

UCH-FC
DOC-R
2542
C1

ESTUDIO DE LA QUIMICA DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN ESTADO
DE OXIDACION +2

Tesis

Entregada a la
Universidad de Chile en
cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al Grado de Doctor en Cien-
cias con mención en Química.

FACULTAD DE CIENCIAS

01-0211399
por

CARLOS MANUEL DIAZ VALENZUELA

1987

Patrocinante : Profesor Dr.
Guillermo González M.



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato:

CARLOS MANUEL DIAZ VALENZUELA

ha sido aprobada por la Comisión Informante Tesis como requisito de Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias con mención en Química

Director Patrocinante de Tesis:
Prof. Dr. Guillermo González M.

Comisión Informante de Tesis:

Prof. Dr. Renato Contreras

Prof. Dr. Guillermo Contreras

Prof. Dra. Irma G. Crivelli

Prof. Dr. Fernando Ibañez

Prof. Dr. Enrique Román

4/1

[Handwritten signatures and initials over horizontal lines]

A MIS PADRES

A PAULINA

A MIS HIJOS



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a mi Profesor Guía, Dr. Guillermo González, por su interés, constante ayuda y estímulo en el desarrollo del tema; como asimismo a los integrantes del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica por su gran apoyo y compañerismo. *Marcos Jiménez*

Un especial reconocimiento a los Profesores E. Fluck y H. Binder de la Universidad de Stuttgart por su cooperación en el registro de los espectros Raman, de Masas, E.S.C.A. y análisis elementales.

Deseo también manifestar mis agradecimientos a los Profesores Dr. R. Contreras y Dr. A. Aizman por su colaboración en los cálculos teóricos.

Mis agradecimientos a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, al D.I.B. (Proyectos Q-546 y Q1756) y al Proyecto PNUD-UNESCO CHI-84/006 por la Ayuda de Tesis, por el aporte financiero que hicieron posible la realización de esta Tesis.

Finalmente a todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron a la realización de esta Tesis. Muchas gracias.

RESUMEN

En el marco de un estudio de la química de compuestos de azufre (II) se sintetizaron una serie de N,N'-tiobisaminas $[R_2N]_2S$ y se estudió su reactividad frente a H_2O , alcoholes y metales en estados bajos de oxidación.

De la alcoholólisis de N,N'-tiobisaminas en presencia de HCl o de $CuCl_2$, se obtuvo una serie nueva de compuestos de azufre (II), las alcoxitioaminas $R_2N-S-OR$; éstos fueron caracterizados por análisis elemental y espectroscopías ^1H-RMN e IR.

Por reacción del complejo $M(CO)_5$ THF, generado fotoquímicamente, con las N,N'-tiobisaminas y con alcoxitioaminas, se sintetizaron los complejos del tipo $M(CO)_5[S(NR_2)_2]$ y $M(CO)_5[S \begin{array}{l} \swarrow NR_2 \\ \searrow OR \end{array}]$; éstos fueron caracterizados por análisis elemental y espectroscópico IR, ^1H-RMN y UV-visible.

Para examinar el comportamiento como ligante de las N,N'-tiobisaminas con hierro en bajo estado de oxidación, se efectuó la reacción de $Fe(CO)_5$ con N,N'-tiobisaminas en presencia de radiación ultravioleta, de la cual se aislaron los compuestos $Fe_2(CO)_6[S(NR_2)_2]_2$, ($NR_2 = N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$ y $N(CH_2-C_6H_5)_2$). El compuesto con la tiobismorfolina fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopías IR, UV-visible, Mössbauer y de masas. En estos complejos, el ligante se coordina a través del átomo de azufre, actuando éste como puente entre centros metálicos $(CO)_3Fe$.

Las propiedades coordinantes de N,N'-tiobisaminas y alcoxitioaminas en los complejos $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$, se analizaron a través de la determinación de los parámetros de Graham, en contrándose que estos ligantes se comportan como aceptores π débiles. Con el propósito de comparar las propiedades coordinantes de las tiobisaminas con la de otros compuestos de azufre divalente con enlaces S-N, se sintetizaron y caracterizaron los complejos $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{S} \begin{array}{l} \swarrow \text{NR}_2 \\ \searrow \text{R} \end{array}]$. A diferencia de los otros ligantes de S(II)-N en las sulfenamidas la capacidad aceptora π es fuertemente dependiente de la naturaleza del grupo R.

N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) sufren procesos de óxido-reducción con Cu(II) y en presencia de H_2O . Del estudio de estos procesos se determinó que:

i) N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) reaccionan en forma característica con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en CH_3CN ; en todos los casos se forma el complejo $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ y SO_2 . Estas reacciones se pueden racionalizar considerando la formación de ácido sulfoxílico que se generaría por hidrólisis y que posteriormente se oxidaría.

ii) Una aplicación sintética de las reacciones de óxido-reducción del tipo de compuestos estudiados es la reacción de N,N'-tiobisaminas con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol; en esta reacción se forman clorocupratos del tipo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3][\text{H}_2\text{NR}_2]$, constituyendo éste un buen método de obtención de este tipo de sales.

Finalmente, los resultados obtenidos fueron analizados por el método de los orbitales frontera que se basa en un estudio de orbitales moleculares para algunos compuestos de azufre (II); tal análisis es un adecuado marco teórico para racionalizar la química de azufre (II).

Abstract

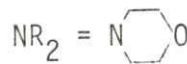
Within the scope of the study of the chemistry of sulphur compounds with sulphur in the +2 oxidation state several N,N'-thiobisamines were synthesized and their reactivity towards H₂O, alcohols and metallic species in low oxidation state was characterized.

From the alcoholysis of N,N'-thiobisamines induced by the presence of CuCl₂ and HCl, a series of alkoxythioamines R₂N-S-OR was prepared. The products were characterized by elemental analysis as well as by their IR and ¹H-NMR spectra.

The complexes M(CO)₅·S(NR₂)₂ and M(CO)₅·S $\begin{matrix} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{NR}_2 \end{matrix}$ were obtained by reaction of the complex M(CO)₅THF generated photochemically with the N,N'-thiobisamines and alkoxythioamines. The products were characterized by IR, ¹H-NMR and UV-visible spectral data as well as elemental analysis. The coordinating properties of these compounds were analyzed by estimating the Graham π parameters and comparing them with those found for sulphenamides. For this purpose, complexes of the type Cr(CO)₅S $\begin{matrix} \text{NR}_2 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$ were also prepared and characterized.

In the sulphenamides, contrarely to the other ligands, the π acceptor ability depends to a greater extend on the nature of the R' group rather than on the substituents of the amine group.

From the reaction of Fe(CO)₅ with N,N'-thiobisamines in UV-irradiated methanolic solutions, the compounds Fe₂(CO)₆[S(NR₂)₂]₂ and N(CH₂-C₆H₅)₂ were isolated. The thiobismorpholine derivative was



characterized by IR, UV-visible, Mössbauer and mass spectroscopy as well as by elemental analysis. In these complexes, the ligands are linked via the sulphur atom, binding the $(CO)_3Fe$ metallic fragments.

The reactions of copper (II) perchlorate hexahydrate with N,N'-thio bisamines and other sulphur (II) compounds produced in all studied cases, the same products, namely the complex $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ and SO_2 . This kind of reaction can be explained by the formation of sulphylic acid as a common unstable intermediate, which is formed in the hydrolysis of the sulphur compound and oxidized in a subsequent step.

In order to find synthetic applications of the redox properties of N,N'-thio bisamines, the reactions of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ with several N,N'-thio bisamines were also studied. These reactions supply a convenient synthesis method for trichlorodocuprate (II) of the type $[R_2NH_2][Cu_2Cl_3]$.

Finally, the results were analyzed by the application of the frontier molecular orbitals method on relevant sulphur (II) compounds. This theoretical analysis provided an adequate basis for explaining several aspects of the chemical reactivity of sulphur (II) compounds.

INDICE DE MATERIAS

	Pág.
1.- Introducción	1
2.- Antecedentes Bibliográficos	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Características Estructurales de compuestos de azufre (II).	6
2.3. Propiedades Básicas de compuestos de azufre (II).	9
2.4. Propiedades Oxido-Reducción	11
2.5. Estabilidad relativa de compuestos de azufre (II).	12
2.6. Planteamiento del Problema y Objetivos	15
3.- Parte Experimental	18
3.1. Aparatos y Equipos	18
3.2. Reactivos y Solventes	19
3.3. Preparación de compuestos	20
3.3.1. N,N'-tiobisaminas	20
3.3.2. Alcohólisis de N,N'-tiobisaminas	23
3.3.3. Sulfenamidas	25
3.3.4. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $M(CO)_6$ M=Cr, Mo y W.	26
3.3.5. Complejos Metálicos $M(CO)_5 \cdot S \begin{matrix} \diagup NR_2 \\ \diagdown OR \end{matrix}$	28
3.3.6. Síntesis de $Cr(CO)_5 S \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown NR_2 \end{matrix}$	28
3.3.7. Complejos derivados de la reacción de $Fe(CO)_5$ con N,N'-tiobisaminas	29
3.3.8. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en etanol	30

3.3.9. Reacción de compuestos de S(II) con	31
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo	
4.- Resultados y Discusión.	36
4.1. Caracterización vibracional de N,N'-tiobis-	
saminas.	36
4.1.1. Estimación de órdenes de enlace S-N.	42
4.2. Estudio por espectroscopia fotoelectrónica de	
rayos X, XPS de N,N'-tiobisaminas y tiobisfta	
limida.	46
4.3. Alcohólisis de N,N'-tiobisaminas	52
4.4. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $\text{M}(\text{CO})_6$ M=Cr,	
Mo y W.	60
4.5. Complejos derivados del Pentacarbonilo de Hie-	
rro con N,N'-tiobisaminas.	71
4.5.1. Reacción con la N,N'-tiobismorfolina	71
4.5.2. Reacción con la N,N'-tiobisdibencila-	82
mina.	
4.6. Reacción de Alcoxitioaminas con $\text{M}(\text{CO})_6$	
M = Cr, W.	85
4.7. Pentacarbonilo (sulfenamidas) Cr (0)	91
4.8. Reacciones de óxido-reducción	96
4.8.1. Reacción de compuestos de azufre (II)	
con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en acetonitrilo.	98
4.8.2. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
en etanol.	99

4.9. Orbitales moleculares para algunos compuestos de S(II).	102
4.9.1. N,N'-tiobisaminas	102
4.9.2. N,N'-tiobisdimetilamina protonada	109
4.9.3. Dicloruro de Azufre	111
4.9.4. Acido Sulfoxílico	114
4.9.5. N,N'-Tiobisftalimida	114
5.- Discusión General	116
5.1. Reactividad de compuestos de azufre (II) frente a H ₂ O y alcoholes. Reacciones de sustitución.	116
5.2. Compuestos de Coordinación	127
6.- Conclusiones	131
7.- Bibliografía	134
8.- Apéndices	148
1.- Nomenclaturas de los compuestos de azufre (II) y otros compuestos de azufre divalente.	148
2.- Representación pictórica de los HOMO y LUMO para compuestos de S(II).	150
3.- Teoría de orbitales fronteras y reactividad química.	152
4.- Principales resultados del cálculo de OM para metanol.	155

<u>LISTA DE TABLAS.-</u>	Pág.
1.- Compuestos de azufre (II).	4
2.- Compuestos de azufre divalente en estados bajos de oxidación.	5
3.- Distancias y ángulos de enlace (S-N) para algunas N,N'-tiobi- bisaminas.	7
4.- Aductos de N,N'-tiobisdimetilamina con ácidos de Lewis BX_3 .	10
5.- Entalpías de formación de compuestos de S(II) y sus análogos de estados mayores de oxidación en el azufre.	14
6.- N,N'-tiobisaminas y algunas propiedades físicas.	21
7.- Datos analíticos y algunas propiedades físicas de alcoxitio- aminas.	24
8.- Datos analíticos, puntos de fusión y rendimientos de complejos $M(CO)_5S B_2$.	27
9.- Datos analíticos rendimientos y punto de fusión para comple- jos $[R_2NH_2] [Cu_2Cl_3]$.	32
10.- Cantidades usadas en las reacciones de N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en CH_3CN .	33
11.- Corrimientos químicos de las especies $[R_2NH_2]^+$ en solución obtenidas como productos en las reacciones de tiobisaminas con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en CH_3CN .	35
12.- Frecuencias características Infrarrojo y Raman para la unión S-N en N,N'-tiobisaminas.	39
13.- Frecuencias promedio, constantes de fuerza y órdenes de en- lace calculadas para la unión S-N en N,N'-tiobisaminas.	44



14.- Distancias de enlace, frecuencias, constantes de fuerza y ordenes de enlace para compuestos S-N.	45
15.- Energías de enlazamiento para tiobisaminas, tiobisftalimida y para algunos otros compuestos de azufre divalente.	47
16.- Cargas atómicas sobre los átomos de azufre y nitrógeno en las N,N'-tiobisaminas, tiobisftalimida y otros compuestos de azufre divalente.	49
17.- Comparación de % contribución de II y III con valores de p_{kb} y con órdenes de enlaces S-N.	51
18.- Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de alcoxitioaminas $RO-S-NR_2$.	56
19.- Asignación de frecuencias correspondientes a vibraciones $\nu(CO)$, $\nu(S-O)$ y $\nu(S-N)$ en alcoxitioaminas, $R'O-S-NR_2$.	57
20.- Frecuencias $\nu(C-O)$, $\delta(M-CO)$ y $\nu(M-C)$ para compuestos $M(CO)_5S(NR_2)_2$.	63
21.- Algunas propiedades espectrales de $M(CO)_5S(NR_2)_2$.	64
22.- Constantes de fuerza y parámetros de Graham para los complejos monosustituídos $M(CO)_5L$ con $L=S(NR_2)_2$ y otros ligantes de azufre divalente.	66
23.- Constantes de fuerza C-O y parámetro π de Graham para complejos $Cr(CO)_5L$.	69
24.- Frecuencias $\nu(C-O)$, $\delta(Fe-CO)$ y $\nu(Fe-C)$ para los complejos $Fe_2(CO)_6[S(NR_2)_2]_2$.	74
25.- Datos espectroscópicos para complejos $Fe_2(CO)_6[S(NR_2)_2]_2$.	75

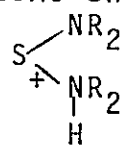
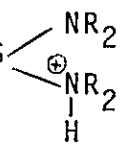
- 26.- Espectro IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ $\text{S} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ en la región de estira
miento C-O. 78
- 27.- Espectro de masas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix})_2]_2$. 79
- 28.- Frecuencias $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{M-O})$ y $\delta(\text{M-CO})$ para complejos $\text{M}(\text{CO})_5$
 $\text{S} \begin{matrix} \text{NR}_2 \\ \text{OEt} \end{matrix}$ 88
- 29.- Datos espectrales seleccionados para los complejos $\text{M}(\text{CO})_5$
 $\text{S} \begin{matrix} \text{NR}_2 \\ \text{OEt} \end{matrix}$. 89
- 30.- Constantes de fuerza k_{CO} y parámetro π de Graham para los
complejos $\text{M}(\text{CO})_5 \text{S} \begin{matrix} \text{NR}_2 \\ \text{OR} \end{matrix}$. 90
- 31.- Frecuencias $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{M-C})$, y $\delta(\text{M-CO})$ para los complejos
 $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{S} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$. 94
- 32.- Datos espectrales seleccionados para los complejos $\text{Cr}(\text{CO})_5$
 $\text{S} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$. 95
- 33.- Constantes de fuerza K_{CO} y parametro π de Graham para los
complejos $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{S} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$. 96
- 34.- Espectros infrarrojos de los compuestos $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3][\text{H}_2\text{NR}_2]$. 101
- 35.- Potenciales de ionización verticales y asignación de acuer
do a un cálculo de OM, CNDO/2 para $\text{S}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$. 106
- 36.- Coeficientes de participación de los orbitales atómicos
en los orbitales moleculares de la N,'-tiobisdimetilamina. 107

- 37.- Energias orbitales de HOMO y LUMO y cargas atómicas para compuestos de azufre (II). 108
- 38.- Coeficientes de participación de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares de la N,N'-tiobisdimetilamina protonada. 113

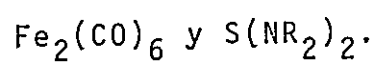
LISTA DE FIGURAS.-

Pág.

- 1.- Estructura molecular de la N,N'-tiobismorfolina. 6
- 2.- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica de la N,N'-tiobisdibencilamina y de la N,N'-tiobisdialilamina. 22
- 3.- Espectro IR de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{ClO}_4$. 34
- 4.- Espectros IR de morfolina, ftalimida, tiobisftalimida y tiobismorfolina en la región $700\text{-}1200\text{cm}^{-1}$. 37
- 5.- Espectro IR de N,N'-tiobisdietilamina en la región $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. 40
- 6.- Espectro de $\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$: (A) IR; (B) Raman y (C) Raman con Polarizador. 41
- 7.- Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de alcoxitioaminas. 55
- 8.- Espectro IR de metoxitioaminas $\text{R}_2\text{N-S-OCH}_3$ $\text{NR}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$,  y  en la zona $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. 59
- 9.- Espectros IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ y $\text{W}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$ en la region $\nu(\text{C-O})$. 62
- 10.- Espectros IR en la región (C-O) para $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 [\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$, y $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 [\text{S}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2)_2]_2$. 73
- 11.- Espectro Mosbauer de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 [\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$. 76
- 12.- Estructura de los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$. 83
- 13.- Espectro IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ en la región de estiramiento C-O. 86
- 14.- Espectro IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ en la región de estiramiento C-O. 93

- 15.- Estructura de compuestos $M[Cu_2Cl_3]$ y $M[M'_2X_3]$. 101
- 16.- Diagrama cualitativo aproximado de niveles de energía de OM para $S(NR_2)_2$. 103
- 17.- Niveles de energía principales para $S(N(CH_3)_2)_2$ obtenidos por un cálculo CNDO/2. 105
- 18.- Efecto de la protonación de $R_2N-S-NR_2$ en los HOMO y LUMO. 112
- 19.- Caminos posibles de reacción para la alcoholisis de N,N'-tiobisaminas, determinados por los requerimientos de simetría de los HOMO y LUMO. 118
- 20.- Caminos de reacción no efectivos por requerimientos de simetría en la alcoholisis de N,N'-tiobisaminas. 119
- 21.- Diferencias de energías HOMO y LUMO en la interacción de CH_3OH con $S(NR_2)_2$, S  y SCl_2 . 121
- 22.- Diferencias de energía HOMO-LUMO en la interacción de H_2O con $S(NR_2)_2$, S  y SCl_2 . 122
- 23.- Esquema de seguimiento orbital para la alcoholisis de SCl_2 . 123
- 24.- Reactividad de compuestos de S(II) en función de las diferencias de energías HOMO-LUMO. 125
- 25.- Diagrama de interacción de $M(CO)_5$ con $S(NR_2)_2$. 128

26.- Interacción HOMO - LUMO entre el fragmento



130

ABREVIATURAS EMPLEADAS.-

$^1\text{H-NMR}$	Resonancia Magnética Nuclear Protónica
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta
THF	Tetrahidrofurano
OM	Orbitales Moleculares
HOMO	Orbital molecular lleno de mas alta energia
LUMO	Orbital Molecular desocupado de más baja energfa
E_b	Energias de enlazamiento
ESCA, XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
q_i	Carga atómica sobre el átomo i

INTRODUCCION.-

El azufre se encuentra ampliamente distribuido a través de la tierra. La abundancia de este elemento en la corteza terrestre es de aproximadamente un 0,048%; se le encuentra principalmente como sulfuros metálicos y cuando las condiciones del ambiente son oxidantes como sulfatos. En el caso de los sulfatos, estos son arrastrados hacia lagos, ríos y océanos donde alcanzan concentraciones relativamente altas. En su forma elemental se le encuentra en depósitos de origen volcánico [1].

Como se espera de su configuración electrónica, el azufre forma compuestos estables con números de oxidación -2 y +6 situaciones en las que formalmente, por captación de dos electrones y pérdida de seis electrones respectivamente adquiriría una configuración de gas noble (Ar y Ne respectivamente). Aquellos compuestos en que el azufre se encuentra con número de oxidación -2, esto es, frente a elementos electropositivos, se comportan en mayor o menor grado como compuestos reductores. Por otra parte, compuestos de azufre(VI) se logran sólo con elementos muy electronegativos tales como fluor, oxígeno, cloro o nitrógeno [1].

Aquellos compuestos en que el azufre tiene estados de oxidación menores que +6, por ejemplo +4 y +2 muestran propiedades tanto oxidantes como reductoras; por ello

ese tipo de compuestos son menos estables y más reactivos que aquellos con estados de oxidación +6 0 -2. Compuestos en que el azufre presenta un estado de oxidación +2 parecen ser especialmente poco estables y su química es poco conocida [2].

Algunos compuestos que contienen azufre son de gran interés por su utilización en el campo industrial y en la medicina. Ellos han encontrado diversas aplicaciones. Por ejemplo: las sulfenamidas R_2N-SR' como herbicidas, fungicidas e insecticidas [3]; las N,N'-ditiobisaminas $R_2N-SS-NR_2$ como fungicidas y pesticidas [2], los haluros de sulfenilo $R-S-X$ y las N,N'-tiobisaminas como aceleradores en la vulcanización del caucho [2] y en la polimerización de polímeros sintéticos [4]; las sulfamidas $R-SO_2-NRH$ como medicamentos para combatir infecciones [5]. Compuestos conteniendo azufre en otras funciones han resultado tener aplicaciones interesantes; compuestos que contienen la función $C=S$ como anestésicos [6] y compuestos que contienen la función tioeter $C-S-C$ como antibióticos [5]. Recientemente han despertado interés también compuestos con azufre en estados menores de oxidación y entre ellos compuestos con enlaces S-N debido a la formación de polímeros semiconductores [7].

En el último tiempo, la investigación en compuestos de azufre ha tenido de hecho un desarrollo notable; esto debido, entre otros, a la detección de ese elemento en los centros activos de proteínas que contienen metales como Cu,

Fe, y Mo que cumplen importantes funciones biológicas. Los sitios activos en tales metaloproteínas involucran enlaces metal-azufre: Cu-S en proteínas azules [8] Fe-S en la ferredoxina y Rubredoxina [9] y Mo-S en las nitrogenasas [10]. El estado de oxidación real y otras propiedades específicas del metal- determinantes todas ellas para las funciones biológicas de esas especie - dependen en gran medida de las características que posean los átomos de azufre unidos al metal.

Aunque se sabe que en algunas metaloproteínas el azufre unido al metal se encuentra formando parte de proteínas en especies con estructuras tioeteres, se conoce muy poco acerca del efecto que tendrían sobre las propiedades de los centros metálicos eventuales cambios de los sustituyentes en el azufre, o de los cambios en su estado de oxidación. Esto es especialmente cierto en el caso de derivados divalentes de azufre en estado de oxidación +2. La escasez y restricción de los trabajos conocidos (ver más adelante sección 2, antecedentes bibliográficos) sobre este tipo de compuestos se debe seguramente a la menor estabilidad cinética y termodinámica que en general ellos poseen.

El objetivo primero de este trabajo ha sido realizar un estudio sistemático de los compuestos de S(II), especialmente de la química de aquellos compuestos con enlaces S-N.

2.- Antecedentes Bibliográficos.-

2.1. Generalidades

En este trabajo se han considerado como compuestos de azufre en estado de oxidación (II) a aquellos en que el número de oxidación formal del azufre es +2 esto es, aquellos compuestos en que el elemento se encuentra unido a dos átomos o grupos más electronegativos que el azufre.

En la tabla 1 se muestran esquemáticamente los compuestos de S(II) conocidos.

TABLA 1.-

Compuestos de Azufre(II)

Tipo de Compuesto	Nombre ^{a)}	Literatura
SX_2	Dihaluros de Azufre	[1]
$S(OH)_2$	Acido Sulfoxilico	[12]
$S(OR)_2$	Sulfoxilatos de Dialquilo	[11]
$S(NR_2)_2$	N,N'-tiobisaminas	[2]
R_2N-S-X	Halogenuros de Sulfenamidas	[11]
$R_2N-S-OR$	Alcoxitioaminas	[13-15]

a) Para una breve discusión de la nomenclatura de los compuestos de azufre (II) ver apéndice 1.

En la tabla 2 se indican además, algunos compuestos de azufre divalente con el azufre en estados de oxidación menores, los cuales con fines generalmente comparativos se mencionan a menudo en este estudio.

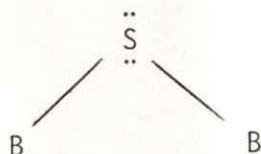
TABLA 2.-

Compuestos de azufre divalente en estados bajos de oxidación

Compuesto	Número de Oxidación	Nombre	Literatura
R-S-R	0	Tioeteres	[16]
R-S-H	-1	Tioles	[16]
R-S-X	+1	Halogenuros de Sulfenilo	[16]
R'-S-NR ₂	+1	Sulfenamidas	[3]
R ₂ N-SS-NR ₂	+1	N,N'-ditiobis-aminas	[2]

2.2. Características estructurales de compuestos de S(II).

La estructura angular esperada para los compuestos de azufre (II)



ha sido comprobada, por estudios de difracción de electrones, en el dicloruro de azufre [17] y en la N,N'-tiobisdimetilamina [18], y, por difracción de rayos X, en la N,N'-tiobis(diciclohexilamina) [19] y en la N,N'-tiobismorfolina [20]. La estructura de éste último compuesto se exhibe en la figura 1; los valores de distancias de enlace S-N y ángulos de enlace N-S-N, tanto para este como para los otros compuestos con estructuras conocidas, se reproducen en la tabla 3.

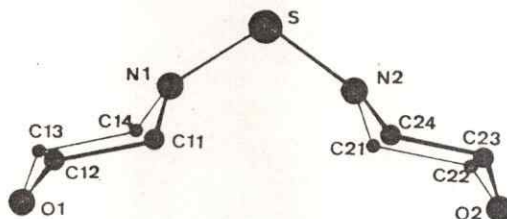


Figura 1.- Estructura molecular de la N,N'-tiobismorfolina (referencia 20).

TABLA 3.-

Distancias y ángulos de enlace S-N para algunas N,N'-tiobisaminas

	d(S-N) (Å)	∠ N-S-N	∠ C-N-C	Referencia
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$	1.688	114,5	116,5	[18]
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{S}$	1,678	113,2	117,9	[19]
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})_2\text{S}$	1,657	110,7	112,1	[20]

Tanto los valores de ángulos de enlace NSN y CNC, cercanos en algunos casos a un valor de 120° , como los valores de las distancias de enlace S-N, más corto que el esperado para una unión simple ($1,73 \text{ \AA}$ [21]), sugieren claramente un cierto carácter doble para la unión S-N.

Por otra parte, las energías libres de activación torsionales de la unión S-N, medidas por resonancia magnética nuclear protónica en algunas N,N'-tiobisaminas $(\text{R}_2\text{N})_2\text{S}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 e $i\text{-C}_3\text{H}_7$), indican una rotación impedida de esta unión debido a su carácter múltiple [22]; ello es consistente con las distancias de enlace S-N más cortas que las correspondientes a una unión simple recién mencionadas.

Sin embargo, se ha concluido de un estudio de espectroscopía ultravioleta en los compuestos $\text{R}_2\text{N-S}_x\text{-NR}_2$ que aque

llas especies con $x=1$ no presentan una conjugación entre los átomos de nitrógeno y azufre [23]. Aunque utilizando espectroscopía vibracional se podría obtener más información acerca de la naturaleza de la unión S-N, hasta el momento de comenzar este trabajo sólo se había informado la asignación tentativa de la banda $\nu(\text{S-N})$ en un par de compuestos [24,25]. Con la excepción del dicloruro de azufre [26], tampoco se ha investigado la naturaleza del enlace S(II)-sustituyente en otros compuestos de azufre. De ello que sintiéramos la necesidad de realizar un estudio vibracional más completo, tanto de las tiobisaminas como también de otros derivados de azufre (II); este estudio estimamos sería de mucha utilidad tanto en la identificación de nuevos derivados como también en el estudio de las características de la unión S-N.

Se ha sugerido que los átomos de azufre y de nitrógeno poseen una nucleofilidad baja; ello en base a los leves desplazamientos de la banda de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ que la presencia de algunos compuestos de azufre divalente inducen en el etanol y en el fenol [27].

Los radicales $(\text{R}_2\text{N})_2\text{S}^{\cdot+}$, generados química y electroquímicamente, se han estudiado por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica determinándose que existe una deslocalización extensa del electrón desapareado en los átomos de nitrógeno [28]. Estos radicales son estables en ciertos solventes pero reaccionan con agua rápidamente [29].

En los compuestos $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}$ y $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{S}$ los grupos metoxilo y etoxilo respectivamente son, de acuerdo a sus espectros de resonancia magnética nuclear protonica equivalentes [30].

2.3. Propiedades básicas de compuestos de azufre (II)

El átomo de azufre en los compuestos de S(II) del tipo SB_2 presenta dos pares de electrones no compartidos; por ello podría esperarse que tales compuestos actuen como base de Lewis y que como tales formen aductos o compuestos de coordinación con ácidos de Lewis.

Este comportamiento ha sido de hecho observado en la N,N'-tiobisdimetilamina la cual forma aductos del tipo $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3$ y C_6H_5) [31]. En la tabla 4 se muestra algunas propiedades de estos aductos:

Se observa que todos ellos, excepto el derivado con trifenilboro, son compuestos poco estables y que pueden ser aislados sólo a bajas temperaturas. Por otra parte, los intentos de formar compuestos de coordinación de la N,N'-tio-bismorfolina con sales de Cu(II) y Ag(I) ha sido infructuosos [33]. Además, como ya mencionáramos antes, un estudio IR en $\nu(\text{OH})$ del fenol ha mostrado que N,N'-tiobisaminas poseen propiedades nucleofílicas muy débiles [27].

TABLA 4.-

Aductos de la N,N'-tiobisdimetilamina con ácidos
de Lewis BX_3

Aducto	Propiedades	Referencias
$[(CH_3)_2N]_2S \cdot BF_3$	Cristales higroscópicos estables solo a temperaturas bajas. P.F. $65^\circ C$ (descompone)	[31]
$[(CH_3)_2N]_2S \cdot BH_3$	Sólido poco estable. P.F. $64-65^\circ C$ descompone	[31]
$[(CH_3)_2N]_2S \cdot B(CH_3)_3$	Estable solo a $-110^\circ C$	[32]
$[(CH_3)_2N]_2S \cdot B(C_6H_5)_3$	Sólido estable. Descompone con ácidos	[31]

De acuerdo a lo anterior, parecería ser que tanto los átomos de nitrógeno como el de azufre en las N,N'-tiobisaminas poseen una capacidad dadora de electrones baja.

Respecto a otros compuestos de S(II), sólo se conocen los aductos del SCl_2 con ácidos de Lewis del tipo $AlCl_3$, $FeCl_3$, y $SbCl_5$ [34], los cuales también son bastantes inestables. Recientemente se ha informado la existencia de algunos compuestos de coordinación de ese ligante con platino [35].

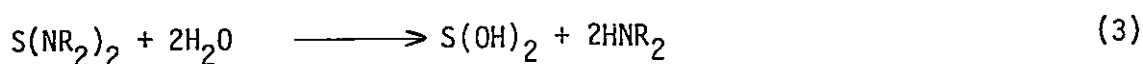
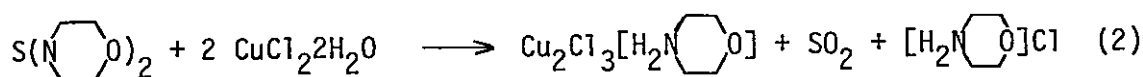
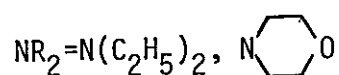
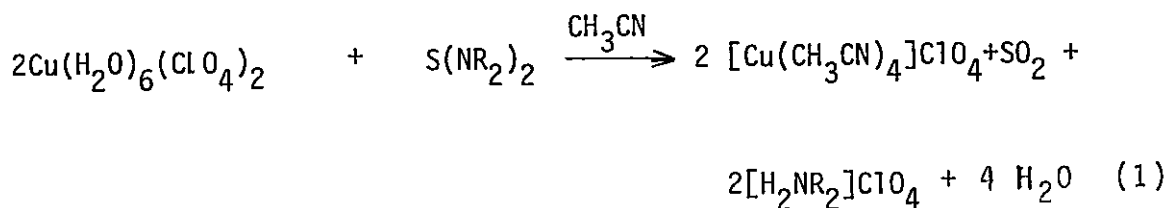
Si se considera que el átomo de azufre posee orbitales d de baja energía que son en principio aptos para una interacción por retrodonación $metal(\pi) \rightarrow S(\pi)$, se puede esperar

que la formación de compuestos de coordinación que involucran esa interacción sea factible. Ello nos llevó a realizar los experimentos con ácidos de Lewis capaces de actuar también como dadores π que se detallan más adelante. (Sección 4.4.).

