14	2.157119	0.101904	-0.016400	703
C4	H8	2.157119	0.101904	-0.016400	703
C4	H16	2.177927	0.100209	-0.017900	703
C4	H9	2.177927	0.100209	-0.017900	703
C4	H15	2.180279	0.100209	-0.019500	703
C4	H10	2.180279	0.100209	-0.019500	703
C4	H12	2.186516	0.100209	-0.018100	703
C4	H13	2.186516	0.100209	-0.018100	703
H10	H15	2.381002	0.219348	-0.019100	703
C5	C7	2.459346	0.067151	-0.015500	703
H8	H14	2.478584	0.219536	-0.032700	703
O1	S3	2.508883	0.064514	-0.008400	703
C5	C6	2.569836	0.067339	-0.015500	703
C6	C7	2.569836	0.067339	-0.015500	703
H9	H13	2.603903	0.221043	-0.030800	703
H12	H16	2.603903	0.221137	-0.030800	703
S3	C6	2.623232	0.071860	-0.009500	703
N2	H10	2.627613	0.242234	-0.089800	703
N2	H15	2.627613	0.242234	-0.089800	703
H8	H11	2.628488	0.224622	-0.017200	703
H11	H14	2.628488	0.224622	-0.017200	703
C5	H15	2.657992	0.150313	-0.015200	703
C7	H10	2.657992	0.150313	-0.015200	703
C5	H14	2.703964	0.151537	-0.021100	703
C7	H8	2.703964	0.151537	-0.021100	703
N2	C4	2.757051	0.091732	-0.050100	703
S3	C5	2.760020	0.068281	-0.020700	703
S3	C7	2.760020	0.068281	-0.020700	703
S3	H12	2.784542	0.165005	-0.007700	703
S3	H13	2.784542	0.165005	-0.007700	703

11. Apéndices

C6	H9	2.802446	0.150407	-0.022700	703
C6	H16	2.802446	0.150407	-0.022700	703
C5	H11	2.815092	0.155587	-0.017700	703
C7	H11	2.815092	0.155587	-0.017700	703
C5	H13	2.818793	0.153327	-0.017400	703
C7	H12	2.818793	0.153327	-0.017400	703
C6	H8	2.830050	0.152291	-0.009900	703
C6	H14	2.830050	0.152291	-0.009900	703
S3	H16	2.919771	0.158883	-0.014600	703
S3	H9	2.919771	0.158883	-0.014600	703
S3	H10	2.982430	0.156246	-0.035300	703
S3	H15	2.982430	0.156246	-0.035300	703
H10	H14	3.011089	0.235358	-0.008300	703
H8	H15	3.011089	0.235358	-0.008300	703
N2	C5	3.078566	0.167454	-0.061800	703
N2	C7	3.078566	0.167454	-0.061800	703
H9	H11	3.140664	0.241857	-0.013700	703
H11	H16	3.140664	0.241857	-0.013700	703
H12	H14	3.181143	0.239785	0.003300	703
H8	H13	3.181143	0.239785	0.003300	703
N2	H16	3.415356	0.245610	-0.022500	704
N2	H9	3.415356	0.245610	-0.022500	704
C5	H16	3.434951	0.089639	-0.018900	704
C7	H9	3.434951	0.089639	-0.018900	704
C6	H10	3.516304	0.089464	-0.020500	704
C6	H15	3.516304	0.089464	-0.020500	704
C5	H12	3.518517	0.089464	-0.017900	704
C7	H13	3.518517	0.089464	-0.017900	704
S3	H11	3.631890	0.091216	-0.012700	704
H9	H15	3.669777	0.150363	-0.016200	704
H10	H16	3.669777	0.150363	-0.016200	704
O1	H15	3.699361	0.231678	-0.094000	704
O1	H10	3.699361	0.231678	-0.094000	704
H9	H14	3.726851	0.151589	-0.024000	704
H8	H16	3.726851	0.151589	-0.024000	704
S3	H14	3.737944	0.089814	-0.021400	704
S3	H8	3.737944	0.089814	-0.021400	704
H9	H12	3.808210	0.151064	-0.022100	704
H13	H16	3.808210	0.151064	-0.022100	704
H12	H15	3.813654	0.152553	-0.023200	704
H10	H13	3.813654	0.152553	-0.023200	704
H10	H11	3.820680	0.152991	-0.018100	704
H11	H15	3.820680	0.152991	-0.018100	704
H8	H12	3.826660	0.152728	-0.012100	704
H13	H14	3.826660	0.152728	-0.012100	704
O1	C4	3.864544	0.074217	-0.037400	704
N2	C6	4.058271	0.106494	-0.035000	705
N2	H8	4.084249	0.217609	-0.073700	705
N2	H14	4.084249	0.217609	-0.073700	705
O1	C5	4.189839	0.197437	-0.055600	705
O1	C7	4.189839	0.197437	-0.055600	705
H9	H16	4.301442	0.153938	-0.023400	705
N2	H12	4.333483	0.196535	-0.024500	705
N2	H13	4.333483	0.196535	-0.024500	705
H10	H12	4.340120	0.153600	-0.024300	705
H13	H15	4.340120	0.153600	-0.024300	705
O1	H16	4.366300	0.333118	-0.016500	705
O1	H9	4.366300	0.333118	-0.016500	705
N2	H11	4.881412	0.156539	-0.049200	706
O1	C6	5.037503	0.096429	-0.015200	706
O1	H12	5.196222	0.213661	-0.002500	706
O1	H13	5.196222	0.213661	-0.002500	706
O1	H14	5.225048	0.223660	-0.063500	706
O1	H8	5.225048	0.223660	-0.063500	706
O1	H11	5.941767	0.139874	-0.027100	706

Tabla A.4.3.

