

ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL Y DETECCIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL CLC(O)SSNCO

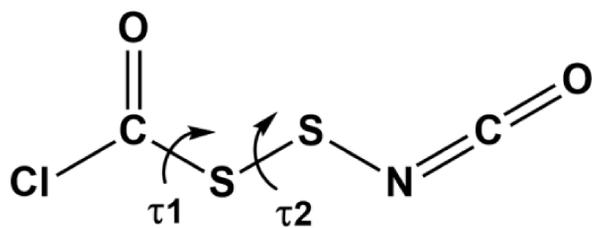
Melina G. Peluas, Carlos O. Della Védova y Rosana M. Romano

mpeluas@quimica.unlp.edu.ar

1. Introducción

Se estima que el compuesto CLC(O)SSNCO sea el principal producto de la reacción entre las especies CLC(O)SSCl¹ y AgNCO². Dado que el mismo no se encuentra descrito aún en la literatura, su estudio computacional resulta de gran interés como complemento de los resultados experimentales obtenidos. En este trabajo se presenta un análisis teórico conformacional de dicha molécula, la simulación de los espectros vibracionales de sus diferentes conformeros, y su comparación con los espectros obtenidos experimentalmente para esta reacción.

2. Cálculos Computacionales



Para esta molécula, se calculó una superficie de energía potencial en función de dos ángulos diedros, $\tau_1 = \text{Cl-C-S-S}$ y $\tau_2 = \text{C-S-S-N}$, variando ambos desde 0° hasta 360° en intervalos de 10° , utilizando la aproximación HF/6-311++G(d). La superficie de energía potencial reveló cuatro mínimos (Figura 1), los cuales fueron posteriormente optimizados utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G(d). Las estructuras optimizadas de los mínimos derivan en cuatro conformeros (Figura 2):

- syn-(+)gauche y syn-(-)gauche, con poblaciones relativas a 25°C del 57% y 42%, respectivamente.
- anti-(+)gauche y anti-(-)gauche con una diferencia de energía del orden de 0,17 Kcal/mol y un valor de población muy bajo.

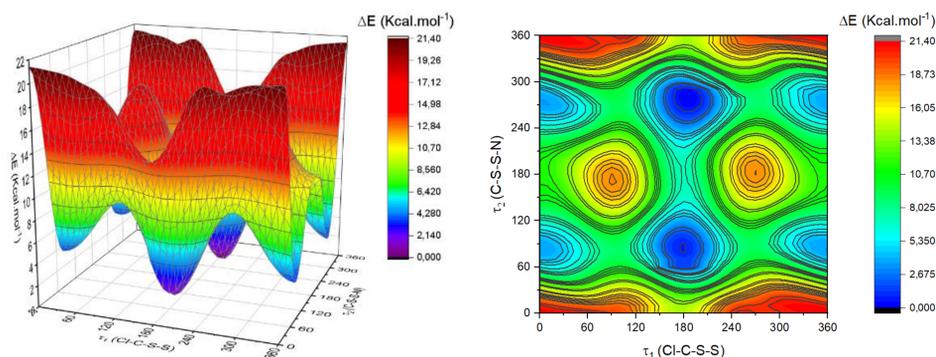


Figura 1: Superficie de energía potencial (izquierda) y mapa de contorno (derecha) del CLC(O)SSNCO calculados con la aproximación HF/6-311++G(d).

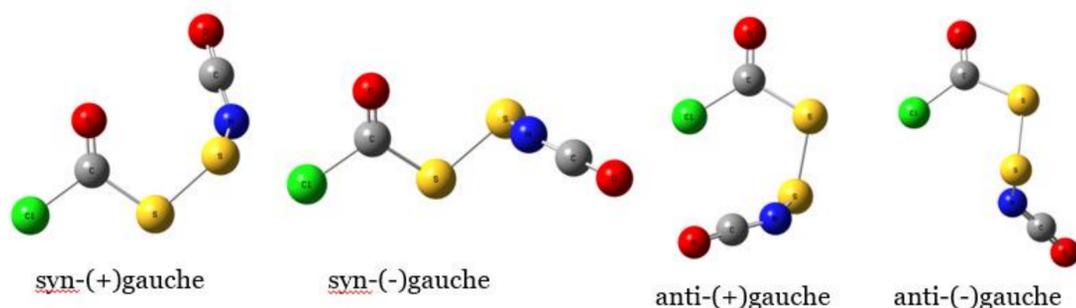


Figura 2: Conformeros de CLC(O)SSNCO calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G.