2.4. Propiedades de oxido-reducción.-

Se sabe que la reacción de compuestos de azufre del tipo SB_2 ($B=Cl, OC_2H_5$ y $N(C_2H_5)_2$) con agua en ambiente ácido conduce siempre a productos de dismutación del azufre (mezclas complejas de S, SO_2 , ácidos politiónicos etc.) [36]; esto ha sido explicado considerando la formación, por hidrólisis, de un intermediario común, el ácido sulfoxílico, que sería inestable y que dismutaría formando los productos encontrados. Sin embargo, estas reacciones se han estudiado sólo en un medio heterogéneo ya que los sulfoxilatos de dialquilo y N,N'-tiobisaminas son insolubles en H_2O .

Algunos procesos de oxido-reducción han sido también investigados en nuestro laboratorio [33]. Se estudiaron las reacciones de la tiobismorfolina y de la tiobisdimetilamina con sales de Cu(II) en presencia de H_2O y en medio homogéneo (etanol y acetonitrilo como solventes). La formación de productos en tales experimentos ha sido también interpretada satisfactoriamente suponiendo la formación del ácido sulfoxílico como intermediario inestable en el medio de reacción. Los siguientes esquemas de reacción ilustran tal comportamiento:



A pesar que, como ya comentáremos, las reacciones con agua aparecen como procesos bastantes complejos, en medio homogéneo y bajo ciertas condiciones bien determinadas (solvente, anión de la sal de Cu(II) usada) se obtienen productos definidos de fácil separación y purificación [33]. Estos resultados incentivan la posible utilización de reacciones redox con fines sintéticos.

2.5. Estabilidad relativa de los compuestos de azufre(II).

Como ya mencionáramos antes, los compuestos de azufre(II) presentan una marcada tendencia a convertirse en compuestos con el azufre en estados de oxidación mayores, S(IV) y S(VI), y menores S(0) y S(-II); por ello tales compuestos son en general difíciles de manipular. Los valores de entalpías de formación señalados en la tabla 5 (Valores estimados en forma aproximada [37] mediante datos de energías de enlace [38-



40] y otros datos termodinámicos [41] indican que, en general, la estabilidad de los compuestos con azufre aumenta al crecer el estado de oxidación.

La tendencia de los compuestos de azufre (II) a cambiar estados de oxidación se manifiesta también en la relativamente alta exotermicidad de las reacciones con H_2O de las que se derivan compuestos de azufre en otros estados de oxidación. Por ejemplo, para la reacción de SCl_2 con H_2O en la cual se identificaron como productos S_8 , H_2SO_3 y HCl [36], se estima un valor de $\Delta H = -88,7$ Kcal/mol*. Tal reacción es así exotérmica y también bastante rápida. Sin embargo, este comportamiento no es general. Así, en el caso de las N,N'-tiobisaminas, aún cuando se estiman valores termodinámicamente favorables para las reacciones con agua ($\Delta H = -35$ Kcal/mol considerando como productos azufre $H_2S_2O_6$ y $NH(C_2H_6)$, y $-4,9$ Kcal/mol considerando como productos azufre SO_2 y dimetilamina [36]**, tal proceso es lo suficientemente lento como para que experimentalmente no se observe la reacción de las N,N'-tiobisaminas con H_2O . Evidentemente, en este caso serían factores de tipo cinético los que estarían gobernando la reacción. Considerando la existencia de pares de electrones solitarios en este tipo de compuestos de azufre se puede, en esos casos, esperar que el uso de protones u otros ácidos de Lewis puedan producir cambios que aceleren los procesos de hidrólisis y óxido-reducción que son termodinámicamente favorables.

* $\Delta S \approx 7$ cal/gr. mol.

** Cambios de entropías del orden de -50 y $+7$ cal/gramo mol respectivamente (estimados de reacciones similares con compuestos de S más sencillos) no invalidan esta conclusión.

TABLA 5.-

Entalpías de formación^{a)} de compuestos de S(II) y sus análogos de estados mayores de oxidación en el azufre

Compuesto	$-\Delta H_f$ (Kcal/mol)	Compuesto	$-\Delta H_f$ (kcal/mol)
SCl_2	4,7	$\text{Et}_2\text{N-S-Cl}$	7,5
SOCl_2	58,45 ^{b)}	$\text{Et}_2\text{N-SO-Cl}$	61
SO_2Cl_2	93,55 ^{b)}	$\text{Et}_2\text{N-SO}_2\text{-Cl}$	114,5
$[\text{Et}_2\text{N}]_2\text{S}$	32,12	$\text{Et}_2\text{N-S-OCH}_3$	21,9
$[\text{Et}_2\text{N}]_2\text{SO}$	75,5 ^{b)}	$\text{Et}_2\text{N-SO-OCH}_3$	74,4
$[\text{Et}_2\text{N}]_2\text{SO}_2$	149,8 ^{b)}		
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}$	76,4		
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$	128,9		
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$	181,4		

a) Estimados mediante energías de enlace y otros datos termodinámicos.

b) Datos de referencias [38], [39] y [40].

2.6. Planteamiento del Problema y Objetivos.-

Hay numerosas preguntas cuyas respuestas están inciertas y están dentro del contexto de un estudio de la química de los compuestos de azufre (II). Por ejemplo: ¿forman compuestos de coordinación las N,N'-tiobisaminas?, ¿por qué no se obtienen compuestos de coordinación con metales en estados normales de oxidación? ¿poseen las N,N'-tiobisaminas vibraciones características en infrarrojo y en Raman?, ¿puede ser utilizado el comportamiento redox de las N,N'-tiobisaminas y de otros compuestos de S(II) con fines sintéticos?, ¿por qué N,N'-tiobisaminas experimentan reacciones de alcoholisis y de hidrólisis solo en presencia de protones o de ácidos de Lewis? etc.

Este trabajo pretende contestar estas y otras interrogantes con el objeto de contribuir al entendimiento de la química de los compuestos de azufre en estados de oxidación +2. De acuerdo a ello, para el desarrollo de este estudio se ha considerado principalmente la investigación de los siguientes aspectos de esa química:

- i) Síntesis de compuestos de S(II). Con este estudio, que comprende tanto la preparación de compuestos ya informados como también la de otros nuevos, se persigue cambiar, ampliar y sistematizar los métodos de síntesis utilizados para su preparación y, así, lograr un mejor conocimiento de las reacciones en

ellas involucradas.

- ii) Caracterizaciones espectroscópicas. Mediante diversos métodos espectroscópicos, especialmente estudios vibracionales y de ESCA, se pretende averiguar las características electrónicas y estructurales de los compuestos de azufre(II) estudiados.
- iii) Propiedades químicas. Mediante tales estudios se pretende investigar fundamentalmente las propiedades ácido-base y óxido reductores de los compuestos de azu - fre(II). La investigación de estos aspectos involucra:
- a) La síntesis y caracterización de complejos con li - gantes de azufre (II), utilizando para ello meta - les en estados bajos de oxidación y en los casos en que sea posible la determinación de las propieda - des dadoras σ yceptoras π de estos ligantes azu - frados y,
 - b) El examen de una serie de reacciones de óxido-reducción de compuestos de S(II) frente a diversos agentes oxidantes y reductores y la evaluación de su posible utilización sintética.
- iv) Sistematización de la química del azufre(II), utili - zando los resultados obtenidos y algunos estudios teóricos de orbitales moleculares, se pretende ra - cionalizar el comportamiento de los compuestos de . azufre(II).

Algunas definiciones.-

- Dador σ (sigma) Se entiende por dador σ a una especie capaz de formar un enlace de simetría σ , con un metal, por donación dativa de electrones hacia el metal.
- Dador n Se entiende por una especie dadora n a un compuesto capaz de formar enlaces (de simetría σ o π) por donación de uno o más pares de electrones solitarios.

3.- Parte Experimental.-

3.1. Aparatos y Equipos.

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 621 (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}), usando ventanas de cloruro de sodio para las muestras líquidas y pastillas de bromuro de potasio para las sólidas. Para las soluciones se utilizaron celdas de 0,5 mm de espesor. Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro Coderg PH4 usando como fuente de excitación un Láser Ion-Argon CR-4 de radiación coherente (U. de Stuttgart, Alemania). Las medidas de depolarización se efectuaron con el accesorio normal de polarización. Para las mediciones se usaron muestras sólidas policristalinas o líquidos puros. Los datos de polarización fueron obtenidos en soluciones bencénicas.

Las medidas de Resonancia Magnética Nuclear de Protones se realizaron en un Espectrómetro Varian T 60. Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano.

Los espectros de absorción en la zona UV-visible e Infrarrojo cercano (700-1200 nm) fueron medidos en un espectrofotómetro Cary 17.

Los espectros Mössbauer fueron realizados en un espectrometro de aceleración constante de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Las medidas magnéticas se efectuaron en una balanza magnética Cahn Ventron Modelo RTS (Uni

versidad de Santiago). Las sustituciones fotoquímicas se realizaron utilizando una lámpara de inmersión Hanau de presión media, 150 watts. En aquellos experimentos en que se requirió una atmósfera inerte se utilizó nitrógeno (Indura) - purificado con solución de Cr(II) para eliminar el oxígeno [42] y cloruro de calcio, hidróxido de potasio y pentóxido de fósforo para eliminar el agua o argón (sin purificación previa). Las manipulaciones en atmósfera inerte fueron realizadas utilizando aparatos de vidrio corrientemente usados para estos efectos [43].

3.2. Reactivos y Solventes.

El dicloruro de azufre comercial fue purificado por destilación sobre unas gotas de PCl_3 [44]. Las aminas fueron secadas por reflujo sobre hidróxido de potasio y posteriormente destiladas. Los alcoholes fueron secados por medio de tamices moleculares de 3 Å usando el método estático. Tetracloruro de carbono fue secado con tamices de 4 Å.

Los solventes tetrahidrofurano, éter dietílico y n-pentano se secaron reflujiéndolos sobre hilos de sodio metálico y posterior destilación.

El cloruro de cobre anhidro se obtuvo a partir de la sal hidratada, deshidratandola por calentamiento a 100°C en vacío.

Los hexacarbonilos de cromo, molibdeno, wolframio (Merck y Aldrich) y el pentacarbonilo de hierro (Merck) fueron usados sin purificación adicional. Este último fue destilado en aquellos casos en que se observó un sólido en la botella.

3.3. Preparación de Compuestos.

3.3.1.- N,N'-tiobisaminas.

Estos compuesto fueron sintetizados por el método de Blake [45] por la reacción de dicloruro de azufre con un exceso de la amina correspondiente (en algunos casos se utilizó trietilamina como aceptor de HCl) en éter de petróleo como solvente. El clorhidrato de dimetilamonium formado en la reacción se filtró y el solvente fué eliminado por destilación. En aquellos casos en que la tiobisamina es un líquido, una destilación del residuo a presión reducida entrega el producto puro. Cuando la tiobisamina es un sólido permanece mezclado con la sal de amonio y su separación se realiza lavando la mezcla sólida con agua repetidas veces. El sólido que permanece insoluble se recristaliza en etanol. En el caso de la tiobis(diciclohexilamina) el residuo que se obtiene después de evaporar el solvente se disuelve en benceno obteniéndose cristales incoloros después de una lenta evaporación.

En la Tabla 6 se muestran otros detalles experimentales de la síntesis para cada uno de estos compuestos junto a algunas propiedades físicas. De las tiobisaminas que se muestran en la tabla 6 la N,N'-tiodibencilamina y la N,N'-tiobisdialila

mina no han sido informadas en la literatura por lo que se hizo una caracterización completa de ellos.



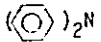
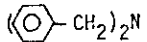
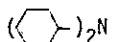
N,N' -tiobisdialilamina. Análisis: Enc. (Calc.) C 63,21 (64,28) H 8,75 (8,29); N 12,37 (12,50); S 14,13 (14,28) $^1\text{H-NMR}$: doblete 3,6 (CH_2N); multiplete 4,93,5;16 ($\text{CH}_2\text{-C}$); multiplete 5,78 (C-CH-C).

N,N' -tiobisdibencilamina. Análisis. Enc. (Calc.) C 78,24 (79,24) H 6,61 (6,60); N 6,54 (6,60); S 7,4(7,5). $^1\text{H-NMR}$: singulete 4,2 (CH_2N); multiplete 7,21 (C_6H_5).

Los espectros $^1\text{H-RMN}$ de estos compuestos se muestran en la figura 2.

TABLA 6.-

N,N' -tiobisaminas y algunas propiedades físicas

Tiobisamina	Solvente	Aceptor HCl	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$) (torr)	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	a	Exceso	20	36(14)	Sól.
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$	b	Exceso	-	85(19)	Liq.
$(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)_2\text{N}$	a	Exceso	-	75(0,1)	Liq.
	a	Exceso	125	-	Sól.
	a	Exceso	74	-	Sól.
	a	NEt_3	149	-	Sól.
	a	NEt_3	114-115	-	Sól.
	b	Exceso	160	-	Sól.

a) Eter de Petróleo

b) Eter Dietílico

Sol.) Sólido

Liq.) Líquido

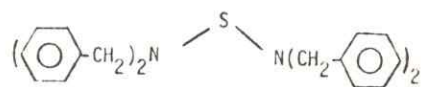
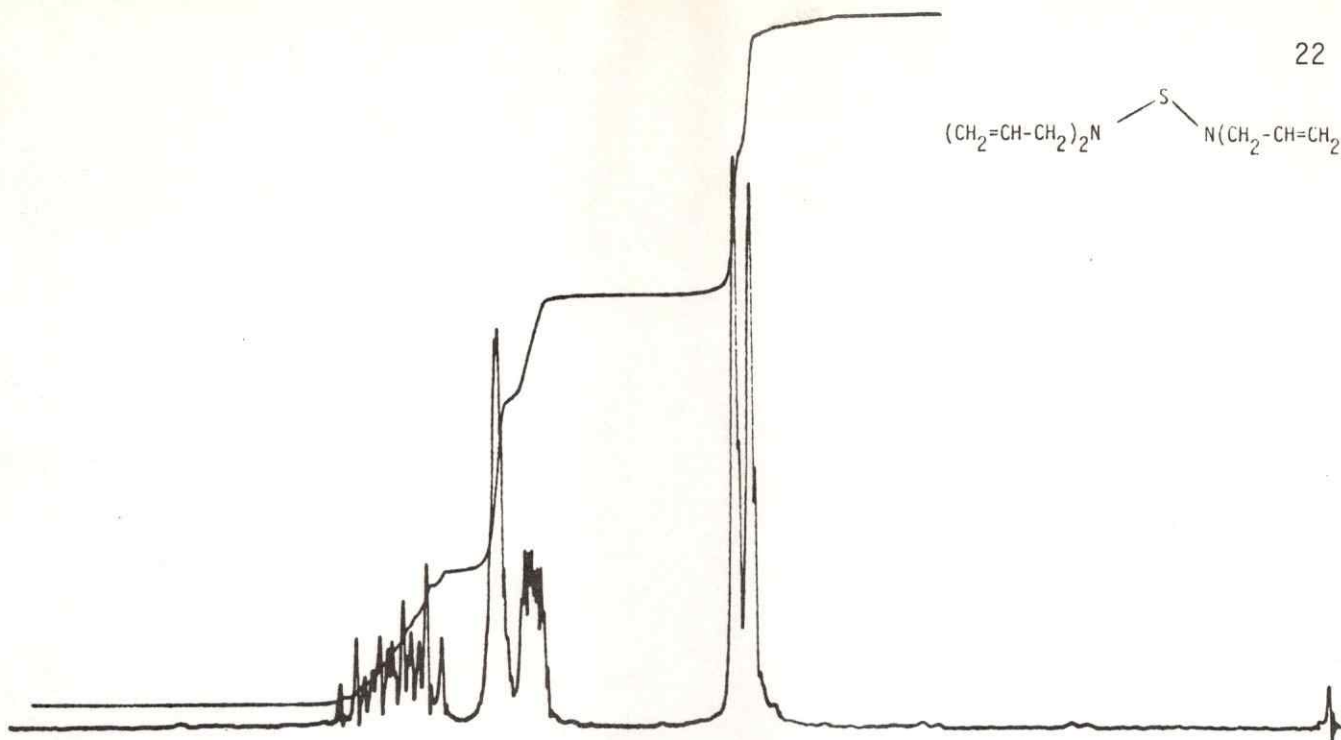


Figura 2 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica de la N,N'-tiobisdibencilamina y de la N,N'-tiobisdialilamina (en CCl_4 , usando TMS como referencia interna).

3.3.2.- Alcohólisis de N,N'-tiobisaminas

Procedimientos Generales.


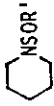
A.- A una solución de 25 mmol del alcohol en un solvente inerte (CCl_4 para IIIa-d y éter dietílico para IIa-c) conteniendo CuCl_2 en suspensión se agregó una solución de 25 mmol de la tiobisamina en el mismo solvente. La mezcla se agitó durante 24 horas en atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Después de filtrar el complejo $\text{CuCl}_2 \cdot$ amina, la solución se transfiere a una columna de alúmina básica y se eluye con CCl_4 . Enseguida se elimina el solvente a vacío y el producto crudo se fracciona por destilación a presión reducida.

B.- A una solución de las cantidades estequiométricas (generalmente 25 mmol) de la tiobisamina y el alcohol en n-pentano se agrega a temperatura ambiente la cantidad equimolar de cloruro de hidrógeno seco. La solución es agitada durante aproximadamente 15 minutos; después de filtrar el clorhidrato de la amina el solvente es eliminado a vacío. Los productos se purifican por destilación fraccionada a presión reducida.

Datos analíticos rendimientos y algunas propiedades físicas de los productos sintetizados se muestran en la tabla 7.

TABLA 7

Datos Analíticos y algunas Propiedades Físicas de Alcoxitioaminas

Compuesto	R'	Nº	Encontrado % (Calculado)				Rendimiento (%) ^a		Pto. de ebullición °C (mmHg)	n _D ^{25 °C}
			C	H	N	S	A	B		
	CH ₃	Ia	39,05 (40,24)	7,20 (7,42)	9,33 (9,38)	20,72 (21,48)	27	50	25 (0,2)	1,486
	CH ₂ CH ₃	b	43,93 (44,14)	7,50 (8,02)	8,42 (8,58)	19,72 (19,64)	23	56	42 (0,2)	1,481
	CH(CH ₃) ₂	c	46,50 (47,43)	7,75 (8,52)	7,36 (7,90)	17,43 (18,08)	40	60	90 (0,2)	1,475
	CH ₃	IIa	48,61 (48,97)	8,81 (8,84)	9,67 (9,52)	22,57 (21,76)	32	66	35 (0,1)	1,489
	CH ₂ CH ₃	b	51,51 (52,13)	9,62 (9,37)	8,76 (8,68)	-	40	74	40 (0,08)	1,480
	CH(CH ₃) ₂	c	54,90 (54,85)	10,04 (9,71)	7,82 (8,00)	18,88 (18,28)	30	40	45 (0,09)	1,473
(CH ₃) ₂ NSOR'	CH ₃	IIIa	34,31 (33,04)	8,90 (8,41)	13,64 (13,08)	30,32 (29,90)	-	-	64 (20)	1,442

a) Usando CuCl₂ : A; Usando HCl: B.

3.3.3.- Sulfenamidas.-

A.- N,N'-dimetilamina-metilsulfenamida, $\text{CH}_3\text{-S-N}(\text{CH}_3)_2$. Este compuesto fue sintetizado de acuerdo al método informado previamente en la literatura [46-49], por reacción del cloruro de metil-sulfenilo $\text{CH}_3\text{S-Cl}$ con dimetilamina en éter dietílico como solvente. Durante la reacción es necesario mantener una temperatura entre -15 y -20°C . El residuo, que queda después de evaporar el solvente, se destila a presión reducida; sin embargo, el espectro de $^1\text{H-NMR}$ del destilado indicó siempre que el compuesto estaba impurificado con restos de $\text{CH}_3\text{-SS-CH}_3$ y $\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ [49]. En la literatura se ha informado que una destilación a presión reducida usando trampas a tres temperaturas diferentes, -25 , -74 , -183°C separa la mezcla obteniéndose el compuesto puro [48]. Sin embargo, usando este procedimiento no se logró la total separación de la sulfenamida pero si un enriquecimiento del producto. Por resonancia magnética nuclear protónica se estimó un 90% de pureza del compuesto.

b.- N,N'-dimetilamina-bencenosulfenamida. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-N}(\text{CH}_3)_2$. Este compuesto se obtuvo por un método similar al usado en la preparación de la N,N'-dimetilamina-metilsulfenamida. Después de evaporar el éter dietílico el producto fue purificado mediante dos destilaciones sucesivas a presión reducida. Medidas de Resonancia Magnética Nuclear Protónica e IR indican que el compuesto se obtiene puro.

3.3.4. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $M(CO)_6$, $M=Cr, Mo$ y W
Preparación. Procedimientos Generales.-

Una solución de 3,5 mmol del hexacarbonilo $M(CO)_6$ en aproximadamente 60 ml de tetrahidrofurano es irradiada por 90 minutos (para $Mo(CO)_6$ 120 minutos) a temperatura ambiente. Luego se agregó una solución de 3 mmol de la tiobisamina en 20 ml de solvente; la mezcla se agita durante 60 minutos. Después de eliminar el solvente a vacío, el exceso del hexacarbonilo se sublima del residuo a presión reducida y a temperatura ambiente. El sólido - de color café amarillo - es entonces redissuelto en una mezcla benceno-n-pentano (para IV_a n-pentano puro) y filtrado en una frita con Kiesilgur. De la solución amarilla resultante se recupera un sólido del mismo color por evaporación del solvente al vacío. Numerosos intentos de recristalizar los productos fueron fallidos. Pesos moleculares (mediciones crioscópicas en benceno) IV_c 377 (calc. 395). VI 500 (calc. 528). Los datos analíticos y otras propiedades se muestran en la tabla 8. Los compuestos son sólidos no muy estables y en contacto con el aire descomponen al cabo de unas horas (se observa un cambio de coloración de amarillo a verde). En solución son aun menos estables observándose una rápida descomposición (verificada por 1H -NMR). En general los compuestos de cromo son los más estables y los derivados de molibdeno los más inestables. De los derivados de cromo los con la tiobismorfolina y tiobispiperidina como ligantes son los más estables. El derivado de la tiobisdimetilamina es muy inestable y se obtiene con un rendimiento bajo.

TABLA B

Datos analíticos, puntos de fusión y rendimientos de complejos $M(CO)_5 \cdot SB_2$

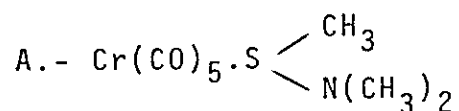
Nº	M	SB ₂	Análisis (%): Encontrado (Calculado)			Rendimiento %	Pto. fusión °C
			C	H	N		
IV a	Cr	$S[N(CH_3)_2]_2$	-	-	-	8	70-71
b	"	$S(N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array})_2$	46,13 (45,91)	5,68 (5,1)	7,67 (7,14)	30	61-62
c	"	$S(N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O)_2$	40,58 (39,36)	4,81 (4,04)	7,50 (7,07)	40	79-80
d	"	$S[N(CH_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---})_2]_2$	64,23 (64,28)	5,27 (4,54)	4,88 (4,54)	30	90 (dec)
V a	Mo	$S(N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O)_2$	36,72 (35,43)	4,60 (3,63)	7,49 (6,35)	35	80 (dec)
VI a	W	$S(N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O)_2$	29,43 (29,53)	3,47 (3,03)	5,26 (5,30)	42	93-95
VIIa	Cr	$S \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N \\ \\ O \end{array}$	36,83 (37,16)	3,85 (3,66)	3,90 (3,94)	60	79
IX a	Cr	$S \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N(CH_3)_2 \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	44,58 (45,23)	3,26 (3,47)	3,97 (4,06)	50	64
IX b	Cr	$S \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	33,66 (33,99)	3,17 (3,18)	4,88 (4,94)	-	-

3.3.5.- Complejos $M(\text{CO})_5\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{OEt} \end{matrix}$ $M = \text{Cr y W}$.

Preparación. Procedimiento General.

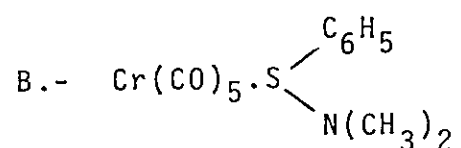
Una solución de 3 mmol de la alcoxitióamina fue agregada sobre una solución (tetrahidrofurano) del complejo $M(\text{CO})_5\text{THF}$ generado fotoquímicamente (similar al experimento anterior). Inmediatamente se observa un cambio de color de naranja a amarillo. Se elimina el solvente a vacío y el exceso de hexacarbonilo se sublima a presión reducida. El residuo amarillo-verdoso que queda es disuelto en una mezcla benceno-n-pentano y filtrado a través de Kiesilgur; a la solución amarilla resultante se evapora el solvente quedando un sólido amarillo, en el caso del complejo con la etoxitió morfolina y un aceite en el caso del complejo con la etoxitió piperidina. El compuesto $\text{W}(\text{CO})_5\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{OEt} \end{matrix}$ también se obtuvo como un aceite muy inestable. Los datos analíticos para el compuesto sólido se muestran en la tabla 8. Para los complejos que se aíslan como aceites, solo se analizaron espectroscópicamente

3.3.6.- Síntesis de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{NR}_2 \end{matrix}$



Sobre una solución de 3,5 mmol de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ - previamente irradiada por 90 minutos - se agregó 7 ml de la N,N'-dimetilamina-metilsulfenamida (obtenida con aproximada

mente un 90% de pureza), siempre en tetrahidrofurano como solvente. Inmediatamente se observó un cambio de color en la solución de naranja a amarillo. Después de agitar la solución por 15 minutos se elimina el solvente a presión reducida permaneciendo un residuo sólido amarillo-naranja del cual mediante una sublimación se obtienen cristales amarillos. Estos son estables siempre que se mantengan a bajas temperaturas (0-20°C) y en una atmósfera inerte.



Este se obtiene a través de un procedimiento similar al utilizado en la síntesis de los otros derivados $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}(\text{NR}_2)_2$. Es un sólido amarillo cuyos datos analíticos se muestran en la tabla 8.

3.3.7.- Complejos derivados de la reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con N,N'-tiobisaminas.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{NR}_2)_2]_2$ una solución de la tiobisamina ($1,5 \cdot 10^{-2}$ moles) y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($2,2 \cdot 10^{-2}$ moles) en metanol fue irradiada por dos horas con burbujeo de N_2 ; se forma un sólido negro y la solución se torna de un color rojizo oscu-

ro. Después de eliminar el solvente a presión reducida, el residuo se disolvió en una mezcla n-pentano-benceno y después se filtró a través de Kiesilgur. Luego de eliminar el solvente a vacío se aísla un sólido café rojizo como producto de la reacción con la tiobismorfolina, y una pasta también de color café-rojizo en el caso de la reacción con la tiobisdibencilamina. Esta última no pudo obtenerse como sólido y se caracterizó solo espectroscópicamente.

Análisis para $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$; C 38,63 (38,68); N 9,74 (7,52) H 5,77 (4,29). Punto de fusión 62-65°C, con descomposición.

Reacciones de óxido-reducción

3.3.8.- Reacción de N,N'-tiobisaminas con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol.

Procedimiento General.-

A una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9 mmol) en etanol previamente desoxigenado con N_2 se agrega la cantidad equivalente de la N,N'-tiobisamina respectiva disuelta también en alcohol. Todas las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente con agitación magnética y en atmósfera de N_2 . Los sólidos blancos formados se filtraron en corriente de N_2 y a presión reducida. Los datos analíticos para los compuestos se muestran en la tabla 9. Los sólidos derivados de las reac

ciones con tiobisdialilamina y con tiobisdimetilamina se obtienen como cristales blancos en forma de agujas muy sensibles al oxígeno (especialmente en el caso del derivado de la dimetilamina). En la reacción con la tiobisdibencilamina los productos permanecen en solución, pero la adición de ciclohexano permite la separación de un sólido blanco que de acuerdo a su análisis, correspondería una mezcla de los compuestos $[(C_6H_5-CH_2)_2NH_2]Cu_2Cl_3$ y $[(C_6H_5-CH_2)_2NH_2]Cl^{(*)}$. Todos los intentos de obtener el complejo de cobre puro fracasaron. Por otra parte, la reacción de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ con la tiobispiperidina origina solo un sólido negro, no siendo posible en este caso obtener el complejo $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2] Cu_2Cl_3$.

3.3.9.- Reacción de compuestos de S(II) con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en acetonitrilo.

Procedimiento General.-

Una solución del compuesto de S(II) (N,N'-tiobisaminas, etoxitiomorfolina $Cr(CO)_5S(N\text{C}_4\text{H}_7O)_2$ y dicloruro de azufre) disuelto en acetonitrilo se agregó gota a gota sobre la cantidad equivalente de perclorato de cobre (II). Las cantidades usadas en cada reacción se muestran en la tabla 10. Ellas se realizaron a temperatura ambiente, con agitación magnética y en atmósfera de nitrógeno. En aquellos casos donde el compuesto permanece en solución la eliminación parcial del solvente ocasiona la precipitación del sólido. También se observa en algunos casos la formación como impureza de una sal básica de Cu(II) de color verde, la cual fue eliminada por filtra-

(*) Ver nota a) de la Tabla 9

TABLA 9

Rendimientos, Datos Analíticos y Punto de Fusión para los complejos $[\text{R}_2\text{NH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$


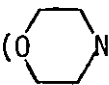
Compuesto	Pto. Fusión °C	Rendim. (%)	Análisis (%) Encontrado (Calculado)			
			C	H	N	Cl
XII a $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$	120-121 (Desc.)	65	8,49 (8,59)	2,90 (2,86)	4,92 (5,0)	45,65 (45,47) 39,31 (38,02)
XII b $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$	105 (Desc.)	41	21,45 (21,71)	3,60 (3,61)	3,19 (4,22)	38,78 (38,32) 31,21 (32,07)
Mezcla ^{a)}						19,32 (19,68) ^{b)} 21,75 (21,78) ^{b)}

a) Mezcla: 65% $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3][\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$; 35% Cl $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ • Otra posibilidad, $\text{Cu}_4\text{Cl}_7[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ • también se ajusta a los análisis.

b) Calculado para la mezcla.

TABLA 10.-

Cantidades usadas en las reacciones de N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en CH_3CN

Compuesto de S(II)	mmoles de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_4$	mmoles de Compuestos de S(II)
SCl_2	4,20	2,06
Et-o-S-N 	2,96	1,50
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$	3,83	1,91
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}$	4,04	1,76
$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}]_2\text{S}$	10,68	5,35
 $_2\text{S}$	9,93	4,89
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_2\text{N}]_2\text{S}$	2,26	4,30
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}$	13,98	6,93
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N})_2$	0,43	0,75

ción de la solución en caliente. El sólido blanco cristalino que se obtiene fue identificado como el complejo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ en todas las reacciones estudiadas. Tal identificación se hizo en base a su análisis de cobre : (exp. 19,2; calc. 19,4) y a su espectro infrarrojo (su espectro IR, se muestra en la figura 3). El clorhidrato de la amina correspondiente, $[\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{Cl}^-]$, formado fue detectado en solución por resonancia magnética nuclear protónica. Los valores de corrimientos químicos para los productos de algunas de estas reacciones se muestran en la tabla 11.