Distancias interatómicas experimentales, amplitudes cuadráticas medias y correcciones vibracionales a la geometría de equilibrio de la forma *syn*. Todos los valores se dan en Å; las correcciones se calculan utilizando el programa SHRINK a un nivel B3LYP/6-31G(d,p) considerando armonicidad y campos de fuerza cúbicos; para las amplitudes separadas en grupos se reportan desviaciones estándar promedio 3σ .

At1	At2	r_a	l_{exp}	$r_e - r_a$	G
C5	H10	1.115348	0.074868	-0.0159	700
C7	H15	1.115348	0.074868	-0.0159	700
C5	H9	1.117940	0.075163	-0.0160	700
C7	H16	1.117940	0.075163	-0.0160	700
C6	H13	1.118629	0.075262	-0.0160	700
C6	H12	1.118629	0.075262	-0.0160	700
C6	H11	1.120519	0.075557	-0.0161	700
C5	H8	1.120997	0.075655	-0.0162	700
C7	H14	1.120997	0.075655	-0.0162	700
O1	N2	1.203869	0.037385	-0.0021	700
C4	C5	1.531294	0.043792	-0.0102	701
C4	C7	1.531294	0.043792	-0.0102	701
C4	C6	1.534676	0.043961	-0.0111	701
N2	S3	1.757801	0.069508	-0.0134	702
H8	H10	1.814545	0.123314	-0.0173	702
H14	H15	1.814545	0.123314	-0.0173	702
H11	H13	1.816866	0.123714	-0.0177	702
H11	H12	1.816866	0.123714	-0.0177	702
H8	H9	1.816995	0.123614	-0.0177	702
H14	H16	1.816995	0.123614	-0.0177	702
H9	H10	1.819296	0.122814	-0.0163	702
H15	H16	1.819296	0.122814	-0.0163	702
H12	H13	1.821082	0.123114	-0.0175	702
S3	C4	1.841915	0.057207	-0.0134	702
C4	H11	2.153760	0.102281	-0.0185	703
C4	H8	2.154207	0.101998	-0.0178	703
C4	H14	2.154207	0.101998	-0.0178	703
C4	H9	2.177310	0.100303	-0.0181	703
C4	H16	2.177310	0.100303	-0.0181	703
C4	H10	2.187202	0.100209	-0.0180	703
C4	H15	2.187202	0.100209	-0.0180	703
C4	H12	2.189415	0.100209	-0.0182	703
C4	H13	2.189415	0.100209	-0.0182	703
H9	H13	2.204386	0.222832	-0.0343	703
H12	H16	2.204386	0.222832	-0.0343	703
C5	C6	2.396454	0.067339	-0.0165	703
C6	C7	2.396454	0.067339	-0.0165	703
H8	H11	2.428633	0.227730	-0.0234	703
H11	H14	2.428633	0.227730	-0.0234	703
C6	H9	2.532340	0.153138	-0.0247	703
C6	H16	2.532340	0.153138	-0.0247	703
O1	S3	2.549085	0.060653	-0.0176	703
C5	H13	2.562458	0.153421	-0.0189	703
C7	H12	2.562458	0.153421	-0.0189	703
S3	C6	2.609995	0.072990	-0.0109	703
C5	H11	2.640726	0.155775	-0.0193	703
C7	H11	2.640726	0.155775	-0.0193	703
C6	H8	2.662748	0.156152	-0.0140	703
C6	H14	2.662748	0.156152	-0.0140	703
O1	H10	2.695383	0.225658	-0.0921	703
O1	H15	2.695383	0.225752	-0.0921	703
H8	H14	2.724626	0.223115	-0.0393	703
C5	C7	2.730139	0.067622	-0.0145	703