3. Resultados Experimentales

Se llevó a cabo la reacción heterogénea líquido-sólido entre CLC(O)SSCl y la sal AgNCO en una celda diseñada especialmente para su seguimiento in-situ mediante espectroscopia Raman. Los espectros Raman del líquido obtenidos experimentalmente fueron comparados con los espectros modelados del compuesto CLC(O)SSNCO (Figura 3).

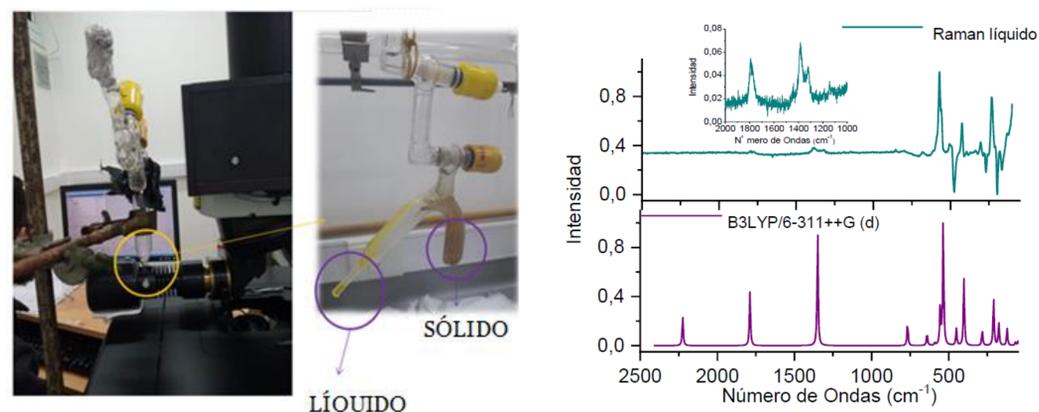
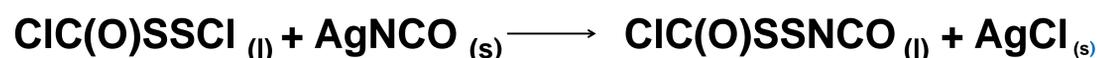


Figura 3: Celda especialmente diseñada que contiene el compuesto líquido CLC(O)SSCl y la sal AgNCO, colocada en el accesorio mini macro-chamber del espectrómetro Raman. (izquierda) Espectro Raman obtenido de la reacción entre CLC(O)SSCl y AgNCO en comparación con el espectro Raman de la especie CLC(O)SSNCO calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G(d) (derecha).

4. Conclusiones

El estudio computacional reveló que el CLC(O)SSNCO presenta cuatro conformeros, siendo la forma syn-(+)gauche CLC(O)SSNCO el mínimo global, con una población calculada del 57%. A partir de la comparación entre el espectro Raman del líquido obtenido experimentalmente de la reacción entre CLC(O)SSCl y AgNCO, y el espectro Raman simulado para el conformero de menor energía del CLC(O)SSNCO, así como por comparaciones con bibliografía de compuestos similares, se concluyó tentativamente que la especie CLC(O)SSNCO ha sido obtenida.

5. Agradecimientos

Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO y PIP-342), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X971) y la ANPCyT (PICT-2018-4355 y 2020-3746) por el apoyo financiero.

6. Referencias

- [1] Tobón, Y. A.; Cozzarín, M. V.; Wang, W. G.; Ge, M. F.; Della Védova C. O.; Romano, R. M. *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, *115*, 10203-10210.
- [2] Fan, S.; Chen, G.; Li, C.; Lv, C.; Han, Z.; Rao, J.; Hu, Y.; Zhang, C. *RSC Adv.*, **2015**, *00*, 1-3.