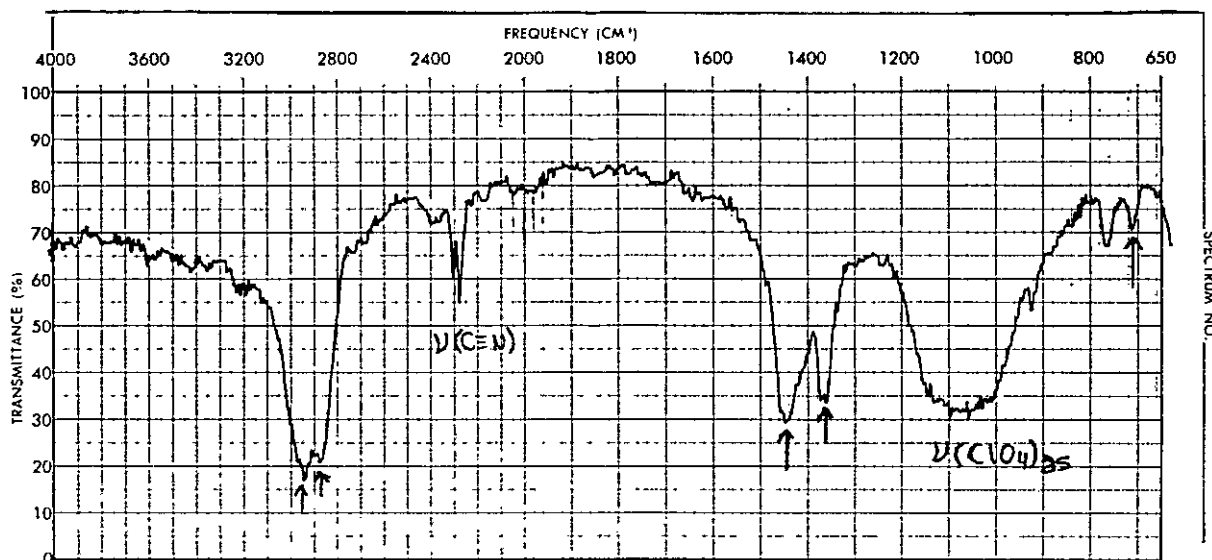
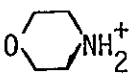


Figura 3.- Espectro IR de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$. Las flechas indican las absorciones de Nujol .

TABLA 11.-

Corrimientos Químicos (ppm) de las especies $[R_2NH_2]^+$ en solución obtenidas como productos en las reacciones de tiobisaminas con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en CH_3CN .

$R_2NH_2^+$	Señales [asignación]
$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	cuarteto 3.07 $[CH_2N]$; triplete 1,25 $[CH_3-C]$
$(CH_2CH=CH_2)_2NH_2^+$	multiplete 6,1 $[C=CH-C]$; multiplete 5,5 $[CH_2=]$ doblete 3,7 $[CH_2N]$
	multiplete 3,9 $[CH_2O]$; multiplete 1,25 $[CH_2N]$
$(C_6H_5-CH_2)_2NH_2^+$	multiplete 7,3 $[C_6H_5]$; singulete 3,9 $[CH_2]$

4.- Resultados y Discusión.-

4.1.- Caracterización Vibracional de N,N'-tiobisaminas.

Antes de intentar estudiar las propiedades químicas de las N,N'-tiobisaminas es conveniente efectuar un estudio vibracional con el propósito de, entre otros, facilitar su caracterización mediante la identificación de bandas características para esos compuestos. Además del conocimiento de la naturaleza de la unión S-N posible de obtener de tal estudio, éste nos permitirá eventualmente también sistematizar el comportamiento químico observado en la tiobisaminas. Con este fin se registraron los espectros Raman e Infrarrojo de una serie de N,N'-tiobisaminas.

Desde un punto de vista vibracional, las vibraciones de la unidad N-S-N caracterizarían a este tipo de compuestos: por eso se ha intentado una asignación de las frecuencias $\nu(S-N)_s$ y $\nu(S-N)_{as}$. Para ello, los espectros Infrarrojos y Raman de las N,N'-tiobisaminas se compararon con aquellos correspondientes a las aminas precursoras. En las figuras 4, 5, y 6 se ilustran las regiones de más interés de algunos de los espectros estudiados. Aún cuando los espectros de las tiobisaminas son similares a los de las aminas respectivas se pueden observar algunas diferencias notorias:

- i) Desaparición de las bandas características de los enlaces N-H.
- ii) La presencia en infrarrojo de una banda intensa en el

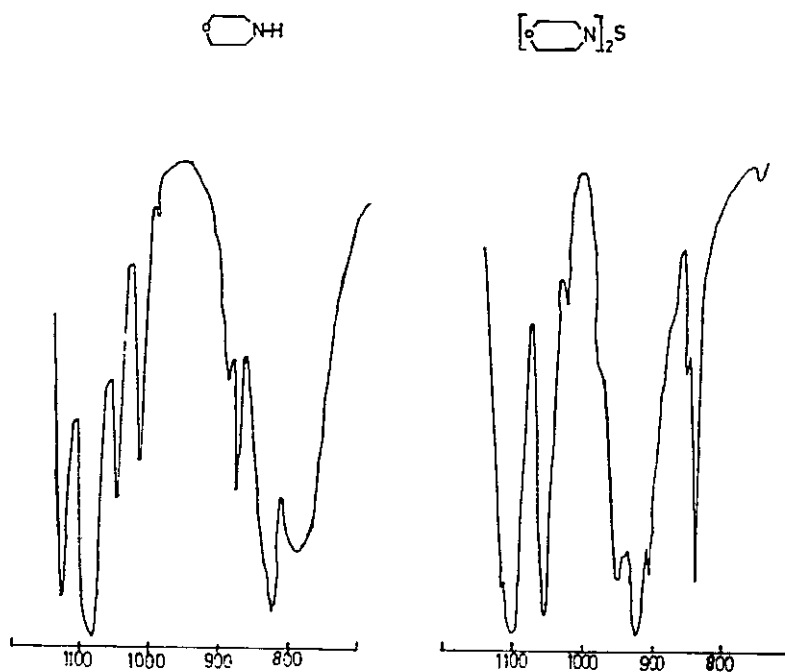
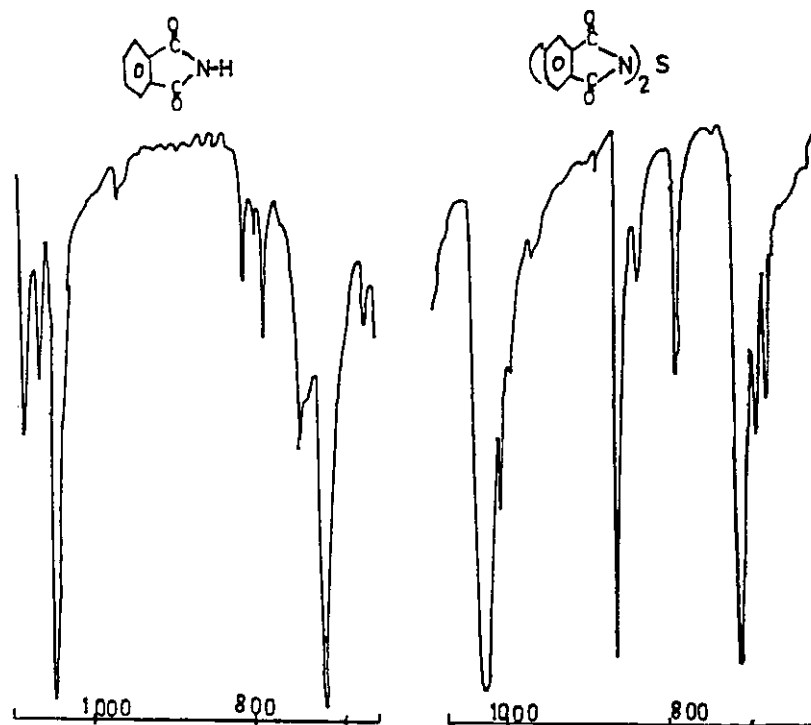


Figura 4 Espectros IR de morfolina , ftalimida , tiobisftalimida y tiobismorfolina en la region $700-1200 \text{ cm}^{-1}$

rango 860-960 cm^{-1} .



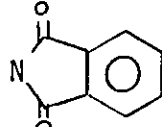
- iii) La aparición en los espectros Infrarrojo y Raman de una señal en el rango 600-700 cm^{-1} en el cual las aminas usualmente no absorben [50-53]. La línea Raman aparece casi siempre polarizada.
- iv) Pequeños corrimientos de aquellas bandas asignadas a vibraciones $\nu(\text{C-N})$.

El rango de absorción arriba mencionado, que estaría asociado con la unidad N-S-N en la tiobisaminas, concuerda con el informado para algunos compuestos con enlaces S-N en los que se han asignado las frecuencias de vibración de este enlace [24, 25]. En la tabla 12 se muestran las frecuencias $\nu(\text{S-N})$ observadas para las N,N'-tiobisaminas estudiadas y en la tabla 14. aquellas correspondientes a otros compuestos con enlaces S-N.

En las tiobisaminas la asignación de la banda $\nu(\text{S-N})_{\text{as}}$ es generalmente más difícil que aquellas de la banda $\nu(\text{S-N})_{\text{s}}$. Esto ocurre especialmente en los derivados alifáticos para los que las frecuencias $\nu(\text{S-N})_{\text{as}}$ y $\nu(\text{C-N})$ aparecen en el mismo rango de absorción. Así por ejemplo, el espectro de la N,N'-tiobisdietilamina muestra solo una banda en la zona 800-1000 cm^{-1} (ver figura 5), y que debe probablemente corresponder a las vibraciones $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{S-N})$. Por otro lado, en los casos de la tiobismorfolina y tiobispiperidina se observan dos bandas de absorción muy juntas en la región 900-1000; ello impide asignar inequívocamente ninguna de ellas a la vibración $\nu(\text{S-N})$ ni a una vibración de estiramiento del esqueleto de la

TABLA 12.-

Frecuencias características Infrarrojo y Raman para la unión S-N en N,N'-tiobisaminas $S(NR_2)_2$.

NR ₂	$\nu(S-N)_{as}$	$\nu(S-N)_s$	
		i.r.	Raman
N(CH ₃) ₂	945 (f)	645 (f)	650 (p)
N(CH ₂ CH ₃) ₂	885 (f)	630 (f)	642 (p)
N(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂	913 (f)		590 (p)
N(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₂	940 (m ^a)	670 (m)	680 (p)
	915,937 (f,a) ^b	670 (f)	671 (p)
	924,950 (f,a) ^b	675 (f)	684 (p)
N(C ₆ H ₁₁) ₂	960 (f) ^a	610 (d)	620 ^c)
N(C ₆ H ₅) ₂	930 (f)	600 (d)	d
	860 (f)	680 (f)	686 ^c)

Frecuencias en cm⁻¹.mf:muy fuerte, f:fuerte, m:mediana, d:débil
p:polarizada a=ancha

a) Dudosamente asignada por la complejidad del espectro

b) Una banda podría corresponder a $\nu(S-N)$ y la otra a una vibración de la amina.

c) Espectro de muestra sólida

d) Inestable, descompone

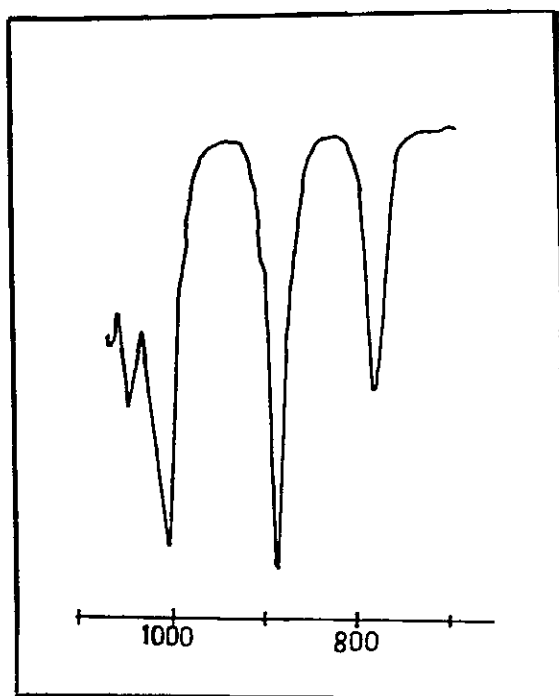


Fig. 5 .- Espectro IR de N,N'-tiobisdietilamina en la región 1100-700 cm^{-1} .

amina que, como es sabido [53], involucran un apreciable carácter $\nu(\text{C-N})$. En el caso de la N,N'-tiobisdialilamina las bandas a 913 y 988 cm^{-1} correspondientes a los modos $\delta(=\text{CH}_2)$ y $\delta(\text{CH}=\text{C})$ respectivamente [53] interfieren en la asignación. De lo anterior se concluye que la banda $\nu(\text{S-N})_S$ sea en general mucho más útil en la caracterización de las tiobisaminas ya que además de aparecer en una zona donde no absorben las aminas, en Raman corresponde casi siempre a una banda intensa y polarizada.

La naturaleza de la unión S-N en las N,N'-tiobisaminas puede ser discutida a través de los órdenes de enlace los

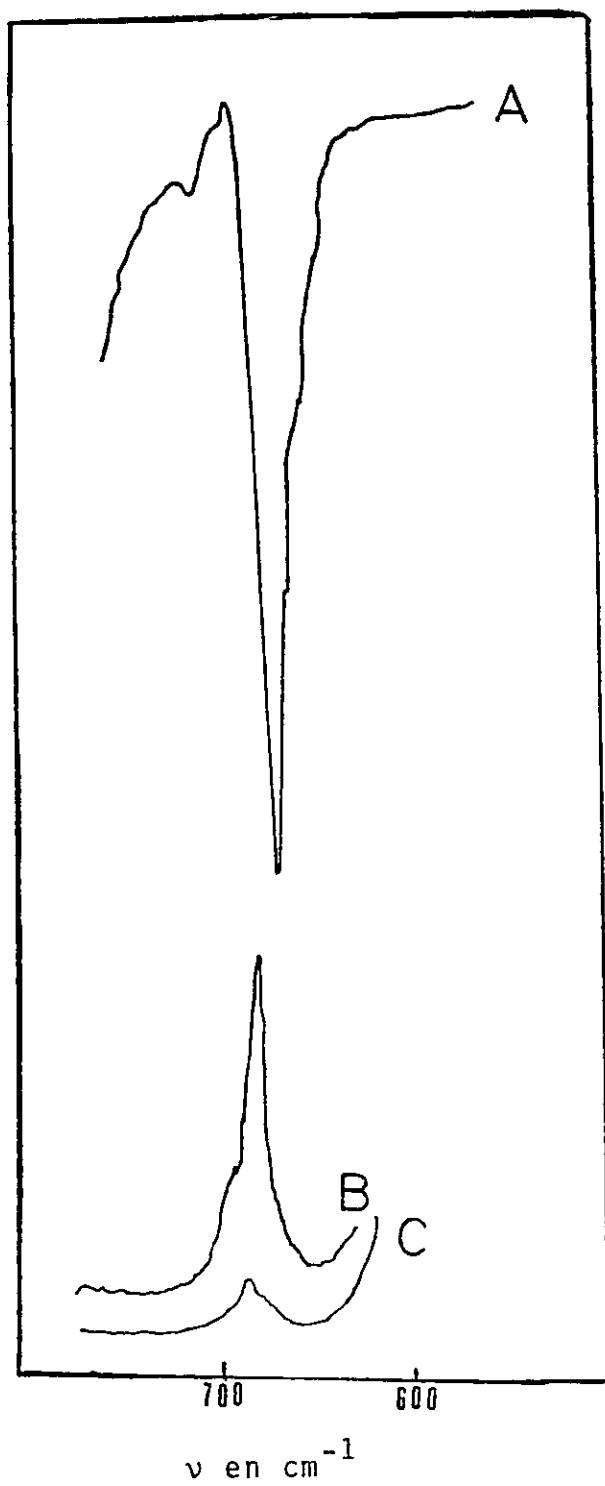


Figura 6 Espectro de $\text{S}(\text{N-piperidino})_2$: (A) IR; (B) Raman y (C) Raman con polarizador

que como se vera a continuaci3n se estima usando las frecuencias $\nu(S-N)_{as}$ y $\nu(S-N)_s$.

4.1.1. Estimaci3n de Ordenes de enlace S-N.

Es sabido que la informaci3n acerca de las propiedades moleculares puede ser obtenida de los espectros vibracionales, mediante el c3lculo de las correspondientes constantes de fuerza. Este c3lculo involucra un an3lisis de coordenadas normales [54]; sin embargo, en el caso de las tiobisaminas ello es dif3cil y largo de realizar debido a la gran cantidad de 3tomos que estas poseen [54]. Por ello es conveniente buscar otros m3todos.

Una manera simple de estimar la constante de fuerza del enlace S-N consiste en suponer que no existe acoplamiento entre las vibraciones del grupo N-S-N y las otras vibraciones de la mol3cula; ello permite considerar a este grupo como una mol3cula triatomica cuya frecuencia puede ser obtenida usando la regla del promedio de Lehmann [55].

$$\nu(S-N) = 1/2 (\nu(S-N)_s + \nu(S-N)_{as}) \quad (4)$$

Utilizando las frecuencias calculadas de acuerdo a esta expresi3n la constante de fuerza es estimada por la ecuaci3n [56]:

$$f_{SN} = 5,73 \cdot 10^{-6} [\nu(S-N)]^2 \quad (5)$$

en la que ν esta expresada en cm^{-1} y f_{SN} en $\text{mdin}/\text{Å}$.

Los valores de constantes de fuerza para las N,N'-

tiobisaminas, como también para una serie de compuestos con enlaces S-N, calculados por la ecuación anterior se muestran en las tablas 13 y 14. Ellos concuerdan satisfactoriamente con algunos valores de constantes de fuerza calculados en forma más rigurosa por un análisis de coordenadas normales [56].

Una medida que resulta a menudo ser muy adecuada en la discusión de problemas químicos es el orden de enlace. Valores de órdenes de enlace para la unión S-N pueden ser calculados por la expresión [56].



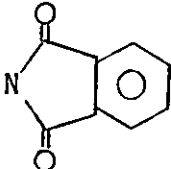
$$N_{SN} = 2,357 \log. f_{SN} \quad (6)$$

que ha sido obtenida de correlaciones de la distancia de enlace S-N con la constante de fuerza y con el orden de enlace para la unión azufre-nitrógeno.

Los valores de N_{SN} para las tiobisaminas que se muestran en la tabla 13 indican un carácter parcial de doble enlace para la unión S-N. Además, se observa que no obstante las relativamente grandes diferencias en las estructuras de los diferentes grupos NR_2 , los valores de orden de enlace S-N se encuentran dentro de un rango bastante pequeño.

TABLA 13.-

Frecuencias promedio, ^{a)} constantes de fuerza y órdenes de enlace calculados para la unión S-N en N,N'-tiobisaminas.

NR ₂	$\nu(\text{S-N})$ cm ⁻¹	f_{SN} (mdin Å ⁻¹)	N
N(CH ₃) ₂	795	3.62	1.31
N(CH ₂ CH ₃) ₂	757	3.28	1.21
N(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂	751	3.23	1.20
N(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₂	805	3.71	1.34
	792,803	3.59,3.69	1.30,1.33
	799,812	3.65,377	1.32,1.35
N(C ₆ H ₁₁) ₂	785	3.53	1.29
N(C ₆ H ₅) ₂	765	3.35	1.23
	770	3.39	1.25

a) Calculadas de acuerdo a la ecuación 4.-

TABLA 14

Distancias de enlace, frecuencias, constantes de fuerza y órdenes de enlace para Compuestos S-N. (Ver ref. [56]).

	rSN (Å)	ν_{SN} (cm^{-1})	f_{SN}^* (mdin/Å)	f_{SN}^{**} (mdin/Å)	N
$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$	1.764	682	2.20	2.66	1.00
$1,4\text{S}_6(\text{NH})_2$	1.73	710	3.62	2.89	1.08
$1,3\text{S}_6(\text{NH})_2$		753		3.25	1.20
F_5SNF_2		760		3.31	1.22
S_7NH	1.73	764		3.34	1.23
$\text{S}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$	1.688	792		3.59	1.31
$\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$	1.678	772	4.00	3.42	1.26
Tiofen- SO_2 - NH_2		892		4.56	1.55
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1.63	896		4.60	1.56
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	1.61	881	3.74	4.45	1.52
S_4N_4	1.616	913	4.11	4.78	1.60
$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	1.60	915	5.42	4.80	1.60
S_4N_2	1.561	1034		6.13	1.85
$\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$	1.54	1117		7.16	2.01
S_5N_6	1.536	1066		6.51	1.91
HNSO	1.512	1175	8.30	7.91	2.12
SN	1.495	1205	8.53	8.31	2.17
CINSF ₂	1.47	1176	8.20	7.93	2.12
BrNSF ₂		1208		8.37	2.17
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NSNC}_4\text{H}_9$		1216		8.48	2.18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}(\text{OCH}_3)_2$		1283		9.44	2.30
CH_3NSF_4		1313		9.88	2.34
F_5SNSF_2		1320		9.99	2.35
NSF	1.446	1372	10.72	10.79	2.43
$\text{CH}_3\text{NSO}_2\text{F}_2$		1493		12.79	2.60
NSF ₃	1.416	1515	12.55	13.16	1.64
$\text{F}_3\text{SN}\cdot\text{BF}_3$		1690		16.38	2.86
$(\text{CH}_3\text{NSF}_3)(\text{AsF}_6)$		1790		18.37	2.98

(*) Constante de fuerza calculada por un análisis de coordenadas normales.

(**) Constantes de fuerza estimadas por la ecuación 5.

4.2.- Estudio por espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, XPS de N,N'-tiobisaminas y Tiobisftalimida.

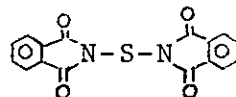
El uso de las distribuciones de carga en la predicción y en la explicación de reactividades químicas es un hecho conocido [57]. Bajo esta perspectiva se han medido los espectros fotoelectrónicos de rayos X de los compuestos tiobismorfolina tiobispiperidina, y tiobisftalimida* con el propósito de obtener información acerca de la distribución de cargas en los átomos de azufre y nitrógeno.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica que permite obtener las energías de enlazamiento de electrones (Eb), ubicados en los niveles internos de los átomos [58] (N_{1s} , S_{2p} , O_{1s} , C_{1s} etc.). Estas energías de enlazamiento son afectadas por cambios en el entorno químico de los átomos [59], especialmente por variaciones de las cargas atómicas. En la tabla 15 se muestran los valores de energías de enlazamiento de los electrones $1s$ del nitrógeno y $2p$ del azufre en varias tiobisaminas y en la tiobisftalimida. Aunque las diferencias en los valores de las energías de enlazamiento son pequeñas se aprecia que estas disminuyen en el orden.

Tiobisftalimida > tiobismorfolina > tiobispiperidina

Esta secuencia puede ser interpretada cualitativamente como un aumento de las densidades electrónicas en los átomos

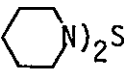
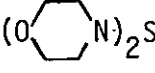
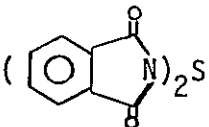

(*) Aún cuando la tiobisftalimida una tioamina posee también el esqueleto N-S-N.



no es formalmente

TABLA 15.-

Energías de enlazamiento para tiobisaminas^{a)}, tiobisftalimida^{a)} y para algunos otros compuestos de azufre divalente^{b)} (eV).

	S _{2p}	N _{1s}	C _{1s}	O _{1s}
	165,3	401,9	287,0	
	165,5	402,1	287,1	536,5
	165,9	402,4	286,2	289,0 535,3
HOOC(NH ₂)CH ₂ CH ₂ -SH	165,1			
p-NO ₂ C ₆ H ₄ -SH	165,2			
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S	165,0			
	164,9			
o-NO ₂ C ₆ H ₄ S-NH ₂	165,9			
o-NO ₂ C ₆ H ₅ S-Cl	165,6			
o-NO ₂ C ₆ H ₅ S-OCH ₃	166,7			

a) Este trabajo

b) Datos tomados desde la referencia 59 y corregidos por adición de 1.5ev para corregir diferencias entre los espectrometros.

de azufre y nitrógeno a lo largo de la serie.

Con el propósito de comparar los valores de E_b con los de otros compuestos se incluyen también datos obtenidos para otros compuestos con enlaces S-C [59]. Se puede observar que tanto las tiobisaminas como la tiobisftalimida presentan valores de energías de enlazamiento más altos que aquellos mostrados por los tioeteres y tioles. Esto podría ser explicado considerando que el átomo de nitrógeno produce una mayor polarización del enlace S-N provocando un efecto sobre el átomo de azufre mayor que el originado en un enlace C-S.

Una discusión más cuantitativa se puede lograr a través de la estimación de las cargas atómicas del azufre y del nitrógeno. Estas pueden ser obtenidas mediante algunas relaciones entre energías de enlazamientos y cargas atómicas propuestas en la literatura tanto para el azufre [59] como para el nitrógeno [40]. En la tabla 16 se informan los valores obtenidos en tales estimaciones. Se observa que la carga positiva en las tiobisaminas y en la tiobisftalimida es en general mayor que aquella en compuestos análogos de azufre divalente que contienen enlaces C-S y H-S.

La naturaleza del enlace S-N puede ser analizado a través de las siguientes estructuras de resonancia:

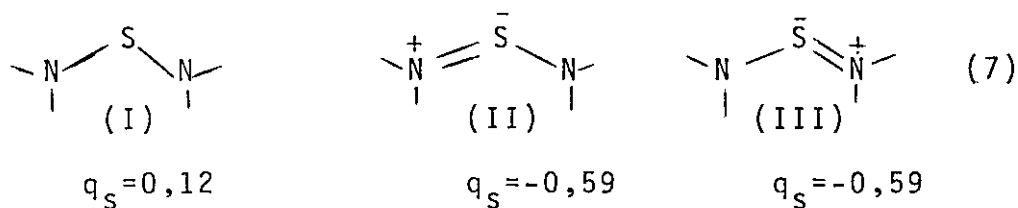
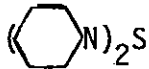
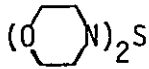
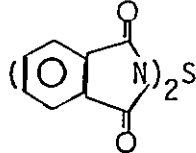
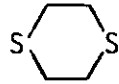


TABLA 16.-

Cargas atómicas sobre los átomos de azufre y nitrógeno en las N,N'-tiobis-aminas, tiobisftalimidias y otros compuestos de S divalente.

	q_s^a	q_n^a
	0,02	-0,10
	0,06	-0,087
	0,14	-0,06
HOOC(NH ₂).CH ₂ CH ₂ -SH	-0,02	
o-NO ₂ C ₆ H ₄ -SH	0,08	
o-NO ₂ C ₆ H ₄ -SCH ₃	+0,04	
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S	-0,04	
	-0,06	
o-NO ₂ C ₆ H ₄ S-NH ₂	0,12	
o-NO ₂ C ₆ H ₄ S-Cl	0,08	
o-NO ₂ C ₆ H ₄ S-OCH ₃	0,30	

(a) Valores estimados por las relaciones $q_s = \frac{E_b - 163,7}{5}$ y $q_n = \frac{E_b - 400,7}{11,5}$

valores E_b de este trabajo y de referencia 59 y corregidos por

los factores : $E_b(S_{2p}) - 1,5$ $E_b(N_{1s}) - 2,4$

Los valores de cargas atómicas en el átomo de azufre para las estructuras límites que allí se indican, han sido calculadas a través de la expresión

$$q = Q + \Sigma I \quad (8)$$

en que Q es la carga formal e I es el carácter iónico parcial obtenido según Pauling como [61]:

$$I = 1 - e^{-0,25 [X_a - X_b]^2} \quad (9)$$

Las electronegatividades para los átomos de S, N y de las especies $\overset{+}{N}$ y $\overset{+}{S}$ se han obtenido de la literatura [59]. Debido a que las N,N-tiobisaminas y la tiobisftalimida pueden ser descritos como híbridos de resonancia de las estructuras (I)-(III) la carga real en el azufre en estos compuestos será intermedia entre las obtenidas para esas estructuras límites (I)-(III) es decir, entre 0,12 y -0,59. Mientras más cercano sea el valor de q_s de la tiobisamina o tiobisftalimida al valor correspondiente a las estructuras límites (II) y (III), mayor será el carácter doble de la unión S-N.

Por comparación de los valores de cargas atómicas para las tiobisaminas y tiobisftalimida, obtenidas por las medidas ESCA, con los valores teóricos de carga correspondientes en las estructuras (I) y (III) y asignando un valor de 100% a la variación de q_s entre las estructuras (I) y aquellas de estructuras (II) y (III), el porcentaje de la contribución de las estructuras con doble ligadura (II) y (III) puede ser cal

culado por la expresión:

$$\% \text{ (II)} = \frac{\Delta Q_s \times 100}{0,71} \quad (10)$$

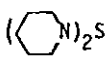
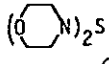
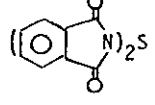
en donde $\Delta Q_s = [0,12 - q_s]$ (11)



Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 17. El carácter doble de la unión S-N estimado por este método concuerda cualitativamente con los órdenes de enlace calculados para los mismos compuestos mediante espectroscopia vibracional discutidos anteriormente (Sección 4.1.). También se observa una correlación entre % II o q_s con la basicidad (pK_b) de la amina o imida precursora del compuesto azufrado lo cual sugiere que el par electrónico solitario del átomo de nitrógeno estaría involucrado en el carácter doble de la unión S-N.

TABLA 17.-

Comparación del % de contribuciones de II-III con valores de pK_b y con órdenes de enlace S-N.

	% II	q_s III	pK_b b)	N_{S-N} c)
	14		2,88	1,33
	8,4		5,79	1,32
	1,6		> 14 ^{d)}	1,25

a) Obtenido de los datos ESCA

b) pK_b de la amina correspondiente o de la ftalimida, tomados de referencias 44,62.

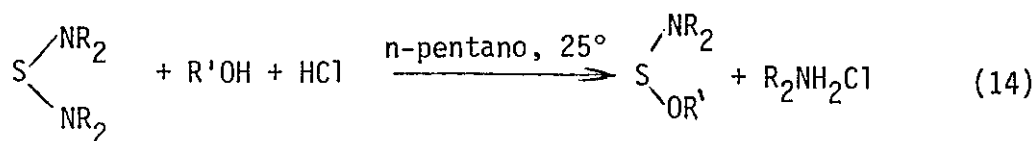
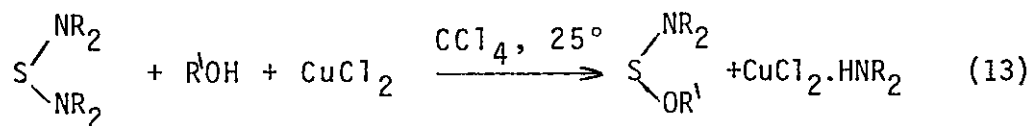
c) Órdenes de enlace S-N obtenidos del estudio vibracional

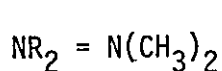
d) muy alto no medible

4.3 Alcohólisis de N,N'-tiobisaminas

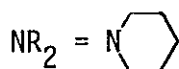
En la investigación de las reacciones de la tiobis-morfolina con CuCl_2 en etanol como solvente se observa la formación en solución del complejo $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ indicando es to la existencia del rompimiento de un enlace S-N en la tio-bisamina con incorporación de un grupo etoxilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ [63]. Sin embargo, en esas condiciones no fue posible aislar el com puesto esperado que, de acuerdo a lo anterior, debería conte-ner el enlace S-O. Sin embargo, usando el etanol en cantida-des estequiométricas y CCl_4 como solvente se logró aislar la etoxitiomorfolina $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-S-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$. Tanto este compuesto como también otros con la estructura O-S-N no habían sido informa-dos en la literatura; este resultado constituyó la base para la investigación de un método general de obtención para las alcoxitioaminas.

El CuCl_2 pudo posteriormente ser reemplazado por HCl . En ambos casos se obtienen resultados equivalentes. Las alcoxitioaminas Ia, IIa-d y IIIa-c fueron así sintetizadas mediante la alcohólisis de la tiobisamina inducida por CuCl_2 o bien por HCl .

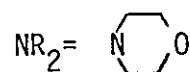




R'

Ia CH₃

R'

IIa CH₃b CH₂CH₃c CH(CH₃)₂

R'

IIIa CH₃b CH₃CH₂c CH(CH₃)₂d CH₂CH₂CH₂CH₃

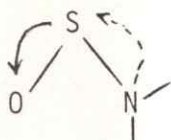
Los productos líquidos volátiles de aspecto aceitoso y con una marcada actividad lacrimógena - mayor que la de las tiobisaminas - fueron caracterizados por análisis elemental (C,H,N y S) y mediante espectroscopias Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear Protónica.