11. Apéndices

S3	C5	2.767967	0.070636	-0.0193	703
S3	C7	2.767967	0.070636	-0.0193	703
S3	H12	2.769962	0.165570	-0.0096	703
S3	H13	2.769962	0.165570	-0.0096	703
H9	H11	2.881675	0.246660	-0.0150	703
H11	H16	2.881675	0.246660	-0.0150	703
S3	H9	2.918355	0.160296	-0.0141	703
S3	H16	2.918355	0.160296	-0.0141	703
C5	H14	2.940396	0.153892	-0.0227	703
C7	H8	2.940396	0.153892	-0.0227	703
H8	H13	2.947702	0.245907	0.0006	703
H12	H14	2.947702	0.245907	0.0006	703
N2	C4	2.953744	0.082597	-0.0388	703
S3	H10	3.013945	0.162085	-0.0293	703
S3	H15	3.013945	0.162085	-0.0293	703
O1	C4	3.030194	0.116314	-0.0566	703
C5	H15	3.121723	0.153421	-0.0121	703
C7	H10	3.121723	0.153421	-0.0121	703
H10	H15	3.130346	0.224527	-0.0147	703
N2	H10	3.139964	0.203525	-0.0702	703
N2	H15	3.139964	0.203525	-0.0702	703
O1	C5	3.313017	0.155182	-0.0667	704
O1	C7	3.313017	0.155182	-0.0667	704
C6	H10	3.387343	0.089464	-0.0195	704
C6	H15	3.387343	0.089464	-0.0195	704
C5	H12	3.390382	0.089464	-0.0188	704
C7	H13	3.390382	0.089464	-0.0188	704
H8	H15	3.411080	0.227384	-0.0057	704
H10	H14	3.411080	0.227384	-0.0057	704
N2	C5	3.487366	0.115664	-0.0475	704
N2	C7	3.487366	0.115664	-0.0475	704
H9	H12	3.552411	0.152378	-0.0240	704
H13	H16	3.552411	0.152378	-0.0240	704
H10	H13	3.564368	0.152991	-0.0224	704
H12	H15	3.564368	0.152991	-0.0224	704
C5	H16	3.604931	0.089990	-0.0176	704
C7	H9	3.604931	0.089990	-0.0176	704
S3	H11	3.620411	0.092005	-0.0138	704
H10	H11	3.682659	0.153868	-0.0183	704
H11	H15	3.682659	0.153868	-0.0183	704
H8	H12	3.695588	0.154744	-0.0165	704
H13	H14	3.695588	0.154744	-0.0165	704
S3	H8	3.739906	0.090954	-0.0204	704
S3	H14	3.739906	0.090954	-0.0204	704
N2	H9	3.814268	0.214941	-0.0179	704
N2	H16	3.814268	0.214941	-0.0179	704
H8	H16	3.867640	0.153167	-0.0255	704
H9	H14	3.867640	0.153167	-0.0255	704
O1	H9	3.890252	0.238950	-0.0264	704
O1	H16	3.890252	0.238950	-0.0264	704
H9	H15	4.088629	0.195634	-0.0116	705
H10	H16	4.088629	0.195634	-0.0116	705
O1	H8	4.163831	0.244091	-0.0800	705
O1	H14	4.163831	0.244091	-0.0800	705
N2	C6	4.173915	0.102550	-0.0300	705
H10	H12	4.284826	0.153149	-0.0228	705
H13	H15	4.284826	0.153149	-0.0228	705
H9	H16	4.314187	0.154501	-0.0225	705
N2	H12	4.397566	0.195746	-0.0243	705
N2	H13	4.397566	0.195746	-0.0243	705
O1	C6	4.483200	0.133090	-0.0522	705
N2	H8	4.484956	0.178392	-0.0521	705
N2	H14	4.484956	0.178505	-0.0521	705
O1	H13	4.851895	0.198145	-0.0445	706
O1	H12	4.851895	0.198145	-0.0445	706
N2	H11	5.048091	0.145161	-0.0389	706

11. Apéndices

O1 H11 5.163526 0.193203 -0.0691 706

Tabla A.4.4. Coordenadas experimentales cartesianas del confórmero *anti* de *t*Bu-SNO en Angstrom.

N	At	An	Mass	x	y	z
1	O	8	15.99491462	-2.732946097814	-0.141112835416	-0.000000000000
2	N	7	14.00307401	-1.588549164540	-0.485293988590	-0.000000000000
3	S	16	31.97207069	-0.443642695970	0.864622665781	0.000000000000
4	C	6	12.00000000	1.094159127663	-0.123821196570	0.000000000000
5	C	6	12.00000000	1.115940301719	-1.027064610781	-1.221922977630
6	C	6	12.00000000	2.168570707288	0.953719621593	0.000000000000
7	C	6	12.00000000	1.115940301719	-1.027064610781	1.221922977630
8	H	1	1.00782503	2.069101344251	-1.585525500113	-1.222942141852
9	H	1	1.00782503	1.044285322017	-0.420165364556	-2.139020938611
10	H	1	1.00782503	0.276105881904	-1.737855724012	-1.180951120492
11	H	1	1.00782503	3.151927107724	0.451807453350	0.000000000000
12	H	1	1.00782503	2.082722369826	1.582628391850	0.901553444721
13	H	1	1.00782503	2.082722369826	1.582628391850	-0.901553444721
14	H	1	1.00782503	2.069101344251	-1.585525500113	1.222942141852
15	H	1	1.00782503	0.276105881904	-1.737855724012	1.180951120492
16	H	1	1.00782503	1.044285322017	-0.420165364556	2.139020938611

Tabla A.4.5. Coordenadas experimentales cartesianas del confórmero *syn* de *t*Bu-SNO en Angstrom.