Además de los compuestos preparados por nosotros se han descrito otros dos de este tipo: la 1-cloroetoxitioldimetilamina [16] y la isopropoxitio (n-metilnilina) [14]. Ellos fueron sintetizados de la reacción del correspondiente cloruro de sulfenilo R₂N-S-Cl con óxido de etileno e isopropóxido de sodio respectivamente.

El método de preparación de alcoxitióaminas usando tiobisaminas como precursores posee algunas ventajas respecto del método tradicional de síntesis de compuestos de S(II) que utiliza derivados con enlaces S-Cl. La relativamente alta estabilidad de las tiobisaminas permite que la separación y la purificación de los productos sea más simple. Además, la menor exotermicidad asociada a la formación de

HNR_2 , en comparación con aquella con formación de HCl , hace posible que la reacción sea realizable a temperatura ambiente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones de las alcoxitioaminas - algunos de los cuales se muestran en la figura 7 - presentan las señales características de los grupos amino R_2N y alcoxilo RO con corrimientos hacia valores de campo más bajos respecto de los observados en los correspondientes alcoholes y tiobisaminas precursores. Tabla 18. Los corrimientos de las señales de los grupos amino pueden explicarse por el desplazamiento de densidad electrónica desde estos grupos y hacia el grupo alcoxilo provocado por la sustitución del grupo NR_2 por un grupo más electronegativo, el grupo alcoxilo.



(15)

El fortalecimiento de la unión S-N que provocaría este efecto se observa de hecho en los valores de frecuencias $\nu(\text{S-N})$ mostradas en la tabla 19 y en los órdenes de enlace S-N (1,6-1,7). Las bandas $\nu(\text{S-N})$ fueron asignadas por comparación de los espectros infrarrojos de las alcoxitioaminas con aquellos registrados para las correspondientes tiobisaminas precursoras. En la tabla también se presentan las frecuencias correspondientes a las vibraciones de estiramiento S-O y C-O las cuales fueron asignadas sobre la base de datos informados en la literatura para compuestos similares [15,25].

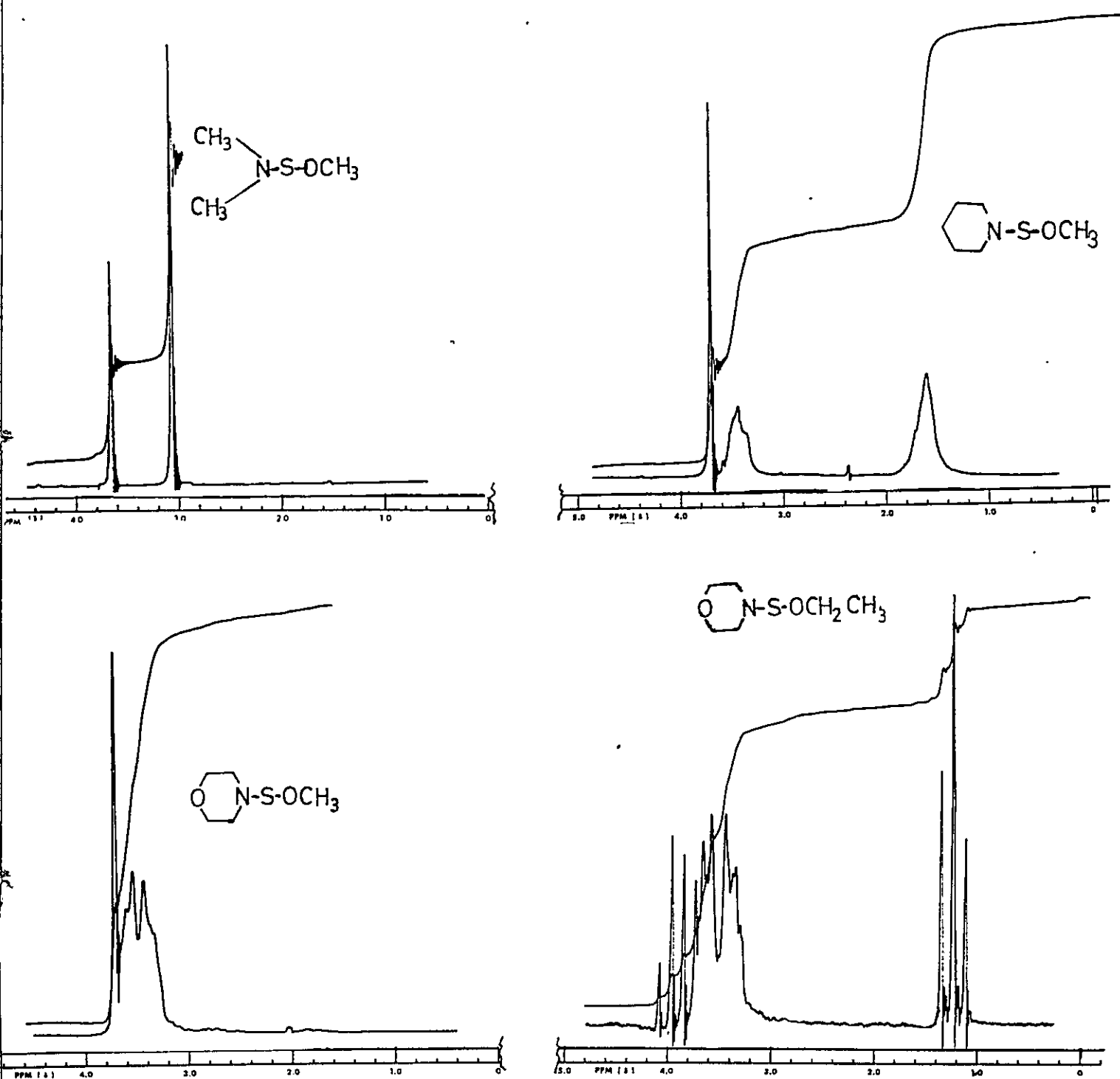
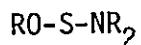


FIGURA 7 ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
 PROTONICA DE ALCOXITIOAMINAS $R_2N-S-OR'$

TABLA 18

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica de Alcoxitioaminas



A. Resonancia de los protones alcoxilo.-

	Metoxilo	Etoxilo		Isopropoxilo	
	[CH ₃]	[CH ₃] ^b	[CH ₂] ^c	[CH ₃] ^d	[CH] ^e
Morfolino	3,75	1,21	3,90	1,20	3,70
Piperidino	3,70	1,18	3,85	1,18	3,80
Dimetilamino	3,71				

B. Resonancia de Protones amino

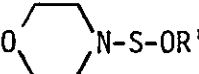
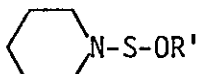
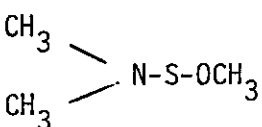
	Dimetilamino	Morfolino		Piperidino	
	[CH ₃]	[N(CH ₂) ₂] ^f	[(CH ₂) ₂ O] ^f	[N(CH ₃) ₃] ^f	[(CH ₂) ₃] ^f
Metoxilo	3,06	3,46	3,58	1,58	3,41
Etoxilo		3,36	3,60	1,58	3,38
Isopropoxilo		3,33	3,56	1,58	3,36
Amino	2.95	3,20	3,55	1,53	3,23

a) En solución de CCl₄. TMS como referencia interna

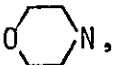
b) Triplete c) Cuarteto d) Doblete e) Heptuplete f) Multiplete

TABLA 19.-

Asignación de frecuencias correspondientes a vibraciones $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{S-O})$ y $\nu(\text{S-N})$ en alcoxitioaminas $\text{R}'\text{O-S-NR}_2$ (en cm^{-1}).

	$\nu(\text{S-N})$	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{C-O})$
R'			
CH_3	952	920	990
CH_3CH_2	952	875	1080
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	956	825	910
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	910-950	850	1055
<hr/>			
			
R'			
CH_3	948	920	992
CH_3CH_2	943	870	1012
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	951	826	915
<hr/>			
	975	940	998
<hr/>			

El aumento del orden de enlace S-N causado por el desplazamiento de densidad electrónica $\pi N \rightarrow S$ al efectuarse la sustitución de un grupo en el átomo de azufre por otro más electronegativo es consistente también con el aumento de las energías libres de activación de las barreras torsionales del enlace S-N en una serie de compuestos $RR'N-S-X$ que se ha observado ocurre al aumentar la electronegatividad de X [66]. Estudios teóricos muestran también que la presencia de átomos o grupos muy electronegativos en el azufre contrae los orbitales d, provocándose así un mayor recubrimiento $d\pi - p\pi$ [12].

Es interesante detenerse un poco más aún en los espectros infrarrojos de las alcoxitiioaminas pues en ellos, además de las bandas $\nu(C-O)$, $\nu(S-O)$ y $\nu(S-N)$, se observan otras dos bandas en la región $600-700 \text{ cm}^{-1}$ (ver por ejemplo la figura 8). Estas absorciones resultan ser características para este tipo de compuestos ya que los grupos morfolino , piperidino, dimetilamino y alcoxilo no las muestran. Dichas bandas están obviamente relacionadas con la estructura N-S-O y podrían corresponder a vibraciones de deformación $\delta(N-S-O)$ y $\delta(S-O-C)$ [64].

La baja reactividad de las tiobisaminas frente a sus tratos proticos tales como H_2O y alcoholes es atribuida a la estabilización del enlace S-N mediante interacciones $\pi(S) - \pi(N)$. El aumento de reactividad frente a alcoholes en presencia de $CuCl_2$ o HCl -lo que como recién se vio ha permiti

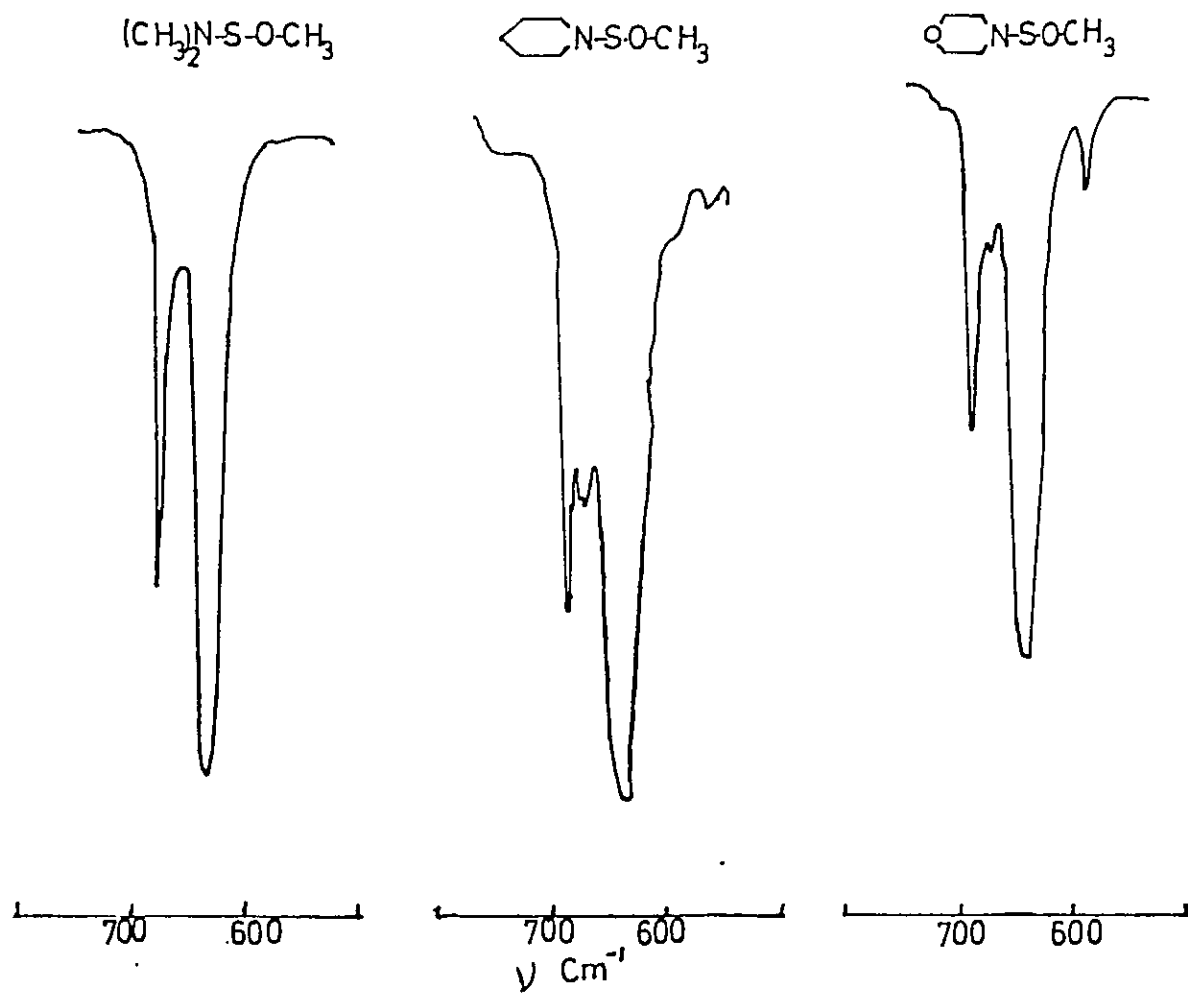
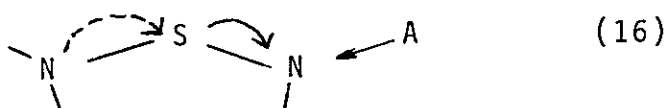


Figura 8 Espectro IR de Metoxitioaminas $\text{R}_2\text{N-S-OCH}_3$ $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$,
C1CCN(C)CC1S(=O)OC , C1CCOC(=S)N1 en la zona $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$

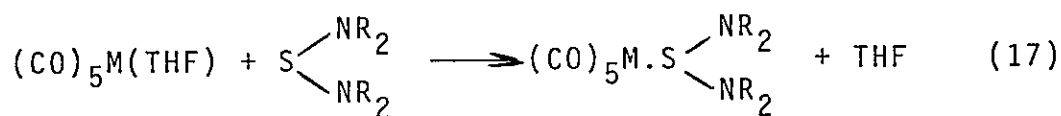
tido la síntesis de las alcoxitioaminas-podría así estar relacionado con una disminución del carácter doble de la unión S-N producida por interacción del ácido de Lewis o de Bronsted sobre el átomo de nitrógeno.



4.4. Reacción de N,N'-tiobisaminas con $M(CO)_6$

M=Cr, Mo y W.

De la reacción del complejo $M(CO)_5THF$ M=Cr, Mo y W, un compuesto muy lábil generado fotoquímicamente [67-68] con N,N'-tiobisaminas se aislaron una serie de complejos de composición $M(CO)_5.S(NR_2)_2$:



Compuesto N°	M	NR ₂
IV a	Cr	dimetilamino
b		piperidino
c		morfolino
d		dibencilamino
V	Mo	morfolino
VI	W	morfolino

Estos compuestos fueron identificados por análisis elemental (C, H, N y S) y también por sus espectros infrarrojo, de resonancia magnética nuclear protónica y de absorción UV-visible.

Los productos son sólidos amarillos que se obtienen con rendimientos relativamente bajos y que manifiestan cambios de color por descomposición al estar en contacto con el aire. Los derivados de cromo resultaron ser en general los más estables sin embargo, el compuesto IVa, además de descomponer rápidamente al aire se obtiene con un rendimiento extremadamente bajo; por ello solo fue identificado espectroscópicamente. La presencia de pequeñas cantidades de H₂O en la obtención de los complejos, especialmente en la de los compuestos V y VI, conduce a la contaminación con los derivados aminados.

El estudio vibracional de los productos fue posible sólo mediante el análisis de los espectros infrarrojos; no se logró obtener los espectros Raman observándose en cada intento una descomposición de las muestras bajo la acción de la irradiación del laser de Argon utilizado. Los espectros infrarrojos en las regiones de estiramiento C-O y metal-C y de deformación metal-CO, algunos de los cuales se muestran en la figura 9, fueron asignados por comparación, con los espectros informados en la literatura para compuestos del tipo $M(CO)_5L$ [68-71]. Los valores de frecuencias $\nu(C-O)$ se reproducen en la tabla 20. Se observa que tanto las intensidades de las bandas como las frecuencias de vibración de los grupos carbonilo

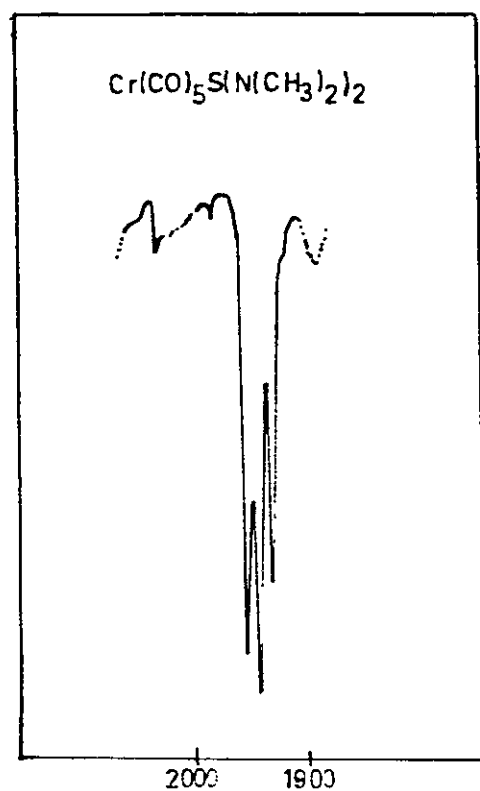
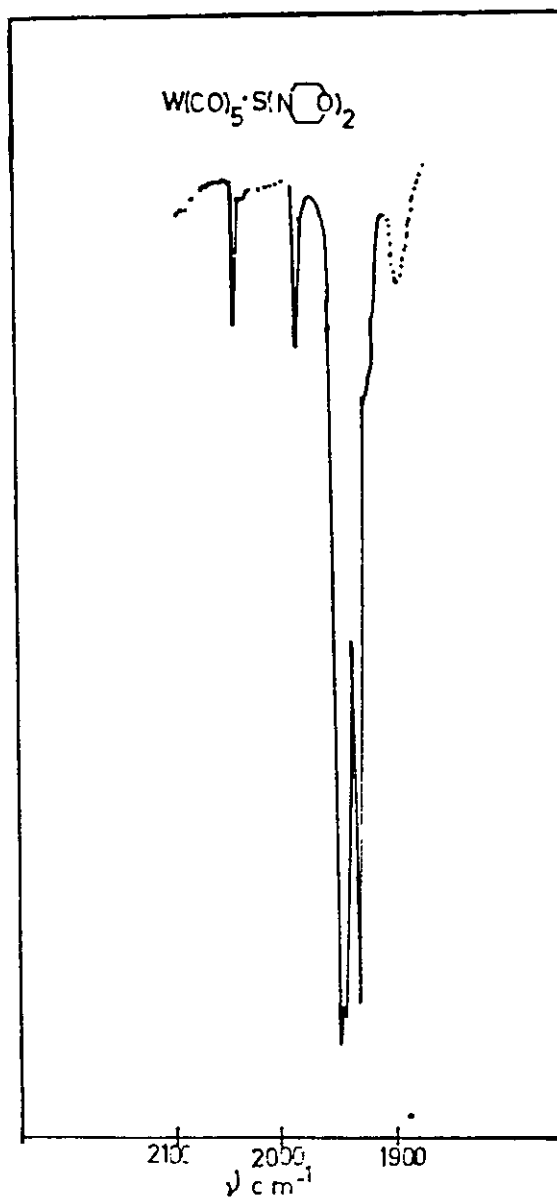
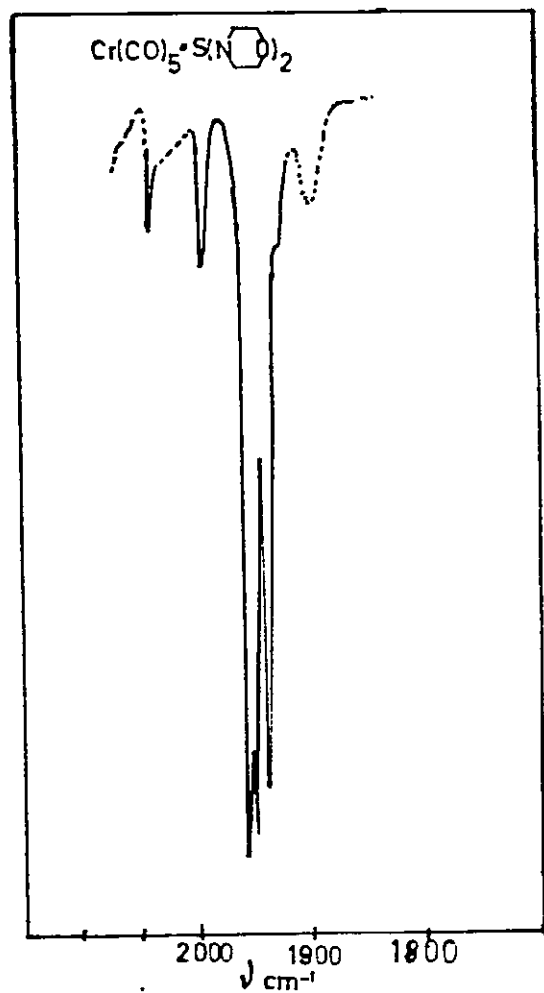


Figura 9 Espectros IR de :
 $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$
 $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ y
 $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$
 en la región $\nu(\text{C}-\text{O})$

TABLA 20.-

a) Frecuencias $\nu(\text{C-O})$, $\delta\text{M-CO}$ y $\nu(\text{M-C})$ para compuestos

	$\nu(\text{CO})_5 \cdot \text{S}(\text{NR}_2)_2$			$\delta\text{M-CO}^{\text{b)}$		$\nu\text{M-CO}^{\text{b)}$	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	E	A_1	A_1	E
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}\langle\text{O}\rangle)_2$	$A_1^{(2)}$	B_1	E	$A_1^{(1)}$	E	A_1	A_1
	2069	1989	1952,1946	1935	668	645	552
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}\langle\text{O}\rangle)_2$	2065	1989	1951,1940	1929	660	646	560
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	2063	1988	1954,1943	1932	658	630	550
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}(\text{CH}_2-\langle\text{O}\rangle)_2)_2$	2069	1990	1952,1948	1936	662	643	554
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}\langle\text{O}\rangle)_2$	2079	1989	1958,1950	1940	600	580	440
$\text{W}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N}\langle\text{O}\rangle)_2$	1078	1985	1950,1945	1932	440	580	365

a) Frecuencias en cm^{-1} y en solución de n-hexano.

b) Sólido

c) Intensidades relativas (similares para todos los complejos): $A_1^{(2)}$ débil; B_1 débil; E muy intenso; $A_1^{(1)}$ mediana

d) La asignación se ha realizado de acuerdo a una simetría idealizada C_{4v}

concuerdan con lo esperado para complejos monosustituidos $M(CO)_5L$ con una simetria C_{4v} [69]. Sin embargo, el desdoblamiento de la banda de simetria E como también la actividad en el infrarrojo de la banda B_1 sugieren un cierto grado de desviación a esa simetría.

En la zona de absorción de las tiobisaminas, los espectros infrarrojos de los complejos son muy similares al de los ligantes libres observándose solo corrimientos leves de las bandas $\nu(S-N)$ a valores menores de frecuencias (ver tabla 21).

TABLA 21.-

Algunas propiedades espectrales de $M(CO)_5 \cdot S(NR_2)_2$					
Complejo	$\nu_{S-N}^a)$		UV-Visible ^{b)}	δ^c ¹ H-NMR	
	complejo	lig. libre	$\lambda_{max}(\log \epsilon)$	en CCl_4 , TMS ref. int.	
$Cr(CO)_5S(N\text{C}_6\text{H}_{10})_2$	930,920	950,922	393 (3.19)	3.53(OCH ₂)	3.30(NCH ₂)
$Cr(CO)_5S(N\text{C}_6\text{H}_9)_2$	923,906	937,915	392 (3.22)	3.23(CH ₂) ₂	1.53(CH ₂) ₃
$Cr(CO)_5S(N(CH_3)_2)_2$	928	945	392	2.98	
$Cr(CO)_5S(N(CH_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$	922	940	395 (3.4)	7.13(C ₆ H ₅)	4.13(CH ₂)
$W(CO)_5S(N\text{C}_6\text{H}_{10})_2$	933,918	950,922	370 (3.23)	3.56(OCH ₂)	3.30(NCH ₂)

a) Sólido, frecuencias en cm^{-1}

b) en n-hexano, λ en nm

c) en ppm

De los valores de frecuencias $\nu(\text{C-O})$ se calcularon las respectivas constantes de fuerza K_1 (axial) y K_2 (ecuatorial) utilizando el método de Cotton y Kraihanzel [69]. Los valores obtenidos y que se muestran en la tabla 22 se encuentran en el rango informado para otros complejos $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ con ligantes con azufre como dador [72-74]. Este hecho es particularmente significativo en el caso de la constante de fuerza del enlace C-O axial K_1 la cual es muy sensible a la naturaleza del átomo dador, especialmente a su capacidad aceptora π [70].

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones de los compuestos sintetizados presentan las señales típicas de las tiobisaminas mostrando sólo ligeras variaciones en los valores de los desplazamientos químicos. En la tabla 21 se reproducen los valores de los desplazamientos químicos para los compuestos estudiados.

La similitud de los espectros del ligante libre y coordinado es una evidencia de que la coordinación ocurre a través del átomo de azufre ya que una coordinación por el átomo de nitrógeno - la otra posibilidad de coordinación - produciría un desdoblamiento de las señales tal como se ha informado que ocurre en el aducto de la N,N'-tiobisdimetilamina con BH_3 . [31].

Los espectros electrónicos UV-visible de los complejos muestran un máximo de absorción alrededor de los 390nm para los derivados de cromo y molibdeno y a 370 nm para el derivado de wolframio (ver tabla 21). Esta banda en compues

TABLA 22.-

Constantes de fuerza^a y parámetros de Graham^b para los complejos monosustituídos $M(CO)_5L$ con $L=S$ (NR_2)₂ y otros ligantes de azufre divalente.

	K_1 (md/Å)	K_2 (md/Å)	σ	π
$Cr(CO)_5S(N(CH_3)_2)_2$	15.25	15.95	-0.12	0.05
$S(N \text{ (benzene ring)})_2$	15.29	15.97	0.19	0.07
$S(N \text{ (benzene ring with O)})_2$	15.31	15.97	0.10	0.09
$S(N(CH_3C_6H_5)_2)_2$	15.36	15.99	0.13	0.08
$S(CH_2)_3$	15.44 ^c	15.90 ^c	-0.17	0.29
$(SCHCH_3)_3$	15.30 ^c	15.91 ^c	-0.01	0.14
$S(H_2-C_6H_5)_2$	15.34 ^c	15.95	0.03	0.14
$S(C_6H_5)_2$	15.31	15.95	0.06	0.11
$Mo(CO)_5S(N \text{ (benzene ring)})_2$	15.40	15.97	0.10	0.19
$S(C_2H_5)_2$	15.35 ^d	15.94 ^c	-0.05 ^d	0.15 ^d
$(S CH_2)_3$	15.41 ^c	15.99 ^c	-0.1	0.22
$S(CHCH_3)_3$	15.29 ^c	15.99 ^c	0.02	0.10
$W(CO)_5S(N \text{ (benzene ring)})_2$	15.32	15.91	0.16	0.02
SC_4H_8	15.29 ^d	15.86 ^d	0.01	0.12
$SH(C_6H_5)$	15.37 ^d	15.96 ^d	0.13	0.10
$(S CH_2)_3$	15.40 ^c	15.89 ^c	-0.04	0.20
$(S CHCH_3)_3$	15.28 ^c	15.90 ^c	0.10	0.07

a) Calculado de acuerdo al método de Cotton and Kraihanzel, referencia 69

b) Calculado de acuerdo a referencia 82 ; c) Referencia 74 ; d) Referencia 70

tos analogos $M(CO)_5L$ se ha asignado a la transición de campo ligando ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ [75].

Comparando la posición de la banda para los complejos con tiobisaminas con la de otros compuestos con ligantes azufrados se puede ver que ésta se encuentra en el rango esperado para complejos $M(CO)_5L$ con ligantes que contienen azufre como átomo dador [76]. La alta intensidad observada para esta banda ha sido justificada considerando que los orbitales moleculares involucrados en la transición tendrían, además de una contribución de los orbitales del metal, una apreciable contribución de los orbitales del ligante; esto provocaría, un levantamiento de la prohibición orbital de las transiciones d-d [75]. El complejo de wolframio exhibe además un "hombro" de absorción alrededor de los 420 nm. Esta banda es característica de los complejos de wolframio y ha sido asignada a la transición prohibida por "spin" ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_2$ [75].

Numerosos estudios [69,70,77,80] han mostrado que los sistemas $M(CO)_5L$ son particularmente apropiados para investigar las propiedades aceptoras π y dadoras σ del ligante L mediante espectroscopía vibracional. La sustitución de un grupo carbonilo en $M(CO)_6$ $M=Cr, Mo$ y W por un ligante neutro L produce cambios en los enlaces C-O que pueden ser cuantificados en forma relativamente sencilla mediante la medición de frecuencias $\nu(C-O)$ y del cálculo de las constantes de fuerza de los enlaces C-O [69]. Aún cuando persisten ciertas controversias [80-81] estas variaciones han sido utilizadas como una

medida de la capacidad aceptora π del ligante L [69,70,79]. En este mismo contexto Graham [82] propone una separación de las contribuciones π y σ al enlace. Para evaluar tales contribuciones considera que las variaciones de las constantes de fuerza de los enlaces C-O axial K_1 y ecuatorial K_2 medidas respecto de una referencia determinada están relacionadas a los efectos σ y π mediante las ecuaciones [83].

$$\Delta K_1 = \sigma + 2\pi \quad (18)$$

$$\Delta K_2 = \sigma + \pi \quad \text{Referencia: } H_2NC_6H_{11}$$

En las tablas 22 y 23 se encuentran los valores del parámetro π obtenidos usando tales ecuaciones. Las constantes de fuerza K_1 y K_2 se han obtenido mediante los valores de frecuencias $\nu(C-O)$ informados en la literatura para una serie de ligantes L en complejos $M(CO)_5L$ [83]; ello concuerda bien con la capacidad aceptora π estimada por otras técnicas [83]. Los valores de π calculados para los complejos con N,N'-tio-bisaminas como ligantes indican que éstos actúan como aceptores π débiles. Sin embargo, esta propiedad del ligante, aunque débil, sería la que permite la formación de complejos con metales que poseen una alta capacidad de retrodonación electrónica.


Los potenciales de oxidación Cr(0)/Cr(I) medidos por voltametría cíclica en los complejos $Cr(CO)_5 S(N \text{  O)_2$ y $Cr(CO)_5 S(N(CH_2-C_6H_5)_2)_2$ indicarían, de acuerdo a una correlación de potenciales con la capacidad aceptora π que estos ligantes poseen una capacidad aceptora π débil. Por otra

TABLA 23

Constantes de fuerza C-O y parámetro π de Graham para complejos
 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (ver ref. [83])

L	K_1	K_2	π
PF_3	17.63	17.56	0.82
CO	16.49	16.49	0.75
$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$	15.76	15.87	0.64
$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$	15.89	15.99	0.65
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	15.81	15.94	0.59
SO_2	16.52	16.72	0.55
CS	16.45	16.67	0.53
PBU_3	15.49	15.73	0.51
$\text{C}(\text{CH}_3)\text{SC}_6\text{H}_5$	15.65	15.92	0.48
PEt_3	15.46	15.72	0.49
$\text{C}(\text{NHMe})\text{CH}_3$	15.35	15.67	0.43
$(\text{CH}_3)_2\text{CS}$	15.42	15.83	0.43
i-PrNC	15.69	16.02	0.42
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	15.51	15.85	0.41
$\text{C}(\text{NEt}_2)\text{CH}_3$	15.22	15.60	0.37
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	15.43	15.83	0.35
$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	15.44	15.80	0.35
$\text{S}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	15.32	15.79	0.29
$\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	15.31	15.79	0.27
Et-S-CH ₂ CH ₂ -S-Et	15.32	15.87	0.20
$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	15.36	15.94	0.17
SEt ₂	15.31	15.91	0.15
$\text{CMe}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCMe}_3$	15.30	15.92	0.13
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	15.28	15.94	0.09
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	15.03	15.75	0.03
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	15.08	15.82	0.01
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	15.03	15.78	0.00
CH_3CN	15.16	15.95	-0.02
$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$	14.95	15.89	-0.19
CN^-	14.58	15.62	-0.34
I^-	13.90	15.04	-0.39
Cl^-	14.07	15.58	-0.76
$\text{HC}(\text{O})\text{S}^-$	14.22	15.38	-0.86

K_1, K_2 en $\text{mdin}/\text{\AA}$

parte, el comportamiento como aceptor π más bien que como dador σ que muestra la N,N'-tiobismorfolina se refleja también al comparar el potencial de electrooxidación (medido por voltametría cíclica) del átomo de azufre en el ligante libre (1,875 volt en nitrometano) con aquel del ligante coordinado (1,825) en el mismo solvente (*). El que la electrooxidación sea más fácil en la tiobismorfolina, unida al cromo que libre significa que el átomo de azufre posee mayor densidad electrónica en el complejo que en el ligante libre; esto se interpreta - de acuerdo a las teorías usuales del enlace en los carbonilos metálicos [84]- como un desplazamiento de carga negativa $Cr \rightarrow S$ a través de orbitales π .