N	At	An	Mass	x	y	z
1	O	8	15.99491462	1.997343040375	0.935999445240	-0.000000000000
2	N	7	14.00307401	1.976043501562	-0.265580801235	-0.000000000000
3	S	16	31.97207069	0.411636918060	-1.037310089653	0.000000000000
4	C	6	12.00000000	-0.894267408788	0.242565831680	0.000000000000
5	C	6	12.00000000	-0.951350789054	0.925789685655	-1.357819565183
6	C	6	12.00000000	-2.153047346125	-0.615778958671	-0.000000000000
7	C	6	12.00000000	-0.951350789054	0.925789685655	1.357819565183
8	H	1	1.00782503	-1.794817722517	1.639169276452	-1.342662854227
9	H	1	1.00782503	-1.124510772805	0.175251921221	-2.145843269310
10	H	1	1.00782503	-0.018351220031	1.471953917315	-1.557822908175
11	H	1	1.00782503	-3.022184941724	0.065646405201	0.000000000000
12	H	1	1.00782503	-2.188641557322	-1.249259166343	0.901791023361
13	H	1	1.00782503	-2.188641557322	-1.249259166343	-0.901791023361
14	H	1	1.00782503	-1.794817722517	1.639169276452	1.342662854227
15	H	1	1.00782503	-0.018351220031	1.471953917315	1.557822908175
16	H	1	1.00782503	-1.124510772805	0.175251921221	2.145843269310

11. Apéndices

Tabla A.4.6. Matriz de factores de correlación para los los parámetros de *t*Bu-SNO luego de la refinación y el analisis estructural de GED. El orden de los parámetros es el siguiente: el primero es la composición *anti/syn*, los once siguientes corresponden a grupos de la Tabla 1 del capítulo 4 y el resto son grupos de amplitudes dados en las Tablas A.4.2 y A.4.3.

```

-----
1.0000
0.1060 1.0000
-0.4372 0.0111 1.0000
0.0250 0.0831 0.1712 1.0000
-0.0950 -0.6418 -0.0351 -0.0187 1.0000
0.1303 -0.4900 -0.3903 -0.2825 0.3496 1.0000
0.6333 -0.0340 -0.2651 0.0352 0.0137 0.0346 1.0000
0.0764 -0.0775 -0.4338 -0.3511 0.0632 0.6524 -0.1533 1.0000
0.0264 -0.0217 -0.2542 -0.2191 0.0340 0.5258 -0.2020 0.5253
0.2353 0.1687 0.1079 -0.0559 -0.2157 0.0491 0.1366 -0.1159
-0.1441 0.0666 0.0691 0.0649 -0.0315 0.1327 -0.3803 -0.0266
0.2668 0.1487 -0.0741 0.1633 -0.1401 -0.2716 0.0121 -0.4413
-0.0125 -0.8506 -0.0362 0.0006 0.6216 0.4161 0.0854 0.0504
0.3996 0.0347 -0.2418 -0.0778 -0.0265 0.1273 0.2338 0.0430
0.0518 -0.1275 0.0215 -0.0414 0.0144 0.0425 0.0492 -0.0170
0.2314 0.0815 -0.1496 0.0925 -0.0473 0.3066 -0.0967 0.1130
-0.3334 -0.0562 0.0386 -0.0055 0.0259 0.0544 -0.3320 0.0159
-0.0426 -0.0106 -0.0527 -0.0065 -0.0193 -0.0195 0.1485 -0.0815
0.2659 0.0303 -0.1002 -0.0007 -0.0073 0.0414 0.1837 0.0180

1.0000
0.0866 1.0000
0.6016 0.1374 1.0000
-0.1615 -0.1217 0.3448 1.0000
0.0044 -0.1503 -0.0751 -0.1014 1.0000
0.0481 0.2678 -0.0414 0.0756 0.0089 1.0000
-0.0028 -0.0046 -0.0086 0.0350 0.1387 0.0057 1.0000
0.5457 0.0973 0.6727 0.2444 -0.0544 0.1000 -0.0002 1.0000
0.2121 -0.3229 0.3714 0.1567 0.0168 -0.1926 -0.0134 0.2197
0.0125 -0.2690 0.0779 0.1384 0.0020 -0.0803 0.0089 0.0826
0.0202 0.1144 -0.0486 0.0379 -0.0074 0.1331 0.0055 0.0602

1.0000
0.5202 1.0000
-0.1914 -0.1756 1.0000
-----

```

11. Apéndices

Tabla A.4.7. Datos calculados y reportados para el radical $(\text{CH}_3)_3\text{CS}^\bullet$

Números de onda (cm^{-1}) ^a	Números de onda (cm^{-1}) B3p86/6-311+G(2df)	Asignación ^a
	221,5	T
	234,4	T
	258,5	T
	275,4	T
	290,3	T
	364,5	T
	373,2	T
	386,1	T
	582,3	$\nu_s(\text{C-S})$
	794,2	$\rho_s(\text{C-C})$
	922,4	$\rho_a(\text{C-C})$
	935,4	$\rho_s(\text{C-C})$
	973,3	$\rho_s(\text{C-C})$
	996,3	$\rho_s(\text{C-C})$
	1021,3	$\rho_s(\text{C-C})$
1165	1191,3	$\nu_a(\text{C-S})$
	1209,0	$\rho_s(\text{C-C})$
	1215,5	$\rho_s(\text{C-C})$
1290		
1300		
1398	1397,4	$\nu_s(\text{C-C})$
	1401,7	$\nu_s(\text{C-C})$
	1431,5	$\nu_s(\text{C-C})$
	1475,8	$\nu_s(\text{C-C})$
	1485,6	$\nu_a(\text{C-C})$
	1490,1	$\delta_s(\text{C-H})$
	1493,6	$\delta_s(\text{C-H})$
	1501,5	$\delta_s(\text{C-H})$
	1518,9	$\delta_a(\text{C-H})$
1554		
1568		
1634		
1706		
2857	3008,1	$\nu(\text{C-H})$
2880	3010,6	$\nu(\text{C-H})$
2906	3016,9	$\nu(\text{C-H})$
2947	3069,9	$\nu(\text{C-H})$
2977	3073,9	$\nu(\text{C-H})$
2984	3077,9	$\nu(\text{C-H})$
	3095,0	$\nu(\text{C-H})$
	3099,2	$\nu(\text{C-H})$
	3101,4	$\nu(\text{C-H})$