Es importante destacar que los complejos IVa-d, V y VI son los primeros que se preparan con ligantes conteniendo azufre en un estado de oxidación formal (II). Algunos ejemplos de complejos $M(CO)_5L$ con ligantes con azufre en otros estados formales de oxidación son: tioeteres [72,74,76] tioamidas y tioureas [85-87], tioacetonas [88] $S(MR_3)_2$ $M=Sn$ y Pb [89] SPR_3 [90] y SO_2 [91].

(*) Las mediciones fueron realizadas por I. Chadwick y M.A. Santa Ana usando bis(difenil)cromo(I)/(0) como referencia interna y perclorato de tetratilamonio como electrolito soporte. La relación se expresa por la ecuación $E_p^{ox} = 0,898 \pi + 1,688$.

4.5. Complejos derivados del pentacarbonilo de hierro con N,N-tiobisaminas.

Siguiendo una reseña bibliográfica de Strohmeier [92] acerca de reacciones de sustitución fotoquímica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con ligantes azufrados, se usó metanol como solvente en las reacciones del pentacarbonilo de hierro con la tiobismorfolina y con la tiobisdibencilamina. Aún cuando posteriormente se ha mostrado que metanol es un solvente fotoquímicamente activo [93], en este caso los productos obtenidos no se vieron afectados por este hecho. Esto fue comprobado realizando las reacciones en éter de petróleo como solvente, condiciones en las cuales se obtienen los mismos productos.

4.5.1. Reacción con la N,N'-tiobismorfolina (*).

De la reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con la tiobismorfolina en metanol como solvente y con irradiación ultravioleta se aisló un sólido café oscuro cuya composición elemental y características espectroscópicas — Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear Protónica, Absorción UV-visible, Mössbauer y Espectro de Masa — son consistentes con una formulación $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{ )_2]_2$.

El espectro infrarrojo en la región $\nu(\text{CO})$ para ese

(*) La tiobismorfolina no reacciona con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en ausencia de irradiación UV, usando este último como solvente [94].

compuesto, que se muestra en la figura 10, exhibe las cinco bandas esperadas para complejos del tipo $M_2(CO)_6L_2$ con una simetría C_{2v} [95]. Sin embargo, la baja intensidad de las bandas A_1 (la de más alta energía) y B_1 (la de más baja energía), indican un cierto grado de desviación hacia una simetría mayor D_{3h} . Los valores de frecuencias $\nu(CO)$ se encuentran en el rango esperado para compuestos $Fe_2(CO)_6L_2$ con ligantes con átomos de azufre como dadores [96-100]. La razón de intensidades también concuerda con la encontrada para estos sistemas [101,102]. En la zona bajo 650 cm^{-1} se observan (tabla 24) las bandas $\nu(M-C)$ y $\delta(M-CO)$, las que se asignaron por comparación con datos de literatura [97, 98, 103,104].

En la zona de absorción de la tiobismorfolina (tabla 25) se observa un espectro muy similar al del ligante libre con sólo una disminución en el valor de la frecuencia $\nu(S-N)_{as}$. Corrimientos similares se observan en los complejos $M(CO)_5S(NR_2)_2$ $M = Cr, Mo$ y W .

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica del complejo muestra las señales típicas de la tiobismorfolina unida a metales en bajos estados de oxidación. Los valores de los desplazamientos químicos de las señales se muestran en la tabla 25.

El espectro Mössbauer del compuesto, que se muestra en la figura 11, presenta un doblete con un corrimiento iso

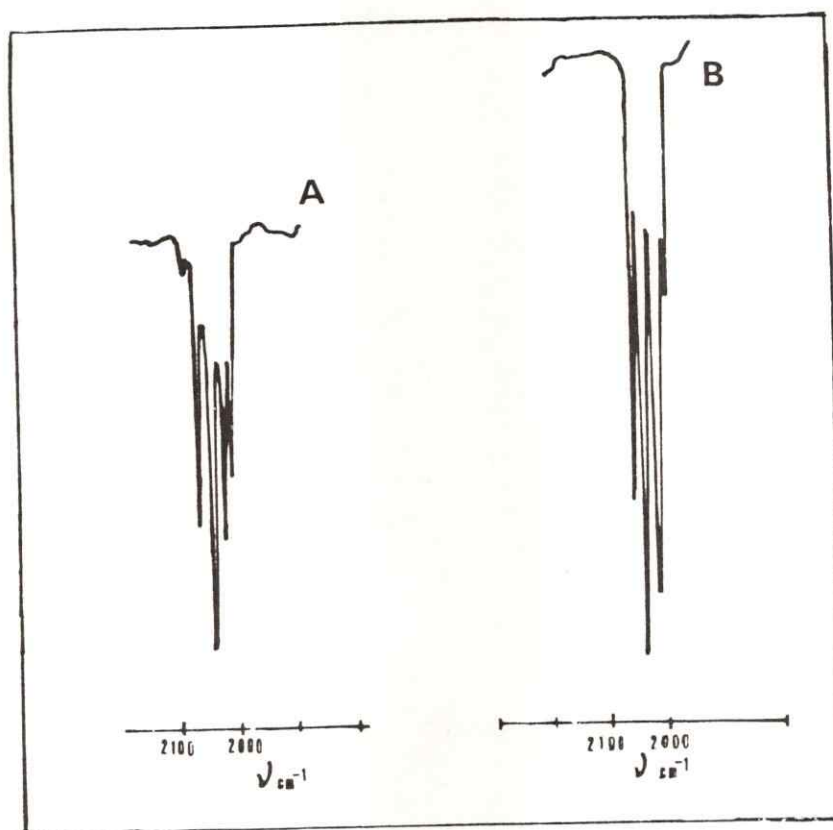



Figura 10.- Espectros IR en la region $\nu(\text{CO})$ para $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O})_2]_2$ (A) y $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]_2$ (B).

TABLA 24

Frecuencias $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{Fe-CO})$, y $\nu(\text{Fe-C})$ para los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 [\text{S}(\text{NR}_2)_2]$

L	$\nu(\text{CO})^{\text{a}}$			$\delta(\text{Fe-CO})^{\text{b}}$			$\nu(\text{Fe-C})^{\text{b}}$
	A_1	B_1	B_1	A_1	B_2	B_1	
 $(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N})_2\text{S}$	2082	2061	2062	2043	2062	2006	195
							465
							440
$[(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)_2\text{N}]_2\text{S}$		2062		2043	2023	2005	492
							478
							410
							580
							575

a) en solución de n-hexano

b) sólido en KBr

TABLA 25

Datos espectroscopicos para complejos $Fe_2(CO)_6[S(NR_2)_2]_2$

$(O \text{---} N)_2S$	$\nu(S-N)^a)$		UV-Visible ^{b)}		δ $^1H-NMR^e)$
	Libre	ligado	$\lambda_{max}(\log \epsilon)$		
$(C_6H_5) - CH_2)_2N]_2S$	950	932	330(3,31), 530(2,61) ^{d)}	1050(2,42)	3,53m, OCH ₂ 3,25m, NCH ₂ 7,16,m, C ₆ H ₅ 4,13 s, CH ₂
	940	938	320	1010	

a) Frecuencia en cm^{-1} y en sólido

b) En nm y en solución de n-hexano

c) Absorción sin un máximo

d) Inflexión de la curva ("hombro"). Coeficiente de extinción estimado en forma aproximada

e) en ppm, TMS como ref. y en CCl_4 . m: multiplete, s: Singlete

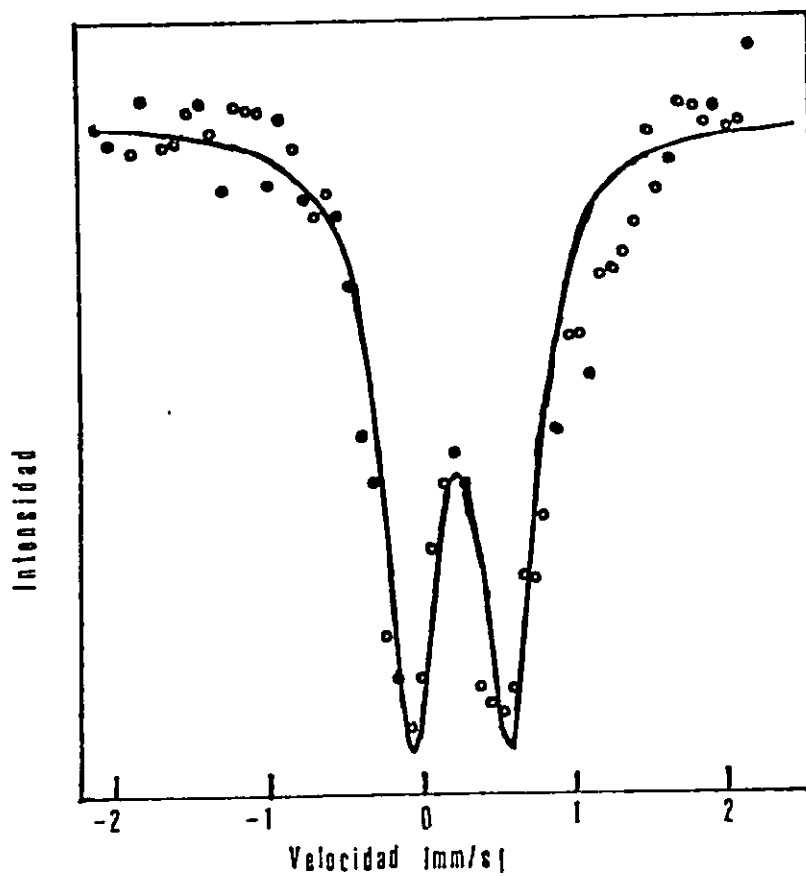




Figura 11.- Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N}_6)_2]_2$

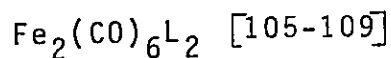
mérico y con un desdoblamiento cuadrupolar similar a los encontrados para otros compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ [105-109]. Los valores de los parámetros Mössbauer para el complejo con la tiobismorfolina como ligante, como también para otros compuestos similares se presentan en la tabla 26.

El valor del desdoblamiento cuadrupolar del compuesto $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{ )_2]_2$ es característico para átomos de hierro con un entorno aproximado de pirámide de base cuadrada como la que se encuentra en los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ [110-115] y excluye la posibilidad de una estructura monomérica derivada de la monosustitución del pentacarbonilo de hierro; para los complejos $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ se observan valores de Δ en el rango 2,1 - 2,6 mm/seg [106-109].

El valor del corrimiento isomérico encontrado para el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{ )_2]_2$ es indicativo de compuestos de hierro de bajo spin y se encuentra en el rango observado para complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ con ligantes L dadores de azufre.

Con el propósito de obtener más información acerca de la estructura del compuesto se intentó obtener el espectro de masas. En la tabla 27 se indica el valor de m/e y la asignación para los principales fragmentos observados en el espectro. Tal asignación fue realizada por comparación del espectro de masas del complejo en estudio con aquellos de la tiobismorfolina libre [116] y de otros compues-

TABLA 26

Valores δ y Δ para complejos

L	δ^{a}	Δ^{a}
PMe ₂	0,214	0,685
PPh ₂	0,242	0,627
CC(PCy ₂ H)Ph, PPh ₂	0,17	0,80
CH ₃ COO, PPh ₂	0,258	1,55
SPh	0,318	1,067
SMe	0,285	0,895
SCMe ₂	0,29	0,93
S(C ₆ H ₅)C ₆ F ₅	0,319	1,144
S(C ₆ F ₅)	0,322	1,354
SC ₂ H ₅	0,18	0,86
C ₂ F ₄ S ₂	0,30	1,05
C ₄ F ₆ S ₂	0,30	1,34
(SC ₆ H ₅)SeC ₆ H ₅	0,335	1,032
S(N ₅ O) ₂	0,32	0,64
S(C ₆ H ₅)(SeC ₆ F ₅)	0,310	1,210
NH ₂	0,17	0,85

a) en mm/seg. δ medido respecto a Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2H₂O

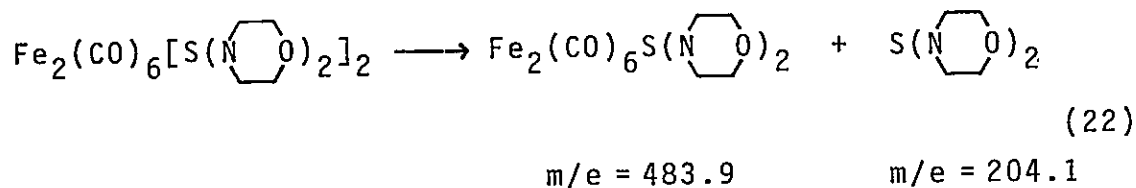
TABLA 27

Espectro de Masas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2)_2]_2^{\text{a}}$

M/e	Intensidad %	Asignación
483.9	0.76	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2)_2$
455.9	4.87	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - \text{CO}$
428	2.71	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - 2\text{CO}$
399.9	1.55	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - 3\text{CO}$
372	1.45	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - 4\text{CO}$
344.1	3.85	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - 5\text{CO}$
316.0	6.97	$\text{M}^+ - \text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2) - 6\text{CO}$
229.9	1.64	$[\text{Fe}_2\text{S} - \text{N} \text{ (ciclohexano) }_2]^+$
204	84.53	$[\text{S}(\text{N} \text{ (ciclohexano) }_2)_2]^+$
173.8	1.14	$[\text{Fe} - \text{S} - \text{N} \text{ (ciclohexano) }_2]^+$
118.1	18.97	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{NOS}]^+$
86.1	90.50	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$
56	100	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}]^+$

a) Realizado en un espectrofotómetro Varian de la U. de Stuttgart, Alemania, utilizando una energía de ionización de 70 eV.

tos del tipo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ [94,97,116-118]. En el espectro no se observa la señal correspondiente al ion molecular posiblemente debido a que el compuesto descompone térmicamente con liberación de una molécula de tiobismorfolina:



Esto está corroborado por la presencia de los picos correspondientes al ion molecular del $\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$ y a fragmentos del tipo $\text{Fe-S-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ que provendrían de la especie $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]$.

El espectro de masas del complejo muestra un esquema de fragmentación similar al encontrado para otros compuestos $\text{Fe}(\text{CO})_6\text{L}_2$ [94,97,116-118], sin embargo los picos aparecen con una intensidad muy baja debido a la inestabilidad térmica del complejo.

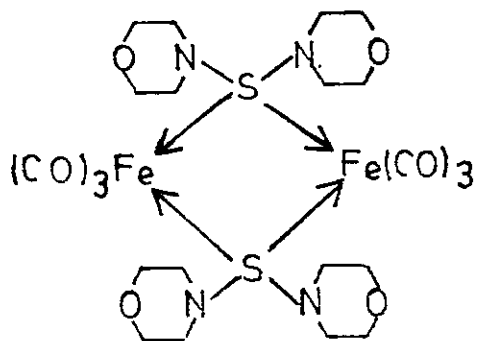
Es interesante hacer notar que en el espectro de masas no aparece el pico correspondiente al fragmento Fe_2^+ el cual ha sido observado en todos los compuestos formulados con un enlace Fe-Fe [94,97,116-118], lo cual sugiere que en el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$ no habría un enlace metal-metal.

Aun cuando mediciones magnéticas indicarían que el compuesto podría ser paramagnético, éstas no son confiables debido a la fácil oxidación que sufre el complejo al aire.

Un posible estudio de las propiedades magnéticas del complejo que aporte información más concluyente, requiere de una implementación para efectuar las medidas en atmósfera inerte.


En la tabla 25 se muestran las bandas de absorción electrónicas que aparecen en la zona UV-visible para el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{ O})_2]_2$. Además de las bandas a 300 y 500 nm, las que se han observado en sistemas similares [98], los espectros electrónicos muestran una banda a 1000 nm que no está presente en los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ [98,119]. Una asignación de estas bandas no es posible por el momento debido a que en la literatura no se han informado estudios de orbitales moleculares para compuestos del tipo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$, que incluyan un análisis de las transiciones electrónicas que existen en este tipo de compuestos.

Considerando los resultados anteriormente expuestos y manteniendo en consideración la regla de los 18 electrones para compuestos organometálicos [120] se sugiere tentativamente para el producto de la reacción $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con la tiobismorfolina la siguiente fórmula:



Aun cuando una averiguación definitiva de la estructura de este complejo requiere de un estudio cristalográfico, es posible especular una estructura como la que se muestra en la figura 12, basándose en la estructura que normalmente poseen los complejos similares $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ [110-115]. Esta estructura estaría de acuerdo con estudios teóricos que predicen la no existencia de un enlace metal-metal para complejos de hierro d^8 y que además cumplen con la regla de los 18 electrones. [121].

De los compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ informados en la literatura se conocen sólo dos casos para los que no se observa una interacción metal-metal; estos son los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2]_2$ [122] y $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{-2}$ [123]; en ambos los átomos de hierro son sistemas d^8 y cumplen con la regla de los 18 electrones. En los demás complejos el hierro es un sistema d^7 , existiendo por lo tanto un enlace metal-metal para estar de acuerdo con la regla de los 18 electrones.

Es interesante destacar que el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \text{  O)_2]_2$ es el primero en el cual el azufre de la N,N'-tiobisamina actúa como puente entre los centros metálicos.

4.5.2. Reacción con la N,N'-tiobisdibencilamina.

De la reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con la N,N'-tiobisdibencilamina efectuada en condiciones similares a la reacción con

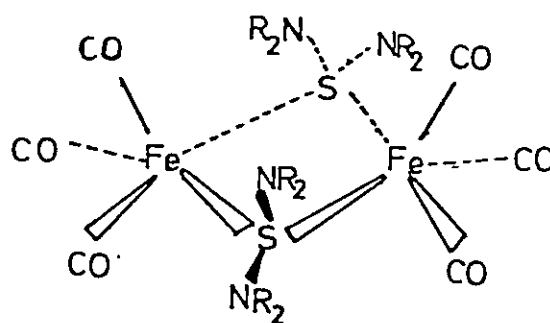
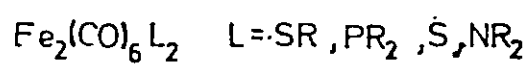
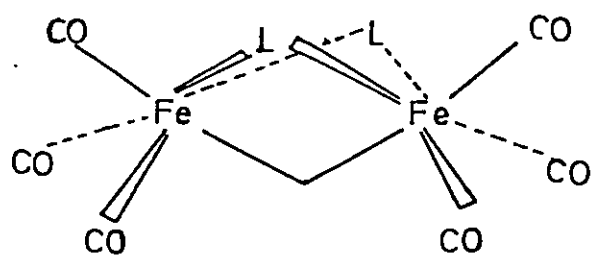
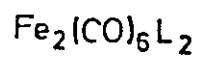


FIGURA 12 ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS



la tiobismorfolina, se obtiene un sólido pastoso muy inestable, el cual no pudo ser analizado en su contenido de C.H.N. y S; sin embargo, sus propiedades espectroscópicas — las que se describen en las tablas 24 y 25 — son muy similares a las encontradas para el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$.

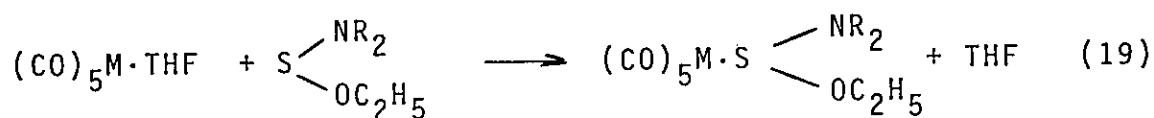
En su espectro infrarrojo en la región $\nu(\text{C-O})$ no se observó la banda de simetría A_1 , y el modo B_1 aparece con una intensidad baja, de lo cual se puede concluir que el compuesto aislado de esta reacción posee una simetría más cercana a D_3h [95].




El espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica muestra (ver tabla 25) las señales características de la tiobisdibencilamina con leves desplazamientos de los valores de los corrimientos químicos debido a efectos de coordinación.

El hecho que las características espectroscópicas del complejo con N,N'-tiobis(dibencilamina) resultan ser coincidentes con aquellas del complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2]_2$ permite suponer que ambas especies poseen una estructura similar.

4.6.- Reacción de Alcoxitioaminas con $M(CO)_6$ $M=Cr$ y W .

Al agregar una etoxitioamina sobre una solución del complejo $M(CO)_5THF$ ($M=Cr$ y W) generado fotoquímicamente [67,68] se produce la formación de complejos del tipo $M(CO)_5 \cdot S \begin{matrix} NR_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$:



	M	NR ₂
VII a	Cr	
b	Cr	
VIII	W	

El compuesto VIIa se obtiene como un sólido amarillo de fácil manipulación, que se mantiene sin descomponer por algún tiempo en tanto que VII b es aislado como un aceite cuya purificación no fue posible. Por otra parte, el compuesto VIII se separa como un sólido amarillo muy inestable el cual fue identificado solo por su espectro infrarrojo. Su fácil descomposición produce siempre una impurificación de la muestra con morfolina. Para el complejo VII se obtuvo un buen análisis elemental (C,H,N, y S) y su caracterización, al igual que para VII b fue hecha por espectroscopias Infrarrojo de Resonancia Magnética Nuclear Protónica y UV-visible.

Los espectros infrarrojos de los complejos en la región $\nu(C-O)$ muestran las cuatro bandas (ver fig.13) con los valores de frecuencia y las relaciones de intensidades espe-

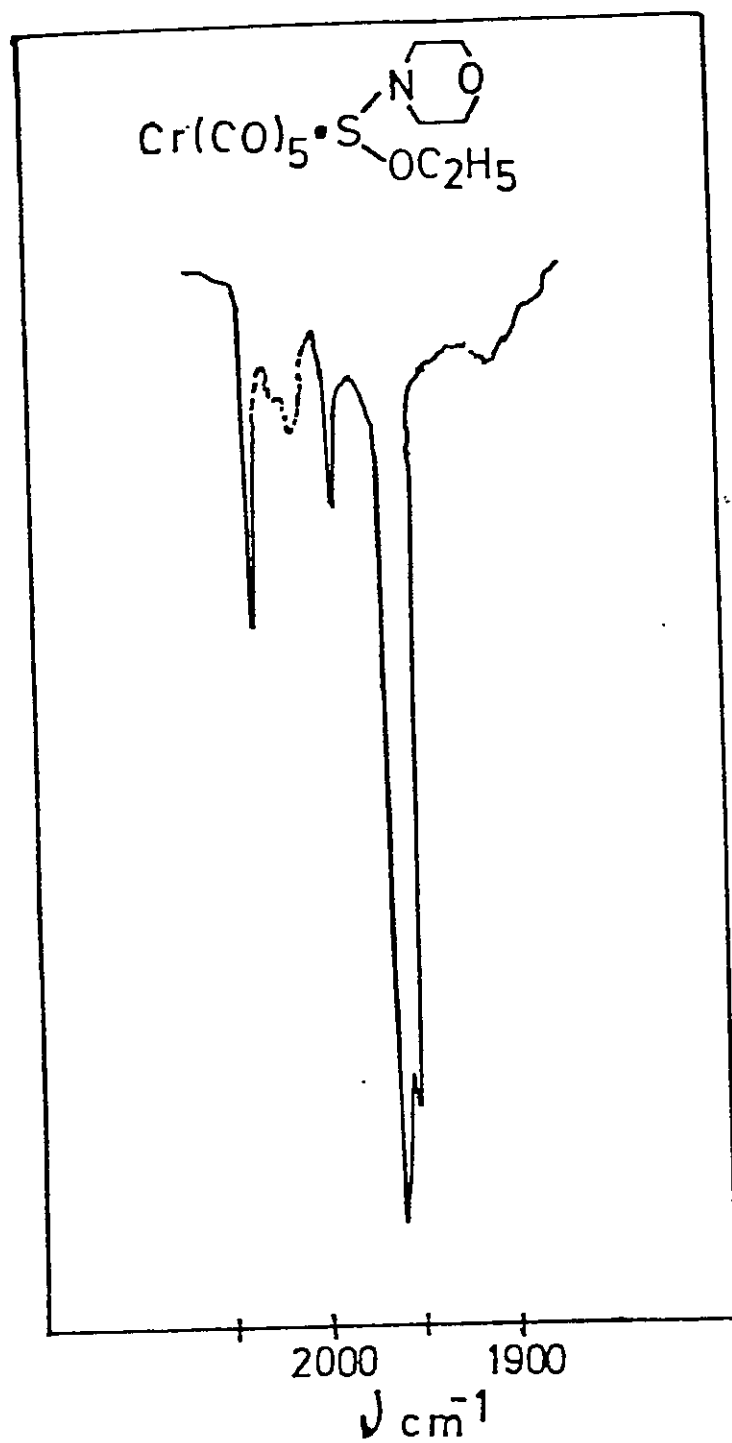


Figura 13 Espectro IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{S} \begin{matrix} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ en la region de estiramiento C-O.




radas para los complejos $M(CO)_5L$ con simetría C_{4v} [69]. En ellos también se observan las bandas correspondientes a los modos $\nu(C-O)$ y $\nu(M-CO)$ [70,71], características en estos sistemas. Los valores de esas frecuencias se muestran en la tabla 28. En la parte del espectro correspondiente al ligante se observa que las bandas $\nu(S-N)$ y $\nu(S-O)$ exhiben valores menores que los respectivos para los ligantes libres, tabla 29; un comportamiento análogo a aquel encontrado para las N,N'-tiobisaminas en los complejos $M(CO)_5 \cdot S(NR_2)_2$.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica de los complejos VII a,b muestran las señales características de los grupos etoxilo, piperidino y morfolino unidos al azufre [65,124,125] pero con valores de corrimientos químicos desplazados hacia campos más altos que los correspondientes a los ligantes libres (ver sec. 4.4.). La magnitud de tales variaciones, que para el caso de los protones del grupo etoxilo resulta ser similar a aquellas de los grupos morfolino y piperidino, sugiere que la coordinación de las alcoxitióaminas, al igual que la de las tiobisaminas, ocurre a través del átomo de azufre. Esto es corroborado por los espectros electrónicos en la zona UV-visible en los cuales se observan máximos de absorción con valores que están dentro del rango observado para los complejos $Cr(CO)_5L$ con ligantes dadores de azufre [76] Tabla 29.

Al igual que en los complejos $M(CO)_5S(NR_2)_2$ el cálculo de las constantes de fuerza K_{CO} usando las frecuencias

TABLA 28

Frecuencias $\nu(\text{CO})^{\text{a}}$, $\nu(\text{M-C})^{\text{b}}$ y $\delta(\text{M-CO})^{\text{b}}$ para complejos $\text{M}(\text{CO})_5\text{S}(\text{NR}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$

M	NR ₂	$\nu(\text{C-O})$			$\nu(\text{M-C})$			$\delta(\text{M-CO})$			
		A ₁ ²	B ₁	E	A ₁ ¹	A ₁	E	E	E	A ₁	
VII	a	Cr		2067	1991	1962	1953	540	443	660	630
	b	Cr		2065	1989	1950	1940	c)	c)	665	640
VIII		W		2062	1983	1948	1942	440	360	590	580




a) En solución de n-hexano. Todas las frecuencias en cm^{-1}

b) Sólido en KBr, excepto VII a que fue registrado con ventanas de NaCl.

c) Absorción de las ventanas de NaCl.

TABLA 29

Datos Espectrales Seleccionados para los Complejos $M(\text{CO})_5\text{S}(\text{NR}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$

	$\nu(\text{S-N})^{\text{a}}$		$\nu(\text{S-O})^{\text{a}}$		$\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^{\text{b}}$	$^1\text{H-RMN}^{\text{c}}$				
	libre	comp.	libre	comp.		CH_3	CH_2	$[\text{CH}_2]_2\text{N}$	CH_2O $(\text{CH}_2)_3$	
Cr 	952	945	875	872	375 (3,31)	1,31	4,0	3,53	3,64	-
Cr 	943	930	870	875	380	1,20	3,86	3,38	-	1,56
W 	-	928	-	865	-	-	-	-	-	-

a) Sólido, excepto VII b, frecuencias en cm^{-1}

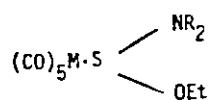
b) Solución n-hexano. λ en nm




c) Solución CCl_4 . δ en ppm

$\nu(\text{C-O})$ nos permite la estimación del parámetro π de Graham [82] cuyos valores para los compuestos VIIa, b y VIII se reproducen en la Tabla 30. De acuerdo a esos valores las alcoxitioaminas son mejores aceptores π que las N,N'-tiobisaminas.

TABLA 30

Constantes de fuerza k_{CO} y parametros de Graham para los complejos



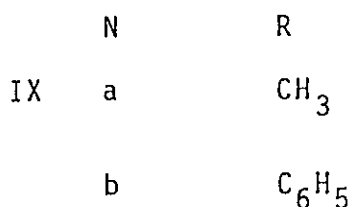
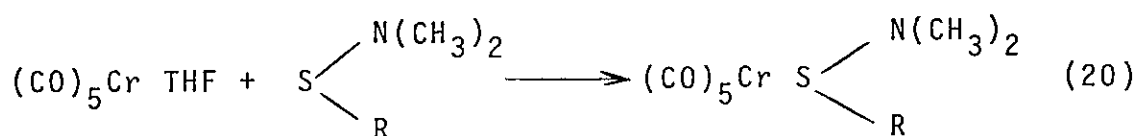
M	NR ₂	k ₁ ^{a)}	k ₂	π	σ
Cr		15,54	16,00	0,29	-0,07
Cr		15,38	15,95	0,18	-0,01
W		15,40	15,87	0,22	-0,22

a) k₁, k₂ en mdin/Å

4.7. Pentacarbonilo (Sulfenamidas) Cr(0).

Los resultados de la investigación de las propiedades coordinantes de las N,N'-tiobisaminas y alcoxitióaminas indican que aún cuando estos ligantes difieren algo en su capacidad aceptora π , sus complejos respectivos $M(CO)_5L$ poseen propiedades químicas y espectrales similares. Debido a que estos ligantes poseen en común un enlace S-N, parece ser que sus características como ligante dependerían predominantemente de la presencia de esta unión. Con la finalidad de averiguar esta hipótesis se sintetizaron y caracterizaron los complejos pentacarbonilo (N,N-dimetil-metilsulfenamida) cromo (0) y pentacarbonilo (N,N'-dimetilo-bencenosulfenamida) cromo (0).

Estos complejos fueron preparados por reacción del intermediario lábil $Cr(CO)_5THF$ con la sulfenamida correspondiente de acuerdo a:



(*) Resultados no publicados.

El compuesto IX es obtenido como cristales amarillos, mientras que IX se logra aislar como sólido amarillo. En general, este tipo de complejos presenta una estabilidad mayor que la observada para los complejos con los ligandos N,N'-tiobisaminas y alcoxitioaminas.

Los complejos IXa, b, fueron caracterizados por análisis elemental y por espectroscopías IR, RMN de protones y de absorción UV-visible.