^a Datos tomados de la Referencia (17) del Capítulo 4.

Figura A.4.1. Estructuras moleculares y numeración de los átomos en el análisis GED de las formas *anti* (izquierda) y *syn* (derecha) de *t*Bu-SNO.

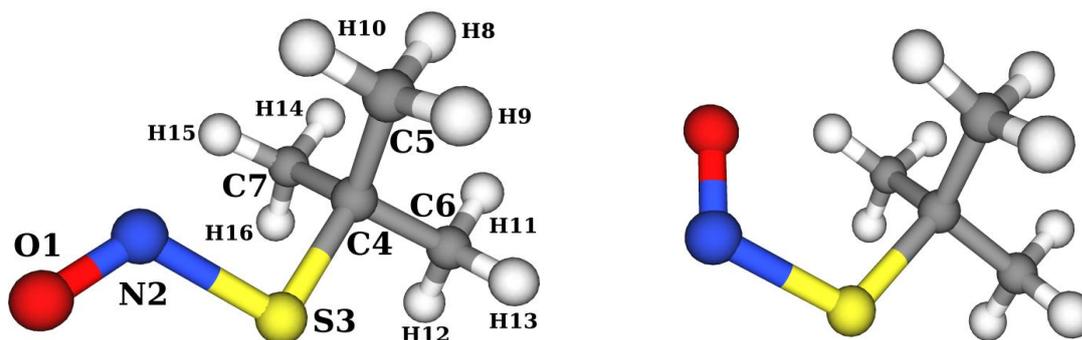


Figura A.4.2. Intensidad total de la difracción de electrones experimental y las correspondientes curvas background de *t*Bu-SNO medidas distancias detector-plato cortas y largas.

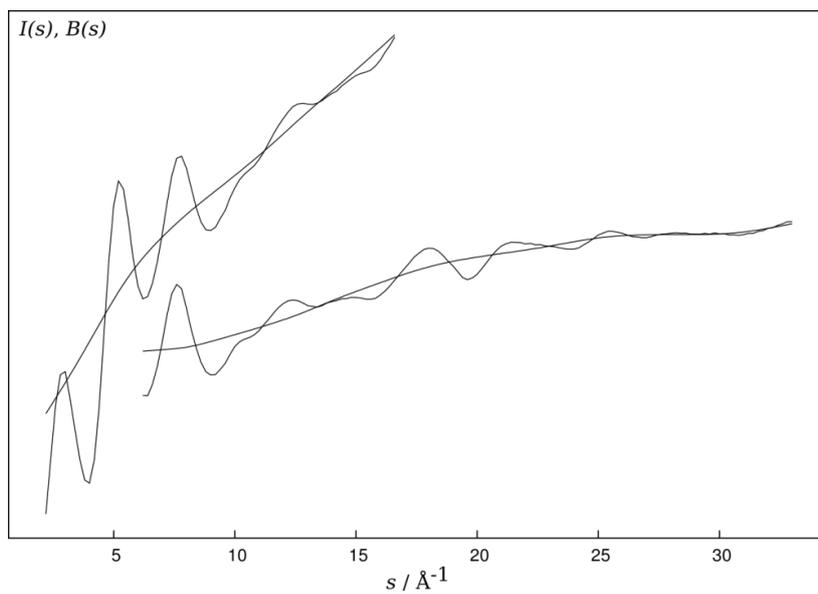
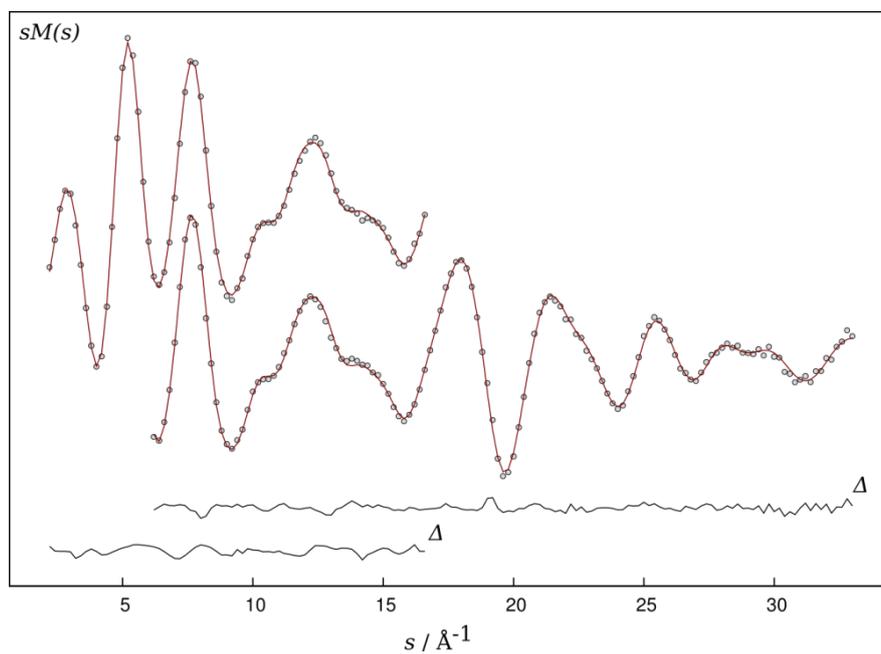


Figura A.4.3. Intensidad molecular experimental (círculos abiertos) y teórica (líneas) y las correspondientes curvas de la diferencia entre estos valores. Se muestran los resultados medidos para *t*Bu-SNO a distancias detector-plato corta y larga.



Capítulo 6.

Datos Cristalográficos

Tabla A.6.1. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de disulfuro de bis(2-metilfenilo).

Fórmula empírica	$C_{14} H_{14} S_2$
Peso fórmula	246,37
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$C 2/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.283(2) \text{ \AA}$
	$b = 12.895(3) \text{ \AA}$
	$c = 11.929(4) \text{ \AA}$
	$\beta = 98.45(2)^\circ$
Volumen	$1260.3(6) \text{ \AA}^3$
Z, densidad calculada	4, 1.298 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,392 mm ⁻¹
F(000)	520
Tamaño del cristal	0.04 x 0.34 x 0.40 mm ³
θ , Rango para la recolección de datos	2,946 hasta 26,480°.
Indices limitantes	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -14 \leq l \leq 14$
Reflexiones recolectadas	4762
Reflexiones independientes	1287 [R(int) = 0,1068]
Reflexiones [$I > 2\zeta(I)$]	976
Completado hasta $\theta = 25,242^\circ$	99,6%
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2
Datos / restricciones / parámetros	1287 / 0 / 74
Bondad del ajuste en F^2	1,007
Índices finales R [$I > 2\zeta(I)$]	R1 = 0,0767, wR2 = 0,1724
R índices (todos los datos)	R1 = 0,0894, wR2 = 0,1800
Largest diff. peak and hole	0,956 y -0,404 e.Å ⁻³

11. Apéndices

Tabla A.6.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de disulfuro de bis(2-metilfenilo).

	X	Y	z	U_{eq}
S(1)	-207(1)	2618(1)	1643(1)	43(1)
C(1)	1037(3)	1605(2)	1195(2)	38(1)
C(2)	1946(4)	936(2)	1941(2)	44(1)
C(3)	2837(4)	155(2)	1526(3)	49(1)
C(4)	2806(4)	47(2)	368(3)	50(1)
C(5)	1892(4)	718(2)	-362(2)	48(1)
C(6)	979(4)	1510(2)	18(2)	42(1)
C(7)	-18(4)	2237(3)	-793(3)	51(1)

Tabla A.6.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X de disulfuro de bis(2-metilfenilo). El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	54(1)	42(1)	35(1)	4(1)	16(1)	7(1)
C(1)	45(2)	36(2)	36(1)	0(1)	15(1)	0(1)
C(2)	53(2)	42(2)	38(2)	3(1)	12(1)	3(1)
C(3)	56(2)	42(2)	52(2)	4(1)	16(1)	4(1)
C(4)	60(2)	38(2)	59(2)	-3(1)	30(1)	3(2)
C(5)	64(2)	46(2)	37(2)	-6(1)	18(1)	-7(1)
C(6)	48(2)	42(2)	36(1)	-2(1)	12(1)	-7(1)
C(7)	66(2)	54(2)	32(2)	1(1)	10(1)	-4(2)

Tabla A.6.4. Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del disulfuro de bis(2-metilfenilo).

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	1959	1011	2717	52
H(3)	3456	-298	2023	59
H(4)	3403	-478	85	60
H(5)	1886	638	-1138	57
H(7A)	23	2016	-1557	76
H(7B)	417	2926	-689	76
H(7C)	-1129	2234	-651	76

Capítulo 7

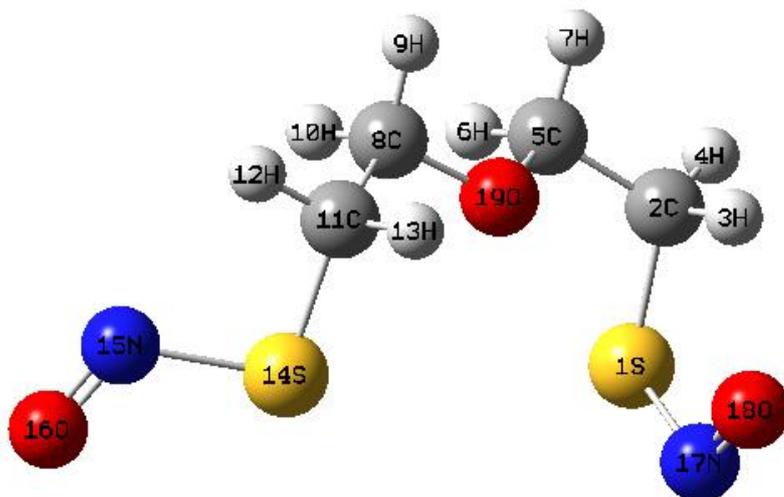


Figura A.7.1. Estructura optimizada de la forma mas estable de ONSCH₂CH₂OCH₂CH₂SNO.