Los espectros IR en la zona $\nu(\text{CO})$ son análogos a los observados típicamente para los complejos pentacarbonilcromo (0) (ver figura 14); además, ellos exhiben el desdoblamiento de la banda E característico para este tipo de compuestos con azufre [72]. En la Tabla 31 se reproducen las principales frecuencias observadas en los espectros. Las bandas $\nu(\text{S-N})$ muestran frecuencias menores que las observadas para el ligante libre; un comportamiento similar es observado en las N,N'-tiobisaminas y alcoxitioaminas.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica de los complejos, muestran las señales típicas de los grupos tiobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}$ o tiometilo $\text{CH}_3\text{-S}$ según sea el caso y del grupo dimetilamino unido al azufre [49,65, 124] En los valores de los corrimientos químicos se advierten sólo desplazamientos leves por efecto de la coordinación. La unión del metal a través del átomo de azufre, queda evidenciada en estos espectros por el desplazamiento que sufren las señales

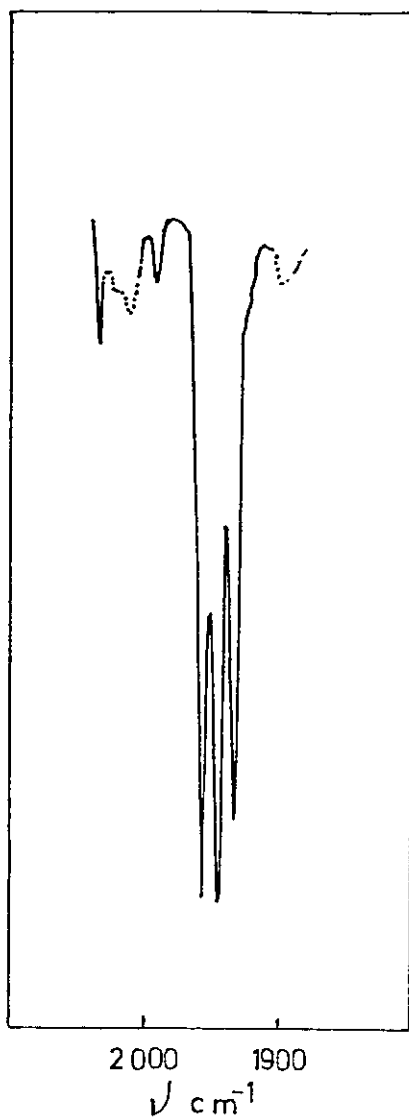


Figura 14. Espectro IR de $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ en la región de estiramiento C-O

TABLA 31

Frecuencias $\nu(\text{CO})^{\text{a}}$, $\nu(\text{MC})^{\text{b}}$ y $\delta(\text{M-CO})$ para los complejos $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$

R	$\nu(\text{CO})$			$\nu(\text{M-C})$	$\delta(\text{M-CO})$			
	A_1^2	B_1	E	A_1	E			
IX a CH_3	2064	1990	1948, 1944	1937	550	442	660	630
IX b C_6H_5	2069	1990	1958, 1946	1934	553	450	666	640

a) en solución de n-hexano

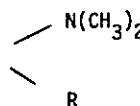
b) sólido en KBr

c) ν , δ en cm^{-1}

de los grupos enlazados directamente al azufre es decir el grupo fenilo o los grupos metilo según sea el caso.

Por otra parte, los espectros electrónicos (tabla 32) en la zona UV-visible muestran una banda a 390 nm, una región característica para la absorción causada por la transición d-d, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ en complejos $Cr(CO)_5L$ con ligantes dadores de azufre [76].

TABLA 32

Datos espectrales seleccionados para los complejos $Cr(CO)_5S$ 

R	ν (S-N)		λ_{max} (log. ϵ)	δ - 1H -RMN	
	libre	complejo			
CH ₃	942	929	390(3,11)	2,7 N(CH ₃) ₂	2,5 S-CH ₃
C ₆ H ₅	945	930	390(3,16)	7,5 C ₆ H ₅	2,65 N(CH ₃)

a) ν en cm^{-1}

b) λ en nm

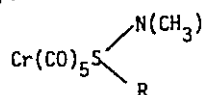
c) δ en ppm

Los valores de los parámetros π de Graham obtenidos para estos complejos (Tabla 33) sugieren que la capacidad aceptora π de estas sulfenamidas es del mismo orden que la

encontrada para las N,N'-tiobisaminas aunque se advierte una tendencia a ser mayor que aquellas, hecho que estaría sugerido en el valor de π para el complejo con N,N'-dimetilmetilsulfenamida. Esto también indicaría que la presencia de un grupo metilo unido al azufre aumenta la capacidad aceptora de ligantes divalentes B-S-B. El ligante $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ posee un valor $\pi = 0,17$ mayor que el encontrado para los ligantes $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ y $\text{CH}_3\text{-S-N}(\text{CH}_3)_2$, 0,05 y 0,12 respectivamente.

TABLA 33

Constantes de fuerza K_{CO} y parametro π de Graham para los complejos



R	k_1	k_2	σ	π
CH_3	15,36	15,99	0,09	0,12
C_6H_5	15,27	15,99	0,24	0,03

k_1, k_2 mdin/Å²

La razón de esto, es algo que no está claro aún, pero se ha encontrado que efectos estéricos podrían explicar esta secuencia de los valores de π . [126].

4. 8.- Reacciones de Oxido-Reducción

La marcada tendencia que muestran las N,N'-tiobisaminas a participar en reacciones de óxido-reducción fue observada ya en los primeros intentos de formar compuestos de coor

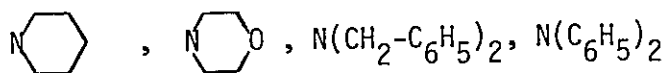
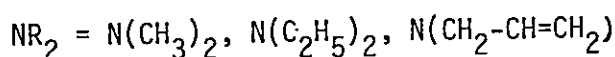
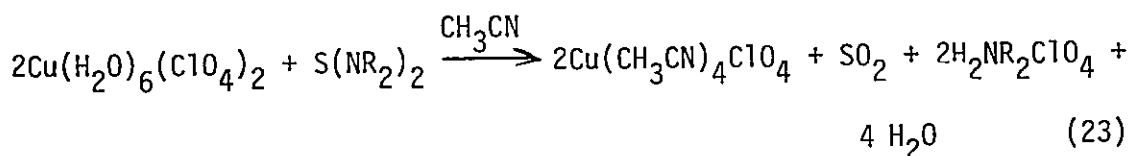
dinación [23,63]. Sin embargo y como se señalara, la actividad redox en H_2O como solvente fue descrita antes (1947) por M. Goehring [36]. Nuestros experimentos muestran que, en general tales reacciones son algo más sencillas cuando se utilizan solventes orgánicos como medio y agua sólo en cantidades estequiométricas [63]: De tales estudios se puede inferir que las dos condiciones necesarias para que las N,N'-tiobisaminas manifiesten un comportamiento redox son: i) presencia de agua y ii) presencia de ácidos. Ambas condiciones son necesarias. Así por ejemplo, se puede tener una tiobisamina en solución de una mezcla acetonitrilo-agua pudiendo permanecer inalterada por un largo tiempo, pero al agregar algún ácido protónico (HCl, o $HClO_4$) o un catión metálico (Ag^+ , Cu^{+2} o etc) se produce una dismutación de la tiobisamina que transcurriría a través del intermediario, ácido sulfoxílico $S(OH)_2$. Sin embargo estudios de voltametría cíclica de la hidrólisis de la N,N'-tiobismorfolina y de la N,N'-tiobispi₂peridina han sugerido que el intermediario sería más bien la hidroxitioamina $R_2N-S-OH$ [127] .

En tal estudio se indica además que la hidrólisis puede también ser inducida electroquímicamente en ausencia de ácidos. Cuando la actividad redox es inducida por iones metálicos, la tiobisamina usualmente reduce al metal.

En el marco de esta tesis se estudiarán el grado de generalidad de algunas reacciones de oxido-reducción en que participan compuestos de S(II).

4.8.1.- Reacción de compuestos de S(II) con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo.

Las N,N'-tiobisaminas reaccionan con perclorato de cobre(II) hexahidratado en acetonitrilo como solvente dando como productos el complejo de Cu(I), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$, dióxido de azufre y la respectiva sal de amonio.

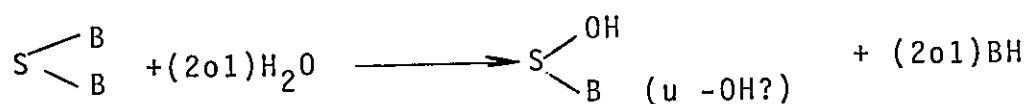


El complejo de Cu(I) es un sólido cristalino de fácil aislación e identificación por espectroscopía infrarrojo. [127]. Ver figura 3.

Analogamente, de las reacciones de otros compuestos de S(II) tales como SCl_2 y $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-S-OC}_2\text{H}_5$, o del complejo $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$ con la misma sal de Cu(II) se pueden aislar los mismos productos esto es $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{ClO}_4$ y SO_2 .

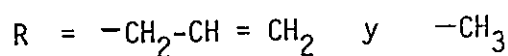
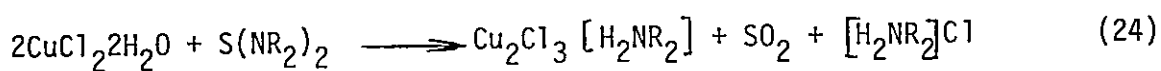
El hecho de que en todas estas reacciones se obtengan los mismos productos sugiere que la reducción de Cu(II) ocurre a través de un intermediario común el cual se formaría, en una primera etapa, por hidrólisis del compuesto de S(II).

La oxidación del compuesto hidroxilado de S(II) y la reducción simultánea de Cu(II) a Cu(I) explicaría los productos encontrados.



4.8.2.- Reacción de N,N'-tiobisaminas con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol.

La obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{Cl}_3 [\text{H}_2\text{N} \langle \text{hexagon} \rangle \text{O}]$ de la reacción de tiobis[morfolina] con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol [33] sirvió de antecedente para investigar esa misma reacción con otras N,N'-tiobisaminas, esto con el propósito de establecer el grado de generalidad de ese tipo de reacciones. Así se encontró que en las reacciones de la N,N'-tiobisdimetilamina y N,N'-tiobisdialilamina con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ también se obtienen los triclorodicupratos (I) respectivos:



Los compuestos son sólidos blancos cristalinos y fueron caracterizados por su análisis elemental (C, H, N, Cl y Cu) y por espectroscopia infrarrojo. En general los compuestos son extremadamente sensibles al oxígeno del aire, principalmente el compuesto con dimetilamonium.

Los espectros infrarrojos de los compuestos Cu_2Cl_3

H_2NR_2 muestran las bandas típicas de los cationes $H_2NR_2^+$. En la tabla 34 se indican los valores de frecuencias observados. Además de las bandas $\nu(NH)$ se observan frecuencias de absorción correspondientes a las deformaciones del grupo NH_2^+ que son características de los cationes $H_2NR_2^+$ [128-130].

Las bandas $\nu(NH_2)_{as}^+$ y $\nu(NH_2)_s^+$ aparecen a frecuencias diferentes a las encontradas en otras sales del tipo $[R_2NH_2]X$ ($X=Cl, Br, I$ y ClO_4) [130]; ello se atribuye al diferente grado de formación de enlace de hidrógeno entre el catión y el anión [130]. En la tabla también se indican asignaciones para absorciones características de los grupos dimetilamino, dialilamino y morfolino.

Aunque los clorocupratos (II) son compuestos bastante conocidos [131], son pocos los compuestos del tipo $[Cu_2Cl_3]M$ que han sido informados: $Cs[Cu_2Cl_3]$ [132] $[Et_3PH][Cu_2Cl_3]$, $[Et_3NH][Cu_2Cl_3]$, $[Bu_3NH][Cu_2Cl_3]$ y $[E+HN\langle\text{hexagon}\rangle][Cu_2Cl_3]$ [133]. De estos solo el primero se logra aislar como un sólido, siendo los demás líquidos a temperatura ambiente [133]. El compuesto $[O\langle\text{hexagon}\rangle NH_2][Cu_2Cl_3]$ ha sido anteriormente sintetizado [134]; sin embargo fué identificado sólo por análisis de Cu y Cl por lo que en el presente trabajo se incluye una caracterización más completa.

La estructura de este tipo de compuestos, conocida a través del análisis de rayos X de tres de ellos, consiste de la unión de tetraedros de cobre (tres por aristas) formando un polímero doble como se muestra en la figura 15. Cada

átomo de cobre esta rodeado por cuatro átomos de halógenos [132],

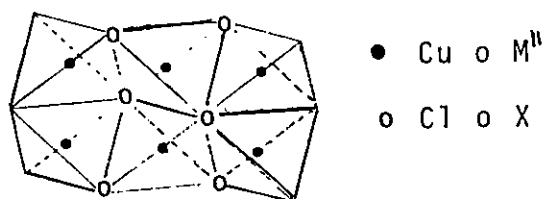


Figura 15.- Estructura de compuestos
M' [Cu₂Cl₃] y M [M''₂X₃]

Tabla 34

Espectros Infrarrojos de Compuestos [Cu ₂ Cl ₃][H ₂ NR ₂] ^{a)}		
N(CH ₃) ₂	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	
3190 ν(NH ₂) ⁺	3090 ν(NH ₂) ⁺	3190 ν(NH ₂) ⁺
3105 ν(NH ₂) ⁺	3060 ν(NH ₂) ⁺	3060 ν(NH ₂) ⁺
1575 δ(NH ₂) ⁺	1550 δ(NH ₂) ⁺	1576 δ(NH ₂) ⁺
1560]	1433] δ(=CH ₂) _p	1440 δ(CH ₂)
1442] δ(CH ₃)	1415]	1210] δ(CH ₂)
1428]	986 ν(CN)	1178]
1400] ρ(CH ₂)	960] δ(=CH ₂) _f p	1095 ν(C-O-C) _{as}
1382]	930]	1039
1006 ν(CN)	780 ρ(NH ₂)	876 ν(C-O-S) _s
878 ν(CN)		872 ρ(NH ₂) ⁺
810 ρ(NH ₂) ⁺		865 ρ(CH ₂)

a) solo bandas principales. Frecuencias en cm⁻¹. Espectros en pastilla de KBr.

4.9.- Orbitales Moleculares para algunos compuestos de S(II).

Con el propósito de poseer una base teórica adecuada para una interpretación del comportamiento químico de los compuestos de azufre(II) se ha realizado un estudio de orbitales moleculares cuyos resultados se describen a continuación.

Estudios de orbitales moleculares para este tipo de compuestos no han sido informados hasta ahora. Por ello, se efectuaron cálculos* de los orbitales moleculares para algunas N,N'-tiobisaminas (N,N'-tiobisdimetilamina, N,N'-tiobisdietilamina, N,N'-tiobisdialilamina), SCl_2 , S(OH)_2 y la tiobisftalimida. A continuación se describe un resumen de los resultados de estos cálculos realizados siguiendo un método CNDO/2 que incluye orbitales d en el azufre. Aún cuando este método y también otros semiempíricos [135] es deficiente en lo que respecta a reproducir valores absolutos de propiedades moleculares ha probado ser adecuado y satisfactorio en la comparación de propiedades moleculares en una serie de moléculas relacionadas [136-140].

4.9.1.- N,N'-tiobisaminas.-

En la figura 16 se muestra un esquema cualitativo de los orbitales moleculares para compuestos del tipo $\text{S(NR}_2)_2$ contruidos como combinaciones lineales de los orbitales atómicos del azufre con los orbitales híbridos sp^2 y p_y del nitrógeno, simetrizados en la unión σ N-S [141]. El

* Estos fueron realizados por: Dr. R. Contreras; Dr. A. Aizman.

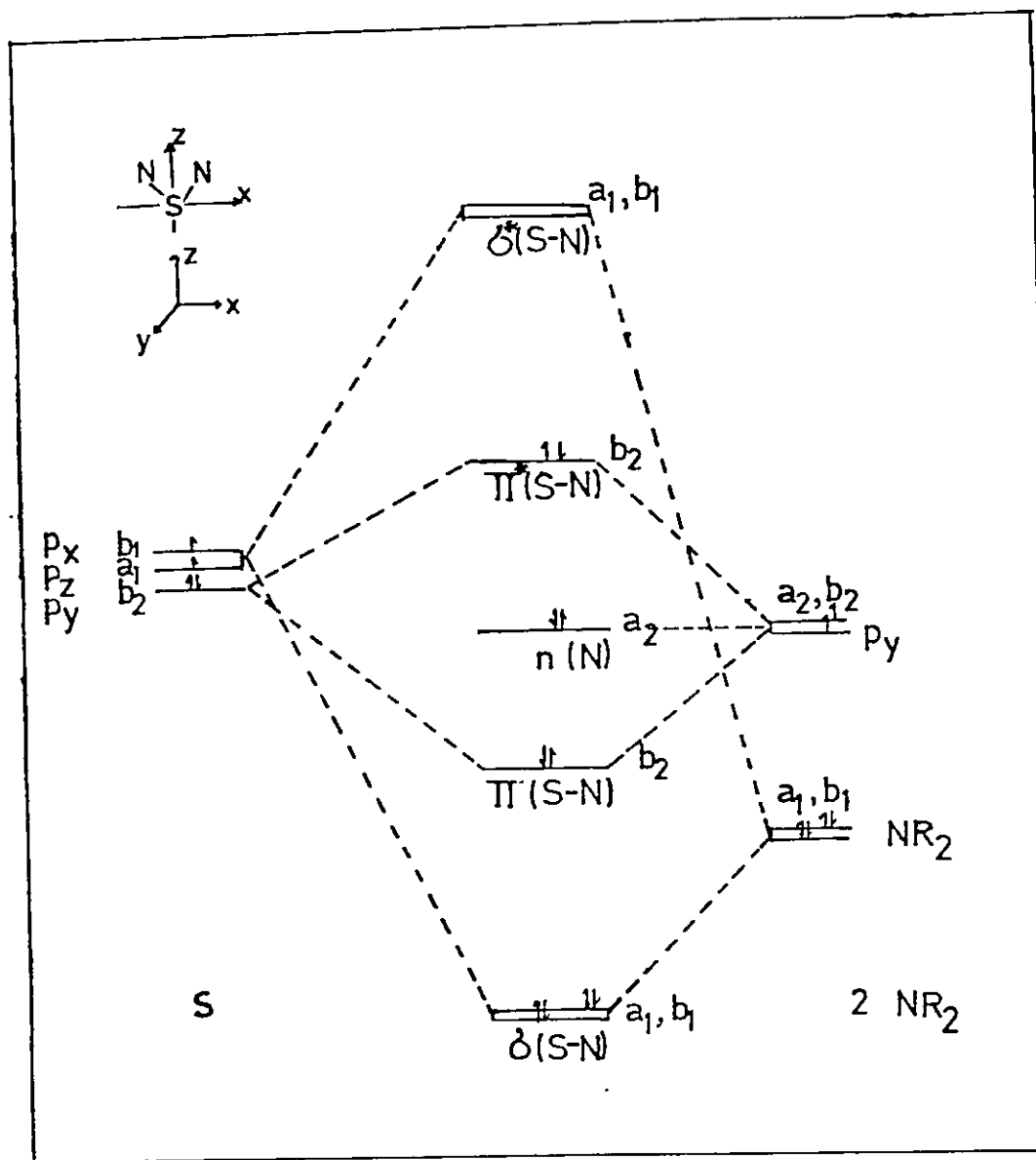


Figura 16.- Diagrama cualitativo aproximado de niveles de energia de OM para $S(NR_2)_2$.

ordenamiento relativo de los orbitales moleculares considerados en la figura 16, se obtuvo mediante un cálculo teórico realizado para la N,N'-tiobisdimetilamina figura 17. Esta secuencia relativa está de acuerdo con los potenciales de ionización verticales obtenidos del espectro fotoelectrónico de la N,N'-tiobisdimetilamina. En la tabla 35 se muestran algunos de estos potenciales de ionización y las correspondientes asignaciones. Se observa que el HOMO en esa molécula está localizado principalmente en el azufre con una componente fuerte del orbital p_z de éste, mostrando además un pequeño carácter antienlazante S-N con los orbitales p_z del nitrógeno. En la tabla 36 se muestra una lista con los valores de los coeficientes con que participa cada orbital atómico en los principales orbitales moleculares. El orbital molecular que sigue en energía al HOMO (HOMO-1; orbital N°21) está localizado esencialmente en los átomos de nitrógeno con contribución de los orbitales p_y y p_x . El LUMO posee en términos de contribución de orbitales atómicos una composición más compleja; sin embargo, su carácter principal es π enlazante

proveniente de la contribución de los orbitales p_y del azufre y nitrógeno y σ antienlazante de la combinación antisimétrica de los orbitales s de los átomos N y S. También se observa una participación apreciable del orbital d_{z^2} del azufre.

También mediante un cálculo de OM CNDO/2 se obtuvo la distribución de cargas en la N,N'-tiobisdimetilamina y en los otros compuestos de S(II). Los valores de cargas atómicas se muestran en la tabla 37; en ésta también se indican

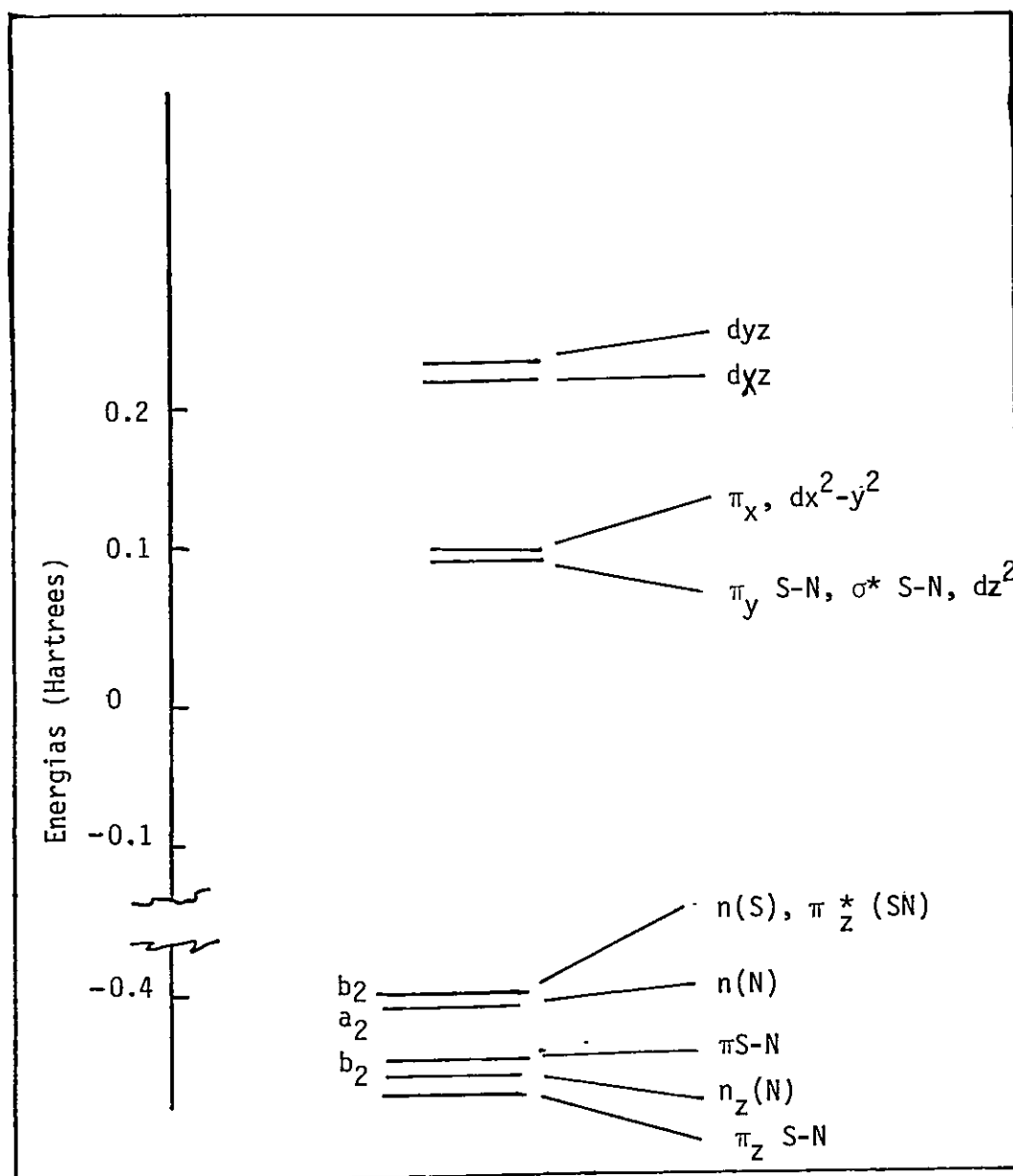


Figura 17.- Niveles de energia principales para $S[N(CH_3)_2]_2$ obtenidos por un calculo CNDO/2 (Incluyendo orb. d en S). La notación de los orbitales es de acuerdo al sistema de coordenadas mostrado en la tabla 36. 1 hartree = 27,2 eV

TABLA 35

Potenciales de ionización verticales y asignación de acuerdo a un cálculo de OM CNDO/2 para $S(N(CH_3)_2)_2$.

$P_I(\text{exp})^{\text{a)}$	$P_I(\text{calc.})^{\text{b)}$	ASIGNACION	
(ev)	(ev)	Orbital	tipo de orbital
8.20.....	8.30	22	$n(S), \pi^*z(S-N)$
8.80.....	8.46	21	$n_y(N)$
9.25.....	9.79	20	$\pi S-N$
10.20.....	10,28	19	$n_z S-N$
		10,80	18
10.60.....	10.83		17
11.80.....	12.02	16	πSN
13.30.....	12.90	15	
14.90.....	14.64	14	
		14.65	13
15.10.....	15.18		12

a) El espectro fotoelectrónico fué registrado en un espectrometro Leybold Hereaus UPG-200 de la Univ. de Frankfurt, usando la radiación del He(I) y la línea de argón ($2p_{3/2}$) de 15.76 eV como referencia.

b) Calculados mediante el teorema de Koopman $IE_i = -\epsilon_i^{\text{scf}}$. Los valores de energías orbitales ϵ_i (obtenidos del cálculo CNDO/2, ver fig. 17), fueron reducidos en un 28% para compensar, entre otros, los efectos de correlación y de reorganización no considerados en el teorema de Koopman [142]. 1 hartree = 27, 2 eV.

TABLA 36

Coefficientes de participación de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares de la N,N'-tiobisdimetilamina^{a)}

Orbital b)	Azufre										Nitrógeno						
	s	p _x	p _y	p _z	d _{z²}	d _{x²-y²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	s	p _x	p _y	p _z	s	p _x	p _y	p _z
16	-	<u>0,32</u>	<u>0,20</u>	-	-	-	-	-	-	-	0,28	0,32	-	-	<u>0,17</u>	0,39	-
17	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>0,21</u>	<u>0,14</u>	0,44	-	<u>0,21</u>	<u>0,34</u>	0,31	-
18	-	-	-	<u>0,23</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>0,24</u>	-	-	-	0,24
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>0,26</u>	-	-	-	0,26
20	-	0,31	<u>0,49</u>	-	-	-	-	-	-	-	<u>0,37</u>	<u>0,20</u>	-	-	0,34	0,26	-
21	-	0,14	-	-	0,20	-	-	-	-	-	<u>0,30</u>	<u>0,45</u>	-	-	<u>0,64</u>	-	-
22	-	-	-	<u>0,91</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-	0,16
23	0,22	<u>0,38</u>	0,6	-	0,39	-	-	-	-	<u>0,13</u>	<u>0,38</u>	0,6	-	<u>0,13</u>	0,26	0,17	-
24	-	<u>0,63</u>	<u>0,4</u>	-	-	<u>0,44</u>	0,2	-	-	<u>0,21</u>	<u>0,14</u>	-	-	<u>0,21</u>	<u>0,14</u>	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	<u>0,71</u>	<u>0,46</u>	-	-	-	0,08	-	-	-	<u>0,08</u>
26	-	-	-	-	-	-	-	0,49	<u>0,76</u>	-	-	-	0,04	-	-	-	<u>0,04</u>

a) Sólo los OM principales. Los de más alta energía ocupados y los de más baja energía desocupados.

b) Ordenación relativa de acuerdo a su energía. El OM 22 corresponde al HOMO y el OM 23 al LUMO.

c) Los coeficientes subrayados indican valores negativos.

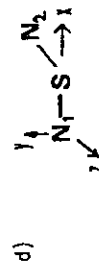
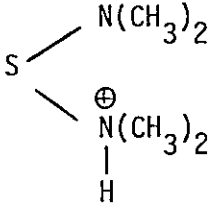
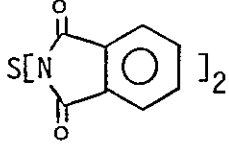


TABLA 37

Energías de orbitales, ^{a)} HOMO y LUMO, y cargas atómicas para compuestos de azufre(II).

Compuestos S(II)	(HOMO)	(LUMO)	q _S	q _N	q _O	q _{Cl}
SCl ₂	-0,45	0,001	0,085			-0,04
S(OH) ₂	-0,44	0,07	0,14		-0,23	
S[N(CH ₃) ₂] ₂	-0,40	0,10	0,001	-0,14		
	-0,66	-0,15	0,12	-0,07 0,01	b)	
	-0,42	0,03	0,081	-0,2	-0,29	

a) Valores de energías en hartrees

b) valor de la carga en el nitrógeno protonado

Los valores de las energías de los HOMO y LUMO tanto para esta tiobisamina como también para otros compuestos de azufre (II).

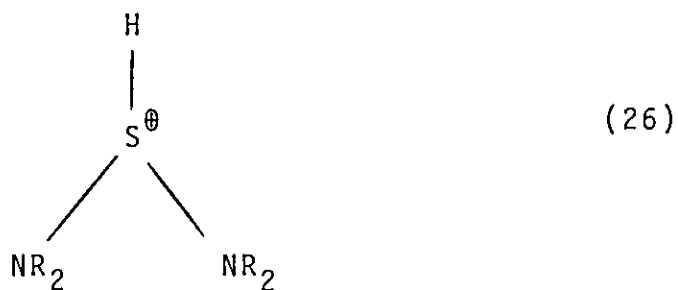
4.9.2.- N,N'-tiobisdimetilamina protonada: Alcoholi-
sis e hidrólisis de tiobisaminas.

Considerando que la reactividad frente a la hidrólisis y alcoholisis de las N,N'-tiobisaminas es apreciable en presencia de protones [33], resulta razonable suponer un mecanismo en el cual la especie activa sea la tiobisamina protonada sobre uno de los átomos de nitrógeno.



Esta suposición está apoyada en los hechos que a continuación se comentan. Estudios teóricos de distribución de densidad de carga en compuestos con enlace S-N indican que el centro apto para un ataque electrofílico es el átomo de nitrógeno [143-145]. Consistentemente con esto, del cálculo de OM para $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ se obtiene un valor de carga de -0.14 para los átomos de nitrógeno y un valor +0,001 para el átomo de azufre. Luego, el proton (que prácticamente es una carga positiva) debería interaccionar preferentemente con el sitio que presenta una mayor carga negativa en la molécula de tiobisamina, es decir con los átomos de nitrógeno. Además

de estos argumentos existe evidencia experimental de que en reacciones de compuestos con enlaces S-N con compuestos ácidos (agua, alcoholes, etc.) el hidrógeno aparece siempre ligado al nitrógeno (NR_2 , H_2NR_2^+ , NH_3 , etc.) [146-150], por lo que es difícil imaginar un mecanismo en el cual el ataque del protón se produzca en el azufre, originando la especie:



con migración posterior hacia el átomo de nitrógeno.

La presencia de un protón sobre un átomo de nitrógeno en la tiobisdimetilamina fue investigada por un cálculo de orbitales moleculares. Los principales cambios que se producen como consecuencia de la protonación son un gran aumento de la carga positiva sobre el átomo de azufre y una disminución de las energías del HOMO y LUMO. Este último efecto se muestra en forma esquemática en la figura 18. También se observan algunas leves variaciones en la composición de los orbitales moleculares (en la tabla 38 se indican los coeficientes de participación de los orbitales atómicos en los principales orbitales moleculares de la especie $R_2 N-S-\overset{+}{N}R_2$).

4.9.3.- Dicloruro de Azufre.-

El HOMO de SCl_2 , similarmente al de las N,N' -tiobisaminas, está formado por un recubrimiento antienlazante de los orbitales p_z del azufre y del cloro. El LUMO también posee en términos de contribuciones atómicas una composición compleja. Sin embargo, la contribución principal corresponde a los orbitales p_y del azufre y p_x de los átomos de cloro.