11. Apéndices

Tabla A.7.1. Coordenadas internas y descripción de las mismas para la especie ONSCH2CH2OCH2CH2SNO.

Coordenada interna	Descripción	Coordenada interna	Descripción	Coordenada interna	Descripción
r ₁	r(C ₂ -H ₃)	α ₁	∠(H ₃ -C ₂ -H ₄)	α ₁₉	∠(N ₁₇ -S ₁ -C ₂)
r ₂	r(C ₂ -H ₄)	α ₂	∠(O ₁₉ -C ₈ -H ₉)	α ₂₀	∠(N ₁₅ -S ₁₄ -C ₁₁)
r ₃	r(C ₅ -H ₆)	α ₃	∠(H ₄ -C ₂ -S ₁)	τ ₁	Φ(H ₇ -C ₅ -O ₁₉ -C ₈)
r ₄	r(C ₅ -H ₇)	α ₄	∠(H ₁₂ -C ₁₁ -S ₁₄)	τ ₂	Φ(H ₁₀ -C ₈ -O ₁₉ -C ₅)
r ₅	r(C ₁₁ -H ₁₃)	α ₅	∠(H ₆ -C ₅ -O ₁₉)	τ ₃	Φ(H ₄ -C ₂ -S ₁ -N ₁₇)
r ₆	r(C ₁₁ -H ₁₂)	α ₆	∠(H ₁₃ -C ₁₁ -H ₁₂)	τ ₄	Φ(H ₆ -C ₅ -O ₁₉ -C ₈)
r ₇	r(C ₈ -H ₉)	α ₇	∠(H ₆ -C ₅ -H ₇)	τ ₅	Φ(H ₉ -C ₈ -O ₁₉ -C ₅)
r ₈	r(C ₈ -H ₁₀)	α ₈	∠(H ₉ -C ₈ -H ₁₀)	τ ₆	Φ(H ₃ -C ₂ -S ₁ -N ₁₇)
r ₉	r(N ₁₇ -O ₁₈)	α ₉	∠(H ₉ -C ₈ -O ₁₉)	τ ₇	Φ(H ₁₃ -C ₁₁ -S ₁₄ -N ₁₅)
r ₁₀	r(N ₁₅ -O ₁₆)	α ₁₀	∠(H ₆ -C ₅ -O ₁₉)	τ ₈	Φ(H ₁₂ -C ₁₁ -S ₁₄ -N ₁₅)
r ₁₁	r(C ₂ -C ₅)	α ₁₁	∠(H ₁₂ -C ₁₁ -S ₁₄)	τ ₉	Φ(O ₁₆ -N ₁₅ -S ₁₄ -C ₁₁)
r ₁₂	r(C ₈ -C ₁₁)	α ₁₂	∠(O ₁₆ -N ₁₅ -S ₁₄)	τ ₁₀	Φ(O ₁₈ -N ₁₇ -S ₁ -C ₂)
r ₁₃	r(C ₂ -S ₁)	α ₁₃	∠(O ₁₈ -N ₁₇ -S ₁)	τ ₁₁	Φ(C ₂ -C ₅ -O ₁₉ -C ₈)
r ₁₄	r(C ₁₁ -S ₁₄)	α ₁₄	∠(C ₅ -O ₁₉ -C ₈)	τ ₁₂	Φ(O ₁₉ -C ₅ -C ₂ -S ₁)
r ₁₅	r(S ₁ -N ₁₇)	α ₁₅	∠(C ₅ -C ₂ -S ₁)	τ ₁₃	Φ(O ₁₉ -C ₈ -C ₁₁ -S ₁₄)
r ₁₆	r(S ₁₄ -N ₁₅)	α ₁₆	∠(C ₂ -C ₅ -O ₁₉)	τ ₁₄	Φ(C ₅ -O ₁₉ -C ₈ -C ₁₁)
r ₁₇	r(C ₅ -O ₁₉)	α ₁₇	∠(C ₁₁ -C ₈ -O ₁₉)	τ ₁₅	Φ(C ₈ -C ₁₁ -S ₁₄ -N ₁₅)
r ₁₈	r(C ₈ -O ₁₉)	α ₁₈	∠(C ₈ -C ₁₁ -S ₁₄)	τ ₁₆	Φ(C ₅ -C ₂ -S ₁ -N ₁₇)