También se observa una participación del orbital d_{z^2} del átomo de azufre; sin embargo, ésta es menor que la observada en el LUMO de la N,N' -tiobisdimetilamina. La carga positiva sobre el átomo de azufre es mayor que la encontrada en $S[N(CH_3)_2]_2$ (ver tabla 37) y también se observa una disminución de la energía de los HOMO y LUMO respecto de aquellas en las N,N' -tiobisaminas.

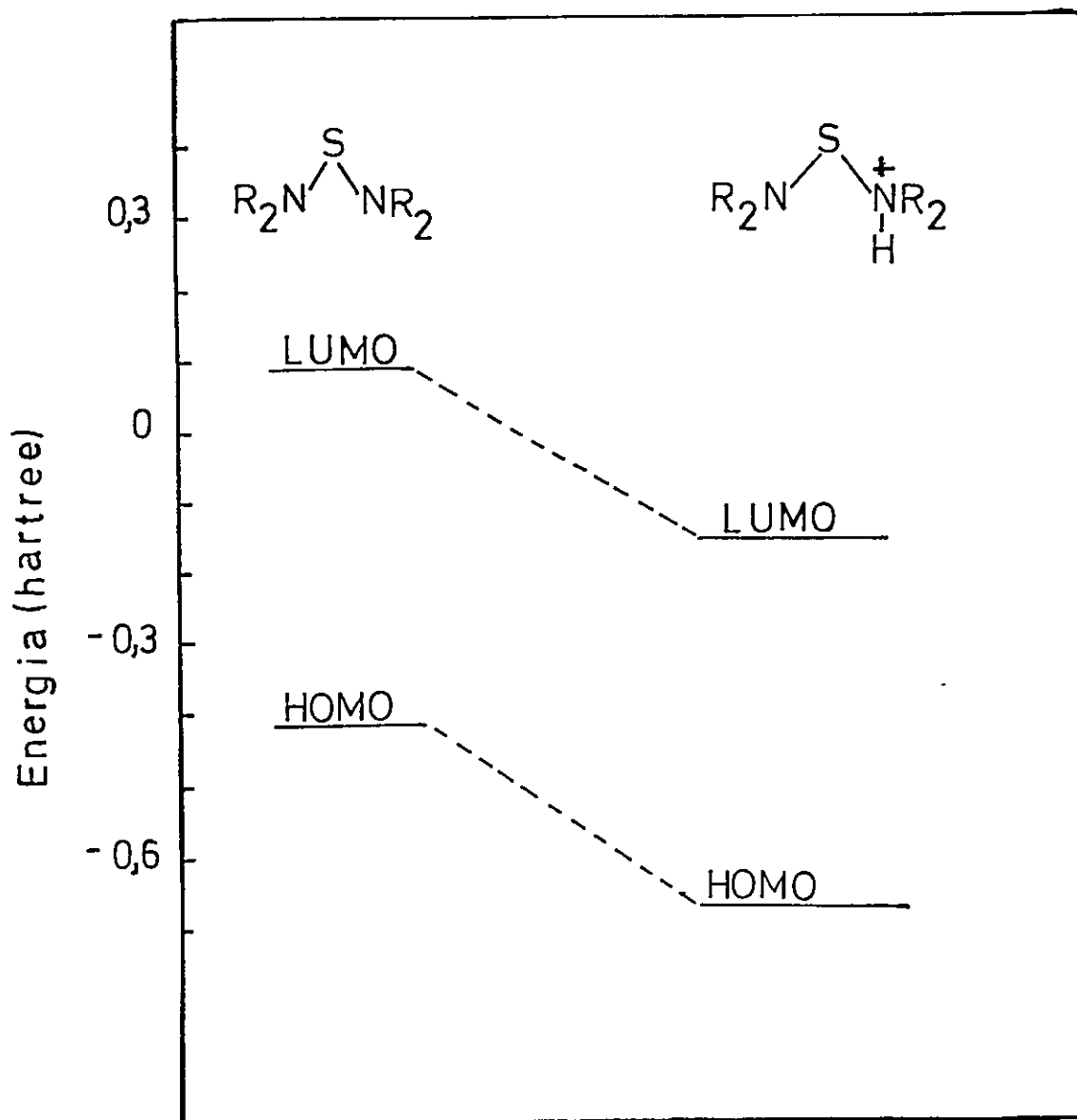


Figura 18.- Efecto de la protonación de $R_2N-S-NR_2$ en los HOMO y LUMO.

TABLA 3B

Coeficientes de participación de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares de la N,N'-tobisdimetilamina protonada

$$\text{N}(\text{CH}_3)_2$$

$$\text{S} \oplus \text{N}(\text{CH}_3)_2$$

Orbital Molec.	Azufre										Nitrógeno						
	s	p _x	p _y	p _z	d _{z²}	d _{x²-y²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	s	p _x	p _y	p _z	s	p _x	p _y	p _z
19	0,31	0,12	0,42	-	-	-	-	-	-	0,12	0,35	-	-	0,15	0,13	0,46	-
20	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	0,31
21	-	-	0,39	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,64	-	-
22	-	-	-	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	-	0,22
23	0,19	0,69	0,35	-	0,30	-	-	-	-	0,26	0,22	-	-	-	0,29	-	-
24	0,1	0,4	0,6	-	0,2	0,4	0,24	-	-	-	-	-	-	0,23	0,16	0,24	-
25	-	-	-	-	0,35	-	0,52	-	-	0,25	-	0,26	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	0,82	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-

- a) Sólo los OM principales. Los de más alta energía ocupados y los de más baja energía desocupados.
 b) Ordenación relativa de acuerdo a su energía. El OM 22 corresponde al HOMO y el OM 23 al LUMO.
 c) Los coeficientes subrayados indican valores negativos.

4.9.4.- Acido Sulfoxílico.-

El HOMO del $S(OH)_2$ está localizado principalmente en el átomo de azufre con gran participación del orbital p_z , teniendo un pequeño carácter antienlazante S-O proveniente de la combinación de ese mismo orbital con los orbitales p_z de los átomos de oxígeno. El LUMO, al igual que en los otros compuestos de S(II), posee una composición más compleja; sin embargo, el carácter principal es S-O enlazante a través de los orbitales p_x . La carga en el átomo de azufre calculada para este compuesto es más alta que la encontrada para los demás compuestos de S(II). (Ver tabla 37 y apéndice 2).

4.9.5. N,N'-tiobisftalimida.

El HOMO de esta molécula está localizado principalmente en el azufre y, al igual que en los otros compuestos de azufre(II) posee también un carácter antienlazante S-N proveniente de los orbitales p_z de nitrógeno y azufre. El LUMO, por el contrario, posee una composición totalmente diferente a la que poseen los otros compuestos de azufre(II).

Este está formado por un recubrimiento π de los orbitales p_y de los átomos de carbono y oxígeno de los grupos carboxílicos y de los orbitales p_y de los átomos de carbono del anillo bencénico. (Ver tabla 37 y apéndice 2).

Representación Pictórica de los Orbitales Moleculares.

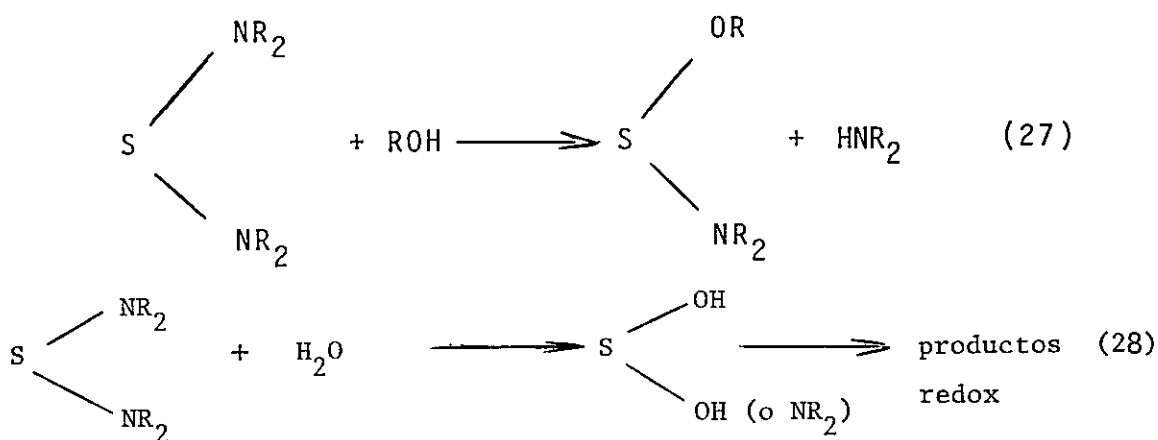
En ciertos problemas cualitativos de requerimien-

tos de simetría es necesario y a veces suficiente, usar una representación "pictórica" de los orbitales moleculares. Estos se obtienen en forma aproximada considerando los coeficientes de participación de los orbitales atómicos contribuyentes. En el apéndice 2 se muestran algunas de estas representaciones para los O.M. más relevantes para las moléculas de azufre (II) estudiadas.

5.- Discusión General

5.1.- Reactividad de compuestos de S(II) frente a H_2O y alcoholes. Reacciones de sustitución.

Las reacciones de alcoholólisis y de hidrólisis pueden ser consideradas como reacciones de sustitución en el átomo de azufre. Las reacciones de hidrólisis son especialmente interesantes y se consideran precursoras de las reacciones de óxido-reducción, que son sin duda las más características de este tipo de compuestos. Los procesos redox ocurren de hecho sólo en presencia de agua lo que permite postular que ellos transcurren a través de una etapa intermedia que correspondería a la formación por hidrólisis de un compuesto muy reactivo de azufre (II) posiblemente del tipo $X-S-OH$ o $OH-S-OH$ ($X=NR_2$, OR , o Cl).



Un procedimiento adecuado para el análisis de posibles mecanismos para estas reacciones de sustitución es la utilización del método del seguimiento orbital (ver ref. 141, Pág. 468). De acuerdo a este método se considera que una reacción de sustitución comienza por una interacción inicial dador-aceptor entre los fragmentos reaccionantes. Ello implica observar los orbitales frontera (HOMO y LUMO) [151-155] tanto del dador como del aceptor y examinar cuál será la mejor disposición de las moléculas reactantes para que la reacción transcurra.

El seguimiento orbital para la reacción de alcoholisis de las N,N'-tiobisaminas, considerando tres caminos diferentes de reacción, se ilustra esquemáticamente en la figura 19. Aún cuando estas tres orientaciones de acercamientos son probable por argumentos de simetría el camino 3 es el que posee una diferencia de energía HOMO-LUMO menor por lo que sería el más factible (*) (ver figura 21). Otros mecanismos de acercamiento del nucleófilo a la tiobisamina como los que se muestran en la figura 20 son desfavorecidos por razones de simetría

(*) Simetría respecto de la orientación de ataque del nucleófilo (CH_3OH) a la tiobisamina.

(**) Aún cuando los valores de ΔE de $\text{LUMO}(\text{CH}_3\text{OH})-\text{HOMO}(\text{S}(\text{NR}_2)_2)$ es de 0,68 para el mecanismo 2, y $\text{LUMO}(\text{S}(\text{NR}_2)_2)-\text{HOMO}(\text{CH}_3\text{OH})$ 0,65, para el mecanismo 3, no difieren mucho, los respectivos valores para la reacción de hidrólisis son bastantes diferentes: $\Delta E=0,8$ para el mecanismo 2 y $\Delta E=0,52$ para el mecanismo 3.

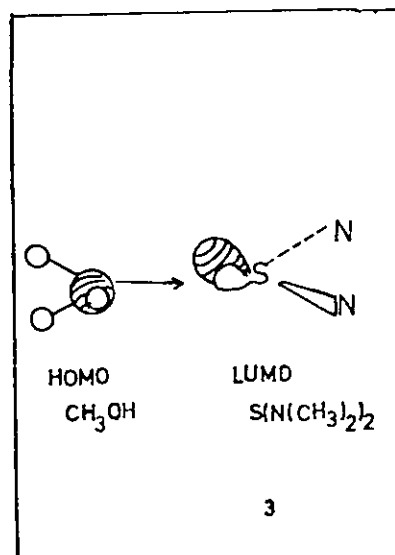
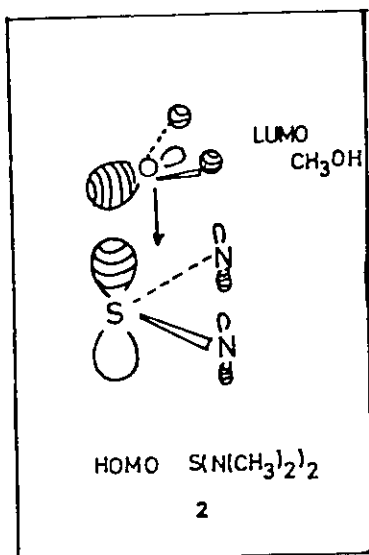
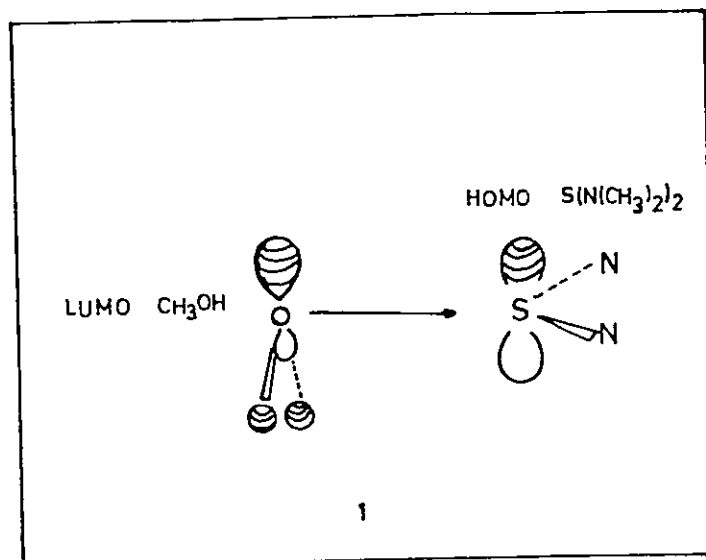


Figura 19.- Caminos posibles de reacción para la alcoholisis de N,N' -tiobisaminas, determinados por los requerimientos de simetría de los HOMO y LUMO.

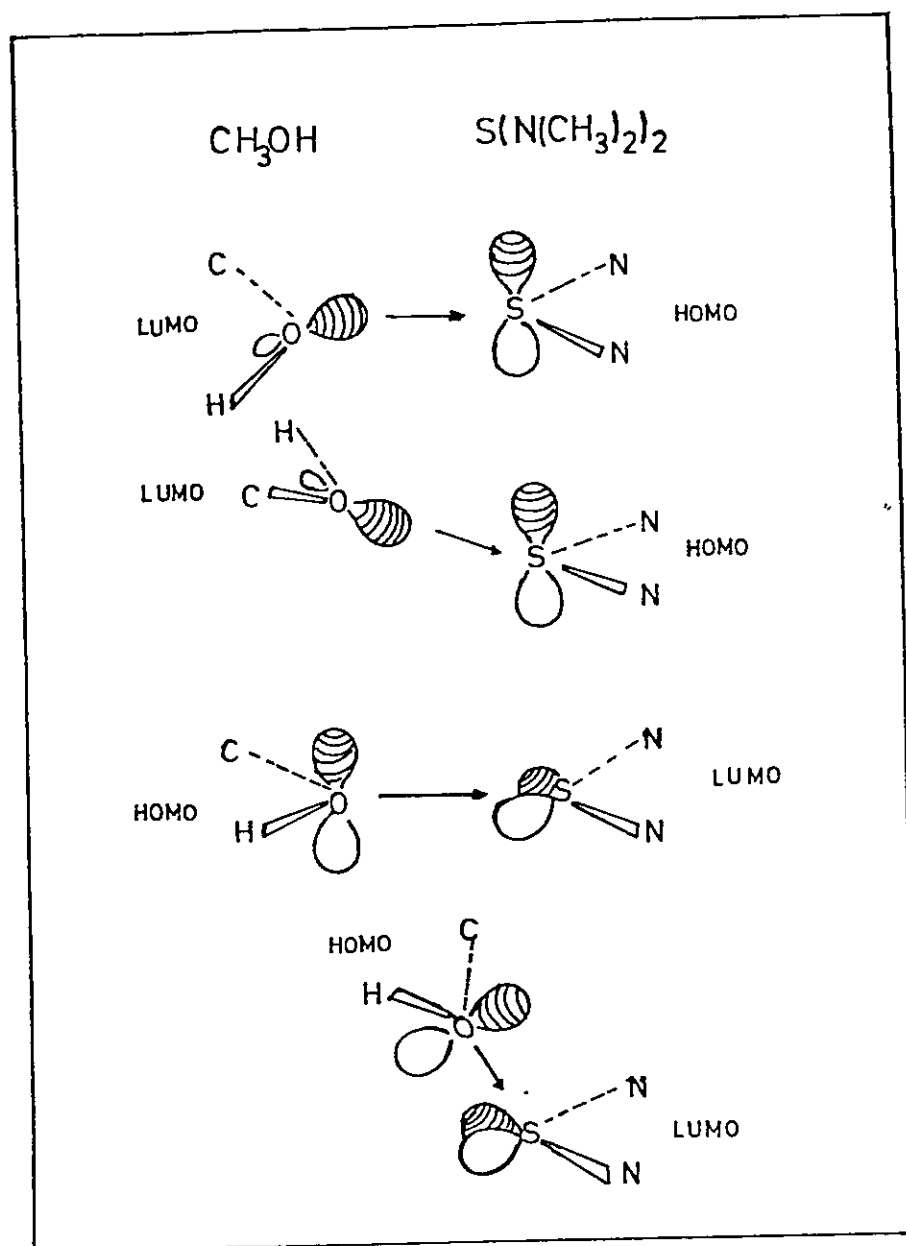


Figura 20.- Caminos de reacción no efectivos por re-
 requerimientos de simetría de los HOMO y
 LUMO.

tría; el solapamiento HOMO-LUMO no es óptimo.

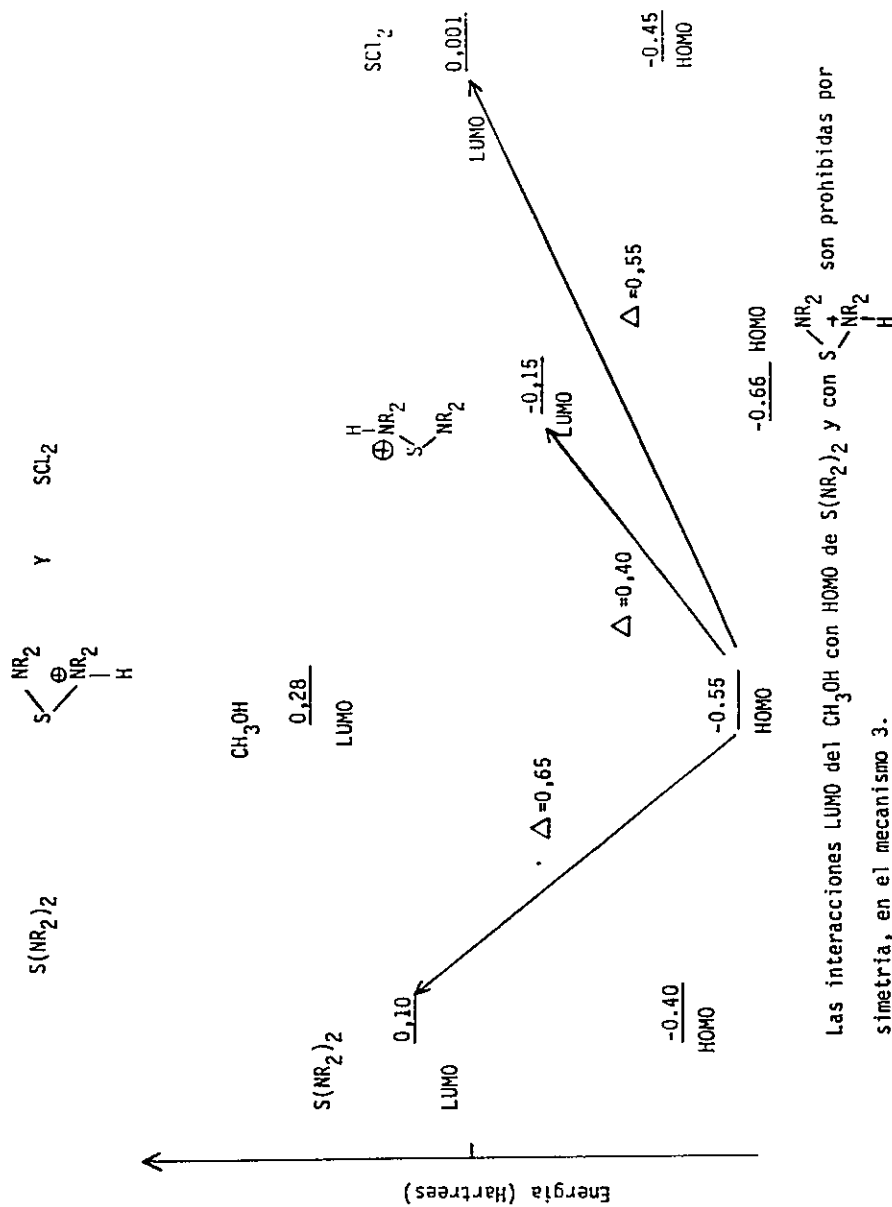
El seguimiento orbital para la reacción de hidrólisis arroja resultados similares.

Las reacciones de hidrólisis y de alcóholisis de las N,N'-tiobisaminas ocurren sólo en presencia de protones (o de iones Cu(II)). Este comportamiento se puede comprender considerando las alteraciones que produce la interacción del protón con el átomo de nitrógeno; a saber, un aumento de la carga positiva sobre el átomo de azufre y una disminución de la energía de los HOMO y LUMO. De acuerdo al tratamiento perturbacional de la reactividad química propuesta por Klopman (ver ref. 155 y apéndice 3) la factibilidad de reacción entre dos reactantes depende del producto de las cargas netas iniciales de los átomos dador y aceptor y de las diferencias entre las energías del HOMO y LUMO (reacción controlada por orbitales frontera). Conociendo las energías de los HOMO y LUMO de H₂O y CH₃OH (ref. 156 y apéndice 4 respectivamente), se observa que (ver figura 21 y 22) la diferencia de energía entre el HOMO del CH₃OH (o H₂O) y el LUMO de las N,N'-tiobisaminas es menor para la especie protonada que para aquella sin protonar:

$$\Delta\epsilon \left[\text{HOMO} (\text{H}_2\text{O} \text{ o alcohol}) - \text{LUMO} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ +\text{NR}_2 \\ \text{S} \\ \text{NR}_2 \end{array} \right) \right] < \Delta\epsilon \left[\text{HOMO} (\text{H}_2\text{O} \text{ o alcohol}) - \text{LUMO} (\text{S}(\text{NR}_2)_2) \right]$$

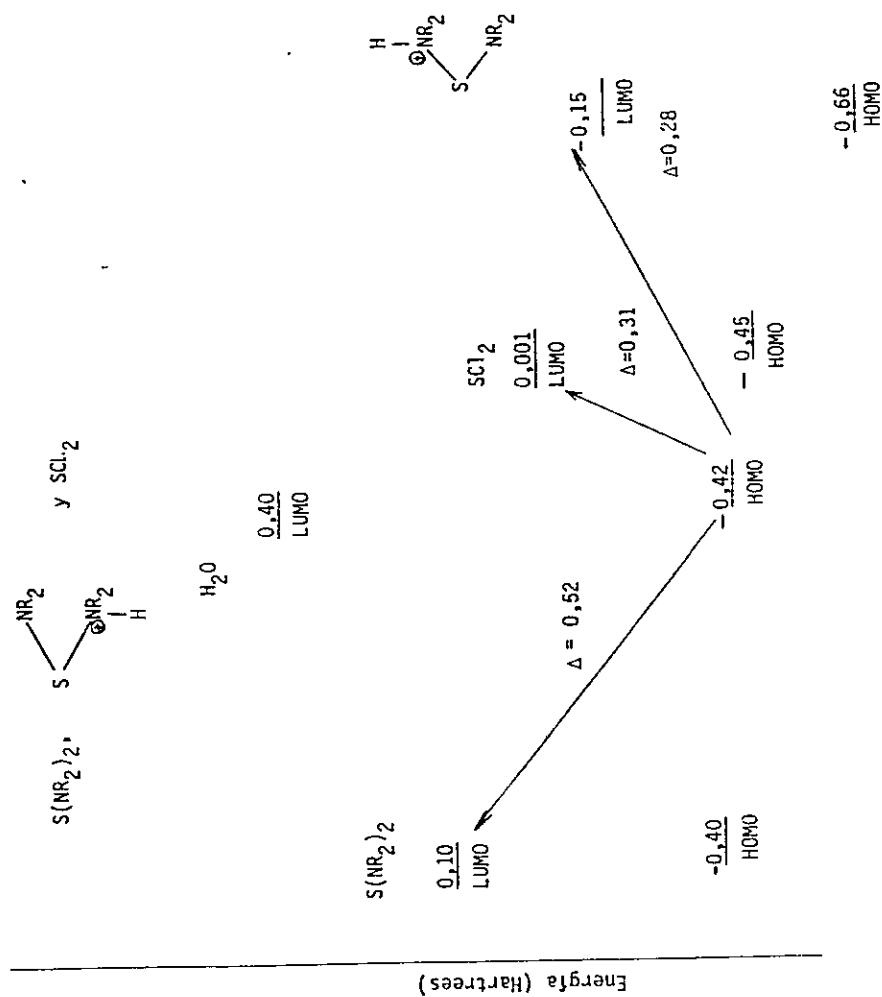
Según la teoría de Klopman, una menor diferencia de energías HOMO-LUMO produce una interacción más favorable debido a una

Figura 21.-
Diferencias de energía HOMO-LUMO en la interacción de CH_3OH con:



Las interacciones LUMO de CH_3OH con HOMO de $\text{S}(\text{NR}_2)_2$ y con SCl_2 son prohibidas por simetría, en el mecanismo 3.

Figura 22. Diferencias de energía HOMO-LUMO en la interacción de H₂O con :



Las interacciones LUMO de H₂O con HOMO de S(NR₂)₂ y S-^{HN+}NR₂ son prohibidas por simetría en el mecanismo 3.

-0,66
HOMO

mayor participación del término controlado por orbitales frontera en la expresión general de la reactividad [155]. Junto a ésto, el aumento de la carga positiva en el átomo de azufre produce una mayor participación del término de interacción iónica aumentando también esto la energía de interacción entre los reactantes. Debido a que tanto el HOMO como el LUMO del $S(N(CH_3)_2)_2$ presenta una simetría similar a los HOMO y LUMO de la misma especie protonada, la diferencia en la reactividad de esta especie puede ser atribuida a los cambios en las propiedades moleculares anteriormente señaladas.

Del seguimiento orbital del dicloruro de azufre se deduce que el acercamiento del CH_3OH se produciría a través de un eje perpendicular al plano de la molécula de azufre (ver figura 23).

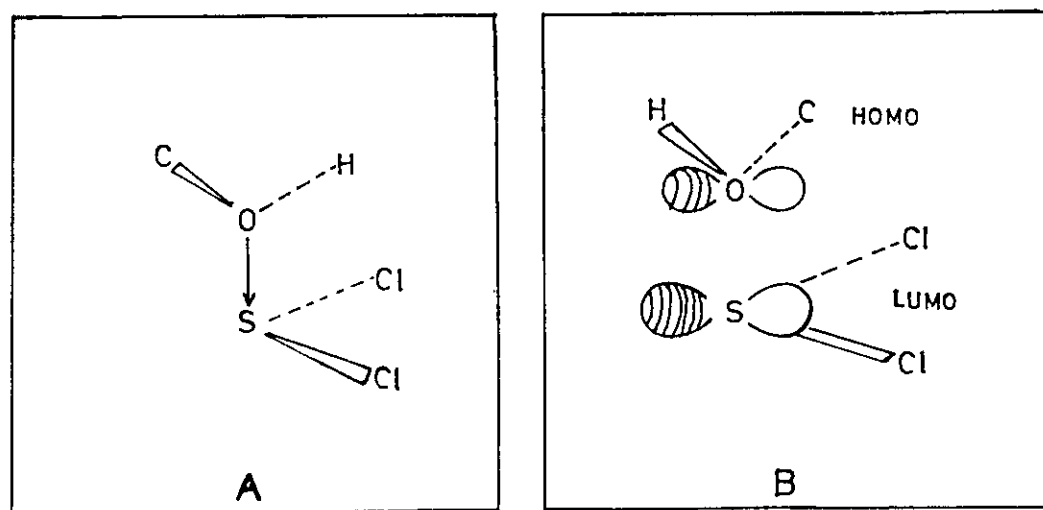


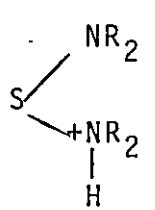
Figura 23.- Esquema del seguimiento orbital para la alcoholisis de SCl_2 .

Para este compuesto la diferencia de energías [HOMO (CH₃OH)-LUMO(SCl₂)] es menor que la encontrada para la tiobis dimetilamina lo cual explica la mayor reactividad relativa del dicloruro de azufre en reacciones de alcóholisis y de hidrólisis.

Argumentos totalmente similares son aplicables a la reacción de compuestos de azufre(II) con H₂O ya que los HOMO y LUMO de las especies CH₃OH y H₂O son similares (ver apéndice 4, referencia 156).

De lo anterior se deduce entonces que el orden cualitativo de reactividades* para los compuestos SCl₂, S[N(CH₃)₂]₂ y (CH₃)₂N-S-N[⊕](CH₃)₂ depende de la carga positiva en el azufre y de la diferencia de energía entre el HOMO del CH₃OH o H₂O y LUMO del compuesto de azufre(II). De hecho se observa una correlación entre la reactividad (hacia la hidrólisis o alcóholisis) y el valor de la diferencia de energías de los orbitales moleculares fronteras involucrados; esta situación se diagrama en la figura 24.

* Se entiende por reactividad cualitativa hacia la hidrólisis o hacia la alcóholisis el hecho experimental de que las tiobisaminas no reaccionan con H₂O ni con CH₃OH, SCl₂ reacciona violentamente con estos reactivos y (CH₃)₂N-S-N[⊕](CH₃)₂ sería mucho más reactiva, lo que explicaría que esta especie no se ha aislado como tal.

Compuesto de S(II)	Reactividad relativa	$\Delta\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ^{a)}	$\Delta\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ ^{b)}
$\text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	↓	0,65	0,52
SCl_2		0,55	0,42
		0,40	0,27

a) $\Delta\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}} : [\text{HOMO}(\text{CH}_3\text{OH}) - \text{LUMO}(\text{S(II)})]$

b) $\Delta\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} : [\text{HOMO}(\text{H}_2\text{O}) - \text{LUMO}(\text{S(II)})]$

Figura 24.- Reactividad de compuestos de S(II) en función de las diferencias de energías HOMO-LUMO.

La alta reactividad que presenta el ácido sulfoxílico (nunca ha sido aislado debido probablemente a esta gran reactividad [12]) no se explica solamente como una función de las diferencias de energías HOMO-LUMO ya que éstas poseen valores cercanos a los encontrados, tanto para la alcoholisis como para la hidrólisis de la N,N'-tiobisdimetilamina. En este caso parece ser que el valor de la carga en el azufre aumentaría la contribución del término de interacción iónico provocando una alta energía de interacción entre los reactantes lo que significa en la teoría de Klopman una reactividad alta estando ésta, en este caso, controlada principalmente por cargas [155].

El comportamiento químico relativamente anómalo que presenta la N,N'-tiobisftalimida - que no reacciona con alcoholes ni con H_2O en presencia de ácidos, y que no forma compuestos de coordinación con fragmentos $M(CO)_5$ etc. [2,157] - se debe aparentemente a la diferente composición que posee el LUMO el que está localizado principalmente en los grupos carbonilos y en el sistema π de los grupos bencénicos ya que los otros factores, energía de los orbitales fronteras y carga atómica del azufre, son muy similares a los encontrados para el SCl_2 .

Cabe destacar que en el análisis de la reactividad de compuestos de S(II) no fueron considerados explícitamente factores estéricos ni tampoco efectos de solvatación los que de alguna manera podrían estar también influyendo en la reac

tividad de este tipo de compuestos.