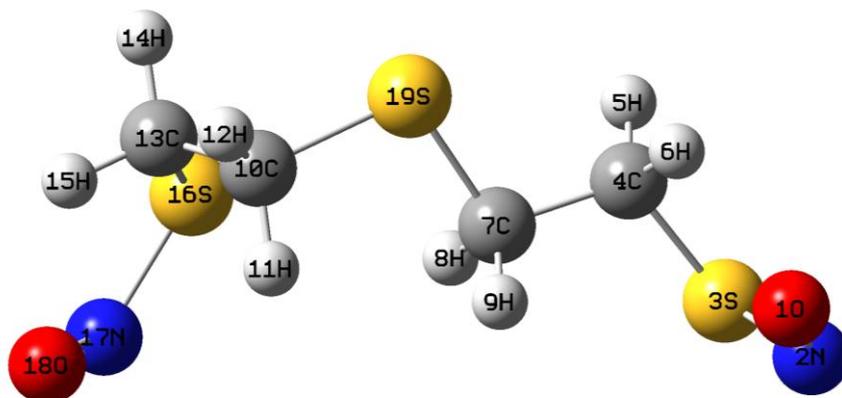


Figura A.7.2. Estructura optimizada de la forma mas estable de $\text{ONSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNO}$.

11. Apéndices

Tabla A.7.2. Coordenadas internas y descripción de las mismas para la especie ONSCH2CH2SCH2CH2SNO.

Coordenada interna	Descripción	Coordenada interna	Descripción	Coordenada interna	Descripción
r ₁	r(C ₄ -H ₅)	α ₁	∠(S ₁₉ -C ₁₀ -H ₁₂)	τ ₂	Φ(H ₅ -C ₄ -S ₃ -N ₂)
r ₂	r(C ₄ -H ₆)	α ₂	∠(H ₁₄ -C ₁₃ -S ₁₆)	τ ₃	Φ(H ₁₅ -C ₁₃ -S ₁₆ -N ₁₇)
r ₃	r(C ₇ -H ₈)	α ₃	∠(H ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₂)	τ ₄	Φ(H ₆ -C ₄ -S ₃ -N ₂)
r ₄	r(C ₇ -H ₉)	α ₄	∠(H ₈ -C ₇ -S ₁₉)	τ ₅	Φ(H ₁₄ -C ₁₃ -S ₁₆ -N ₁₇)
r ₅	r(C ₁₀ -H ₁₁)	α ₅	∠(H ₅ -C ₄ -S ₃)	τ ₆	Φ(H ₈ -C ₇ -S ₁₉ -C ₁₀)
r ₆	r(C ₁₀ -H ₁₂)	α ₆	∠(H ₅ -C ₄ -H ₆)	τ ₇	Φ(H ₉ -C ₇ -S ₁₉ -C ₁₀)
r ₇	r(C ₁₃ -H ₄)	α ₇	∠(H ₈ -C ₇ -H ₉)	τ ₈	Φ(H ₁₁ -C ₁₀ -S ₁₉ -C ₇)
r ₈	r(C ₁₃ -H ₁₅)	α ₈	∠(H ₁₅ -C ₁₃ -H ₁₄)	τ ₉	Φ(O ₁ -N ₂ -S ₃ -C ₄)
r ₉	r(N ₂ -O ₁)	α ₉	∠(O ₁ -N ₂ -S ₃)	τ ₁₀	Φ(O ₁₈ -N ₁₇ -S ₁₆ -C ₁₃)
r ₁₀	r(N ₁₇ -O ₁₈)	α ₁₀	∠(O ₁₈ -N ₁₇ -S ₁₆)	τ ₁₁	Φ(C ₇ -S ₁₉ -C ₁₀ -C ₁₃)
r ₁₁	r(C ₄ -C ₇)	α ₁₁	∠(C ₁₃ -C ₁₀ -S ₁₉)	τ ₁₂	Φ(S ₃ -C ₄ -C ₇ -S ₁₉)
r ₁₂	r(C ₁₃ -C ₁₀)	α ₁₂	∠(C ₁₃ -S ₁₆ -N ₁₇)	τ ₁₃	Φ(C ₁₀ -S ₁₉ -C ₇ -C ₄)
r ₁₃	r(C ₄ -S ₃)	α ₁₃	∠(C ₁₀ -C ₁₃ -S ₁₆)	τ ₁₄	Φ(S ₁₆ -C ₁₃ -C ₁₀ -S ₁₉)
r ₁₄	r(C ₁₃ -S ₁₆)	α ₁₄	∠(C ₇ -C ₄ -S ₃)	τ ₁₅	Φ(C ₇ -C ₄ -S ₃ -N ₂)
r ₁₅	r(S ₁₉ -C ₁₀)	α ₁₅	∠(C ₄ -C ₇ -S ₁₉)	τ ₁₆	Φ(C ₁₀ -C ₁₃ -S ₁₆ -N ₁₇)
r ₁₆	r(S ₁₉ -C ₇)	α ₁₆	∠(C ₇ -S ₁₉ -C ₁₀)		
r ₁₇	r(S ₁₆ -N ₁₇)	α ₁₇	∠(C ₄ -S ₃ -N ₂)		
r ₁₈	r(S ₃ -N ₂)	τ ₁	Φ(H ₁₂ -C ₁₀ -S ₁₉ -C ₇)		