5.2. Compuestos de Coordinación.-

Para una visión simple y pictórica del enlace metal-azufre responsable de la formación de los compuestos $(CO)_5M.S[NR_2]_2$, $(CO)_5M S \begin{smallmatrix} NR_2 \\ OR \end{smallmatrix}$ y $Fe_2(CO)_6[S(NR_2)_2]_2$, no es necesario conocer, al menos en detalle, la estructura electrónica de cada especie. Bastaría en estos casos conocer los orbitales fronteras de los fragmentos que componen el complejo [152].

Posibles interacciones entre el fragmento $(CO)_5M$ [158-161] y el ligante $S(N(CH_3)_2)_2$. de acuerdo a las características de simetría de las especies interactuantes, se ilustran en la figura 25. En este diagrama se ha supuesto una interacción a través del eje C_4 del fragmento $M(CO)_5$ ya que en la estructura que poseen los complejos $M(CO)_5L$, el ligante ocuparía - de acuerdo a evidencias experimentales, estructuras por difracción de rayos X, estudios vibracionales etc.- la posición axial vacante del fragmento $(CO)_5M$ [88-91]. Se observa, además, que el HOMO de las N,N'-tiobisaminas no posee la simetría adecuada para un solapamiento efectivo con el LUMO del fragmento $(CO)_5M$. De hecho, el LUMO de este fragmento posee una simetría σ (respecto del eje C_4 del $(CO)_5M$) y el HOMO del $S(NR_2)_2$ simetría π respecto tanto del enlace S-N como del eje C_4 . Por el contrario si existe una buena interacción entre el HOMO del fragmento $M(CO)_5$ (especialmente a través del orbital d_{yz}) y el LUMO de las N,N'-tiobisaminas. Esta interacción es del tipo π y correspondería a la clasi-

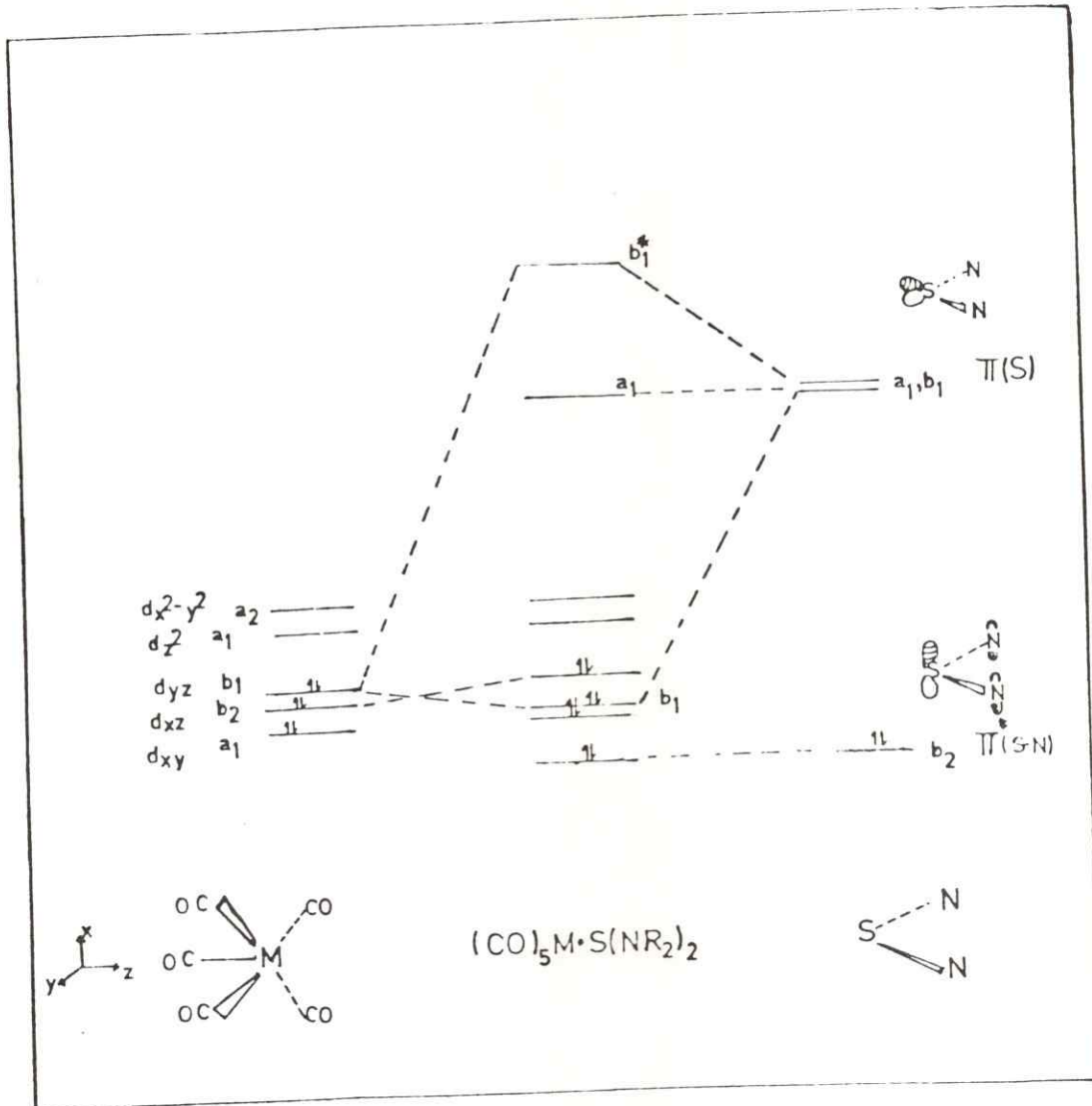


Figura 25.- Diagrama de interacción de $M(CO)_5$ con $S(NR_2)_2$

ca contribución por retrodonación metal-ligante.

Este resultado es muy interesante ya que corrobora nuestra hipótesis de que las N,N'-tiobisaminas serían aceptoras π pero deficientes dadores σ y, asimismo, está de acuerdo con los valores del parámetro π de Graham que indican que estos ligantes son aceptores π débiles.

La naturaleza del enlace Fe-S en el complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O})_2]_2$ puede ser analizado a través de la inspección de los orbitales fronteras del fragmento $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [162, 163] y los orbitales fronteras de las tiobisaminas. De este análisis se deduce que las interacciones más probables, considerando sólo argumentos de simetría, son: una interacción σ entre el HOMO de la tiobisamina y el LUMO del fragmento $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (ver figura 26) y una interacción entre el LUMO de la tiobisamina con uno de los orbitales ocupados cercano al HOMO (HOMO-3). La primera de estas interacciones corresponde al clásico enlace σ , actuando el azufre como átomo dador y la segunda al clásico enlace de retrodonación π metal-ligante.

De la figura 26 se observa que, a diferencia de los complejos $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{NR}_2)_2$, el enlace Fe-S contiene una contribución σ $(\text{R}_2\text{N})_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3$. Esto es una consecuencia de la simetría del HOMO (ver apéndice 2 y tabla 35) de las N,N'-tiobisaminas que es la adecuada para una orientación como ligante puente entre los dos centros metálicos:

Se concluye entonces que la interacción dadora σ de N,N' -tiobisaminas con metales sería posible sólo a través de uniones puentes entre dos centros metálicos:

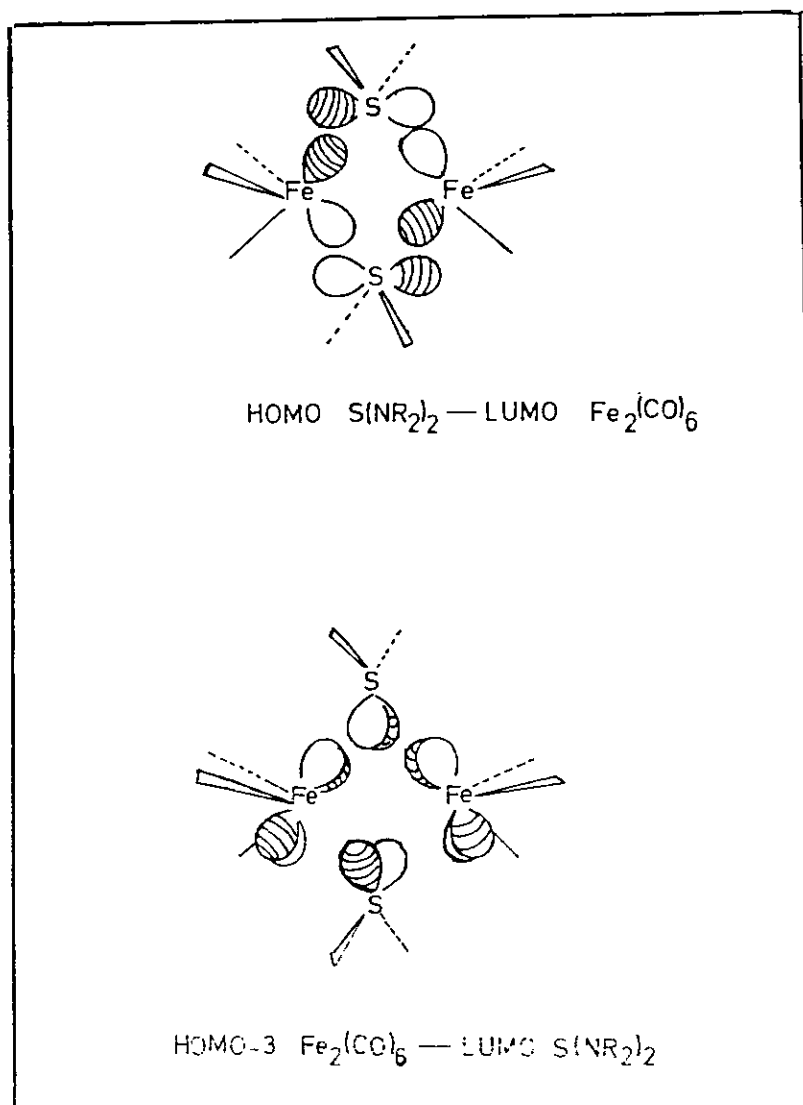


Figura 26.- Interacción HOMO - LUMO entre el fragmento $Fe_2(CO)_6$ y $S(NR_2)_2$.

CONCLUSIONES.-

Como resultado de este trabajo se pueden extraer entre otras las conclusiones que a continuación se mencionan. N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) presentan principalmente dos tipos de comportamiento: reactividad frente a nucleófilos ácidos y formación de aductos y compuestos de coordinación.

La reactividad relativa hacia la hidrólisis y alcoholisis de los compuestos de S(II) estudiados depende de los siguientes factores:

- a) Carga atómica sobre el átomo de azufre,
- b) diferencia de energías entre el HOMO del reactivo ácido (H_2O o alcohol) y el LUMO del compuesto de S(II) y,
- c) La composición del LUMO del compuesto de azufre(II).

El aumento de reactividad de N,N'-tiobisaminas en presencia de protones se debe al gran aumento de la carga positiva sobre el átomo de azufre y a la disminución de la energía del HOMO y LUMO de la especie de azufre protonada en el átomo de nitrógeno.

La gran inestabilidad del ácido sulfoxílico es explicada por el alto valor de la carga sobre el átomo de azufre.

El comportamiento químico diferente que presenta la

tiobisftalimida se debe a que el LUMO de esta especie está centrado en el sistema π de los grupos carbonilos y bencénicos y no en el enlace S-B (B= NR₂, OH, Cl) como ocurre en los otros compuestos de azufre (II).

N,N'-tiobisaminas y otros compuestos de S(II) se comportan como aceptores π débiles formando en consecuencia, compuestos de coordinación sólo con metales en estados bajos de oxidación. La no formación de compuestos de coordinación con metales en estados normales de oxidación se debe a la simetría inadecuada que posee el HOMO de los compuestos de S(II) para una interacción σ .

N,N'-tiobisaminas presentan absorciones IR en el rango 860-960 y 600-700 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones $\nu(S-N)_{as}$ y $\nu(S-N)_s$.

Estas bandas se pueden utilizar en la identificación de estos compuestos como ligantes en compuestos de coordinación, como también en la identificación de nuevos derivados que contienen enlaces S-N.

El carácter múltiple de la unión S-N en las N,N'-tiobisaminas anteriormente, ya sugerido por estudios de Resonancia Magnética Nuclear Protónica y de cristalografía de Rayos X, es corroborado por estudios Vibracionales y de ESCA. Mediante la estimación de las constantes de fuerza del enlace S-N se obtuvieron valores para los órdenes de enlace S-N, los que se encuentran en el rango 1.2-1.4.

El hecho de que la reacción de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con varios compuestos de S(II) conduzca a los mismos productos de azufre y de cobre aporta una nueva evidencia de la formación de ácido sulfoxílico como intermediario en la hidrólisis de compuestos de azufre (II).

De las reacciones de oxido-reducción de compuestos de S(II) es posible en algunos casos encontrar alguna utilidad sintética como lo ejemplifica la síntesis de triclorodicupratos (I) de alquilamonio obtenidos en las reacciones de reducción de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por tiobisaminas.

Estas conclusiones (entre otras que pueden extraerse del presente trabajo) constituyen un nuevo avance en el entendimiento de la química de los compuestos de azufre en el estado de oxidación dos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Schmidt y W. Siebert " Comprehensive Inorganic Chemistry"
J. C. Bailar, H.J. Emeleus Editores, tomo2, Pergamon Press
Oxford, 1975.
- 2.- Q.E. Thompson, Q. Rep. Sulfur Chem. 5, 245. (1970).
- 3.- F.A. Davies, Int J. Sulfur Chem., 71,8,(1973).
- 4.- R.B. Muir and G.G. Cameron, J. Polym. Sci. Polym. Lett.
Ed. 14,661,(1976).
- 5.- M. Windholz (editor) "The Merck Index" 10^a edición, Merck
and Co Rahway, New York 1983.
- 6.- J.W. Hill y S. M. Jones, J. Chem. Educ. 328., 62, (1985).
- 7.- M. Laves, P. Love L.F. Nichols Chem. Rev. 1, 79, (1979).
- 8.- H.C. Freeman P.M. Colman., Nature 319, 272 (1978).
- 9.- R.H. Holm, Acc. Chem. Res. 427, 10 (1977).
- 10.- A. Muller y E. Dieman en "Transition Metal Chemistry ,
Current problems of General Biological and catalytical
Relevance", Verlag Chemie Weinheim, 1981.

- 11.- D.R. Hogg Compr. Org. Chem. 3, 311 (1979).
- 12.- D. Lyons and G. Nickless "Inorganic Sulphur Chemistry", G. Nickless. Editor Elsevier Amsterdam, 1968.
- 13.- A. Dorlars "Methoden der Organischen Chemie" (Houben - Weyl). 4th ed. vol. 11/2, G. Thieme verlag, Stuttgart (1958).
- 14.- M. Raban, D.A. Noyd, L. Bermann, J. Org. Chem., 40, 752, (1975).
- 15.- L. Almasi A. Hantz, Chem. Ber. 99, 3288, (1966).
- 16.- A. Schöberl y A. Warner "Methoden der Organischen Chemie" Houben-Weyl Editores 4th ed. G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1958. Capítulos: 1(tioles), 5(tioeteres) y 11(ácido sulfénico y derivados).
- 17.- Y. Morino Y. Murata, T. Ito, J. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B., 37, (1962).
- 18.- Hargittai, M. Hargittai, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 75, 129, (1973).
- 19.- R. B. Bruce, R.J. Guillespie, D.R. Slim, Can J. Chem. 56, 2927. (1978).

- 20.- C. Romming A.J. Iversen, J. Songstad, Acta Chem. Scand. A 34, 333, (1980).
- 21.- D. P. Stevenson, V. Schomaker, J. Am Chem. Soc. 62, 1913, (1940).
- 22.- V. W. Hu, J. W. Gilje T.T. Bopp, Inorg. Chem. 12, 955 , (1973).
- 23.- F. Feher, H. Munzer Chem. Ber. 96, 1131, (1963).
- 24.- M. Goering, Chem. Ber. 80, 219, (1974).
- 25.- C. N. Rao, R. Venkataraghavan, T. R. Kasturi, Can. J. Chem. 42, 36, (1964).
- 26.- S.G. Frankiss, D.J. Harrison Spectrochim. Acta, 31 A, 161, (1975).
- 27.- L.M. Epschtein, A.N. Zdanov, A. Khazanova, M.S. Feldhtein L.A. Kazitsyna, Isv. Akad. Nauk. SSS Ser. Kkim. 87, (1974).
- 28.- W.B. Gara, J.R. Jeremy, R.M. Giles y B.P. Roberts. J. Chem. Soc. Perkin II, 1444, (1979).
- 29.- G. González, M.A. Santa-Ana y I. Chadwick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1803, (1983).

- 30.- F. Seel, W. Gombler, R. Budenz, Liebigs Ann. Chem. 735, 1, (1970).
- 31.- H. Noth, G. Mikulaschek, W. Rambeck, Z. anorg. allg. Chem. 344, 316, (1966).
- 32.- H. Noth, G. Mikulaschek, Chem. Ber. 97, 202, (1964).
- 33.- G. González, C. Diaz, S. Copaja, Monatshefte fur Chemie , 114, 177, (1983).
- 34.- S.N. Nabi M. A. Khaleque, J. Chem. Soc. 3626, (1965).
- 35.- N.I.Timoschenko, S.V.Volkov, Z.A.Fokina. Rev. Chim. Miner., 20, 776, (1983).
- 36.- M. Goehring y H. Stamm, Angew. Chem. A 60, 147, (1948).
- 37.- W.L. Jolly "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds" Ed. Prentice Hall, 1970, Pág. 31.
- 38.- H. Fleig, y M.Becke-Goehring Z. anorg. Chem. 375, 8, (1970)
- 39.- S.W. Benson J. Chem. Educ., 42, 502, (1965).
- 40.- A.P. Claydon y C.T. Mortimer, J. Chem. Soc. 3212, (1962).

- 41.- D.D. Wagman y colaboradores National Bureau of Standards, Washington D.C. Technical Note 270-3, 1968. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.
- 42.- R. E. Dodd, P. L. Robinson, "Química Inorgánica Experimental" Pág. 161, Ed. Reverté 1965.
- 43.- W. L. Jolly "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds" Pág. 132 Ed. Prentice-Hall, 1970.
- 44.- D.N. Harpp, K. Steliou, T.H. Chan, J. Am. Chem. Soc., 100, 1222, (1978).
- 45.- E.S. Blake, J. Am. Chem. Soc., 65, 1267, (1943).
- 46.- I.B. Douglass, B.S. Farah, J. Am. Chem. Soc., 24. 973 , (1959).
- 47.- K. Pfannstiel, H. Koddebusch, K.E. Kling, Chem. Ber., 83, 87, (1950).
- 48.- H. Nöth, G. Mikulaschek, Chem. Ber., 94, 634, (1961).
- 49.- D.A. Armitage, M.J. Clark, J. Chem. Soc. (C) 2840, (1971)
- 50.- L. S. Bellamy, "The infrared Spectra of Complex molecules". Methuen, London, (1958).

- 51.- H. Gamer H. Wolf, Spectrochim. Acta, 29 A, 129, (1973).
- 52.- A.L. Verma, Spectrochim, Acta, 27 A 2433, (1971).
- 53.- V. Titova, O.S. Anisimova, Yu A. Pentin, Opt, Spectrosc., 23, 459, (1967).
- 54.- E. B. Wilson, JC. Decius, P.C. Cross, "Molecular Vibra - tion", McGraw-Hill, New Hork, (1955).
- 55.- W. Lehmann, J. Molec. Spectrosc. 7, 261, (1961).
- 56.- C. Díaz Rev. Chil. Educ. Quim. 8, 3, (1983).
- 57.- J. Koutcky, R. Zahradnick y J. Cizek, Trans. Faraday Soc. 57, 169, (1961)
- 58.- C. Díaz, Rev. Chil. Educ. Quim., 7, 58, (1982).
- 59.- B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, Physica Scripta, 1, 286, (1970).
- 60.- J. M. Hollander, D.H. Hendrickson, W. Jolly, J. Chem. Phy. 49, 3315, (1968).
- 61.- L. Pauling "Uniones Químicas" 3° Ed. Editorial Kapelusz

B. Aires, 1960. Página 98.

62.- R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", Editorial CRC Press 1973, página D126.

63.- C. Díaz Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias U. de Chile, 1977.

64.- A.B. Remizov, A.I. Fishman, I.S. Pominov, Spectrochim. Acta, 35 A 901, (1979).

65.- R. Keat, D.S. Ross, D.W. Sharp, Spectrochim. Acta, 27A , 2219, (1971).

66.- M. Raban, T. Cho, Int. J. Sulfur Chem. 1 269, (1971).

67.- W. Strohmeier, Angew. Chem. Ed. Engl., 3, 730, (1964).

68.- W. Strohmeier, F. J. Muller, Chem. Ber. 102, 3608, (1969).

69.- F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 , 4432, (1962).

70.- R. A. Brown, G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta, 6, 65, (1972).

71.- C. Jeane, R. Prince, R. Poilblanc, Spectrochim. Acta

- 31A, 819, (1975).
- 72.- H. G. Raubenheimer, S. Lotz, H.W. Viljoen, A.A. Chalmers,
J. Organometal. Chem., 152, 73, (1978).
- 73.- G. J. Kruger, L. Linford, H.G. Raubenheimer J., Chem.Soc.
Dalton Trans. 2337, (1984).
- 74.- W.A. Schenk M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 416, 311,
(1975).
- 75.- M. Wrighton, Chem. Rev., 74, 401, (1974). Ver también ref.
107 pag. 50.
- 76.- E. W. Ainscough, F.J. Birch, A.M. Brodie, Inorg. Chim.
Acta, 20, 187, (1976).
- 77.- W. D. Horrocks, R.C. Taylor, Inorg. Chem. 2, 723, (1963)
- 78.- J. Dalton, I. Paul, J.G. Smith, F.G.A. Stone, J.Chem.
Soc. (A) 1195, (1968).
- 79.- L.Haines, M.B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Rad. Chem.,
12, 53, (1969).
- 80.- M. Bigorne, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 107, (1964).

- 81.- R.J. Angelici M.A. Malone 6, 1713, (1967).
- 82.- W.A. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).
- 83.- Para una discusión detallada del método, con una extensa tabulación de valores de π y de σ ver C. Díaz, Rev. Chil. Educ. Quím. 10, 7 (1985).
- 84.- F.A. Cotton y G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry 3^a Ed. Interscience Publishers 1972, página 683.
- 85.- A.O. Baghlaif, M. Ishaq., A.S. Daifuliah, Polihedron, 3, 235 (1984).
- 86.- J. Granifo, J. Costamagna, A. Garrao, M. Pieber, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 1587 (1980).
- 87.- J. Granifo, G. González, Inorg. Chim. Acta, 35, 209, (1979).
- 88.- R.G. Gingerich y R.J. Angelici, J. Organomet. Chem. 132, 377 (1977).
- 89.- J. Pickardt, H. Schumann, C.F. Campana L.F. Dahl, J. Organometal Chem. 216, 245 (1981).
- 90.- E.W. Ainscough A.M. Brodie A.R. Furness., J. Chem. Soc. Dalton 2360 (1973).
- 91.- CH. Burschka, F.E. Bauman, W.A. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 502, 191 (1983).
- 92.- W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, G. Popp. Chem. Ber. 98, 2248, (1965).
- 93.- G.L. Geoffroy and M.S. Wrighton "Organometallic Photochemistry" Academic Press, N.York, pág.150 (1979).
- 94.- J.A. Beer y R.J. Haines, J. organomet. Chem. 24, 757, (1970).

- 95.- S.F.A. Kettle, P.L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* 16, 753 (1977).
- 96.- R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2460 (1962).
- 97.- A. Shaver, P.J. Fitzpatrick, K. Steliou, I.S. Butler *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1313, (1979).
- 98.- W.M. Scovell, T.G. Spiro, *Inorg. Chem.* 13, 304, (1974).
- 99.- W. Hieber, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305, 265, (1960).
- 100.- R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, A.M. Brouwers, J.D. Schagen, J.J. Zwinselman, A.R. Overbeek, C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 170, 337, (1979).
- 101.- G. Bor, *Chem. Ber.*, 96, 2644 (1963).
- 102.- R.E. Dessy y L. Wieczorek, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4963, (1969).
- 103.- D.H. Finseth, C. Sourisseau, F.A. Miller, *J. Phys. Chem.* 80, 1248 (1976).
- 104.- D.M. Adams "Metal-Ligand and Related Vibrations" E. Arnold, London, 1967.
- 105.- E. Kostiner, A.G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, 19; 233 (1969).
- 106.- V.I. Goldanskii, R.H. Herber "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" Academic Press, New York (1968).
- 107.- T.C. Gibb, R. Greatex, N.N. Greenwood, D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1664 (1967).
- 108.- R.B. King. L.M. Epstein y E.W. Gowling, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 441, 1970.

- 109.- R. Greatrex, N.N. Green Wood, *Discurs. Faraday Soc.* 47, 126, (1969).
- 110.- B.K. Teo, M.B. Hall, R.F. Fenske, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.* 14, 3103 (1975).
- 111.- A.L. Rheingold, M.E. Fountain, *Organometallics*, 3, 1417 (1984).
- 112.- O. Gambino, G. Gervasio, R. Rosetti, P.L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta*, 84, 51 (1985).
- 113.- W. Clegg, S. Morton, *Inorg. Chem.* 18, 1189 (1979).
- 114.- G. Le Borgne, D. Grandjean, *Acta Cryst. B* 29, 1040 (1973).
- 115.- K.H. Jogun, J.J. Stezowski, *Acta Cryst.*, B35, 2306, (1979).
- 116.- D.N. Marpp, T.G. Back, J.P. Synder, *Phosphorus and Sulfur* 1, 143 (1976).
- 117.- F. SeeI, G.V. Roschenthaler, *Z. Anorg. Chem.* 386, 297 (1971).
- 118.- H. Alper, Ch. K. Foo, *Inorg. Chem.*, 14, 2928, (1975).
- 119.- R.B. King. y M.B. Bismette, *Inorg. Chem.*, 4 1663 (1965).
- 120.- C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 (1972).
- 121.- J.K. Burdett, *J. Chem. Soc. Dalton*, 423 (1977).
- 122.- M.G. Newton, R.B. King., M. Chang., J. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2802, (1977).
- 123.- R.E. Ginsburg, R.K. Rothrock, R.G. Finke, J.P. Collman, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6560 (1979).
- 124.- J.L. Richards y D.S. Tarbell, *J. Org. Chem.* 35, 2079, (1970).
- 125.- H. Minato, K. Okuma y M. Kobayashi, *J. Org. Chem.* 43, 653, (1978).

- 126.- C. Díaz, G. González, 1er. Simposio de Química Inorgánica Enero 1985, Santiago-Chile (Libro de Resúmenes, pág 162).
- 127.- G. González, M.A. Santa Ana, I. Chadwick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1803 (1983).
- 127.- P. Hammerich, C. Sigwart, *Experientia*, 19, 488, (1963).
- 128.- E.A.V. Elsworth, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 13, 26 (1959).
- 129.- R.A. Heacock, L. Marion, *Can. J. Chem.* 34, 1782, (1956).
- 130.- M. Stammer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2203, (1967).
- 131.- A.G. Massey, "Comprehensive Inorganic Chemistry" J.C. Bailar Editor, Pág. 23, Pergamon Press, Vol. 3, (1975).
- 132.- C. Brink, N.F. Binnendijk, J. van de Linde, *Acta Cryst.* 7, 176 (1954).
- 133.- A.D. Axtell, B.W. Good, W.N. Porterfield, J. Yoke, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4555, (1973).
- 134.- W.H.C. Rugeberg, G.N. Jarman, R.B. Wearn, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1222 (1947).
- 135.- T.A. Hall D.A. Kleir, J.H. Hall, L.D. Brown y W.N. Lipscomb., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6595 (1978).
- 136.- J.R. Grunwell y W.C. Danison, *Tetrahedron* 27, 5315, (1971).
- 137.- A.A. Bhattacharyya, R.P. Akims y G. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7458.
- 138.- D.D. Shillady, F.P. Billingsley y J.E. Bloor,

- Theoret. Chim. Acta, 21, 1 (1971).
- 139.- D.R. Williams y L.T. Kontnik, J. Chem. Soc. (B) 312 (1971).
- 140.- J.R. Grunwell y H.S. Baker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1542 (1973).
- 141.- K.F. Purcell y J.C. Kotz "Química Inorgánica" Ed. Reverte (1979). Capítulo 4 página 164.
- 142.- R.J. Colton y J.W. Rabalais, J. Electron Spectrosc. 3, 345, (1974).
- 143.- M. Trsic y W.G. Laidlaw y R.T. Oakley, Can. J. Chem. 60, 2281 (1982).
- 144.- T. Chivers, L. Fielding, W.G. Laidlaw y M. Trsic, Inorg. Chem. 18, 3379 (1979).
- 145.- T.H. Hua, R.F.W. Bader, P.J. McDougall, Inorg. Chem. 24, 2047 (1985).
- 146.- H.W. Roesky O. Glemser y A. Hoff, Chem. Ber. 101, 1215 (1968).
- 147.- C.G. Nair y A.R. Murthy, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 453 (1963).
- 148.- T. Chivers, J.F. y N.R.M. Smith, Inorg. Chem, 24, 2453, (1985).
- 149.- R.C. Kumar y J.M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 103, 1951 (1981).
- 150.- T.L. Gilchrist Ch. W. Rees y D. Vaughan, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1049, (1978).

- 151.- K. Fukui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 801 (1982).
- 152.- R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 711 (1982).
- 153.- R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 58, 753, (1981).
- 154.- R.G. Pearson, *Chem. in Brit.*, 12., 160 (1976).
- 155.- G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
- 156.- R.M. Pitzer y D.P. Merrifield, *J. Chem. Phys.* 52, 4782 (1970).
- 157.- D.N. Harp y T.H. Back, *Tetrahedron Let.* 1461 (1972).
- 158.- C.C. Frasier y H. Kirsh, *Inorg. Chem.* 17, 2736 (1978).
- 159.- Albrigh, R. Hoffman, J.C. Thibeault, D.L. Thorn, *J. Chem. Soc.* 101, 3801 (1979).
- 160.- M. Elian y R. Hoffman, *Inorg. Chem.* 14, 1058 (1975).
- 161.- A.R. Rossi y R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14, 365, (1975).
- 162.- D.L. Thorn y R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17, 126 (1978).
- 163.- R.H. Summerville y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3821 (1979).

APENDICE 1.-

Nomenclatura de los compuestos de azufre(II) y otros compuestos de azufre divalente.

La nomenclatura adoptada en el presente trabajo es aquella regida por las convenciones usuales (I.U.P.A.C.). En general para nombrar los compuestos que contienen azufre se recomiendan las siguientes indicaciones: cuando el compuesto azufrado posee el análogo con oxígeno, se nombra como éste anteponiendo el prefijo "tio". Si el compuesto en consideración es derivado de algún ácido con azufre se nombra entonces usando los procedimientos usuales para estos casos. En aquellos casos en que las alternativas anteriores no sean satisfactorias, se puede formar el nombre usando el prefijo "tio" con los nombres usuales para los demás radicales que componen la molécula. A continuación se aplican estas indicaciones a los compuestos de azufre bivalente mencionados en esta tesis.

$R_2N-S-NR_2$ Aún cuando estos compuestos han sido nombrados de diversas maneras: Tioaminas [2] sulfuros de amina [20,45] tiobisalquilaminas [18] bisalquiloaminosulfanos [23] y N,N'-tiobisaminas, se ha optado por esta última (también es la usada en el Chemical Abstract).

$RO-S-OR$ Ya que este tipo de compuestos se pueden considerar como derivados del ácido sulfoxílico (és-

teres) se nombran como sulfoxilatos de dialquilo.

R_2N-S-X , X =hálogeno. Son considerados como derivados del ácido hipotético amino-N-sulfénico $R_2N-S-OH$ y por lo tanto en la literatura siempre han sido referidos como halogenuros de amino-N-sulfénilo [16].

$X-S-X$, X =hálogeno. Estos compuestos se han nombrado mayoritariamente como dihaluros de azufre [1], sin embargo a veces ha sido referidos como halogenosulfanes [23].

$HO-S-OH$ Este ácido hipotético universalmente se ha nombrado ácido sulfoxílico [11].

$R-S-R$ R =alquilo. Aún cuando estos compuestos han sido nombrados frecuentemente como sulfuros de dialquilo [16], la denominación tioeteres es la sugerida por la I.U.P.A.C.

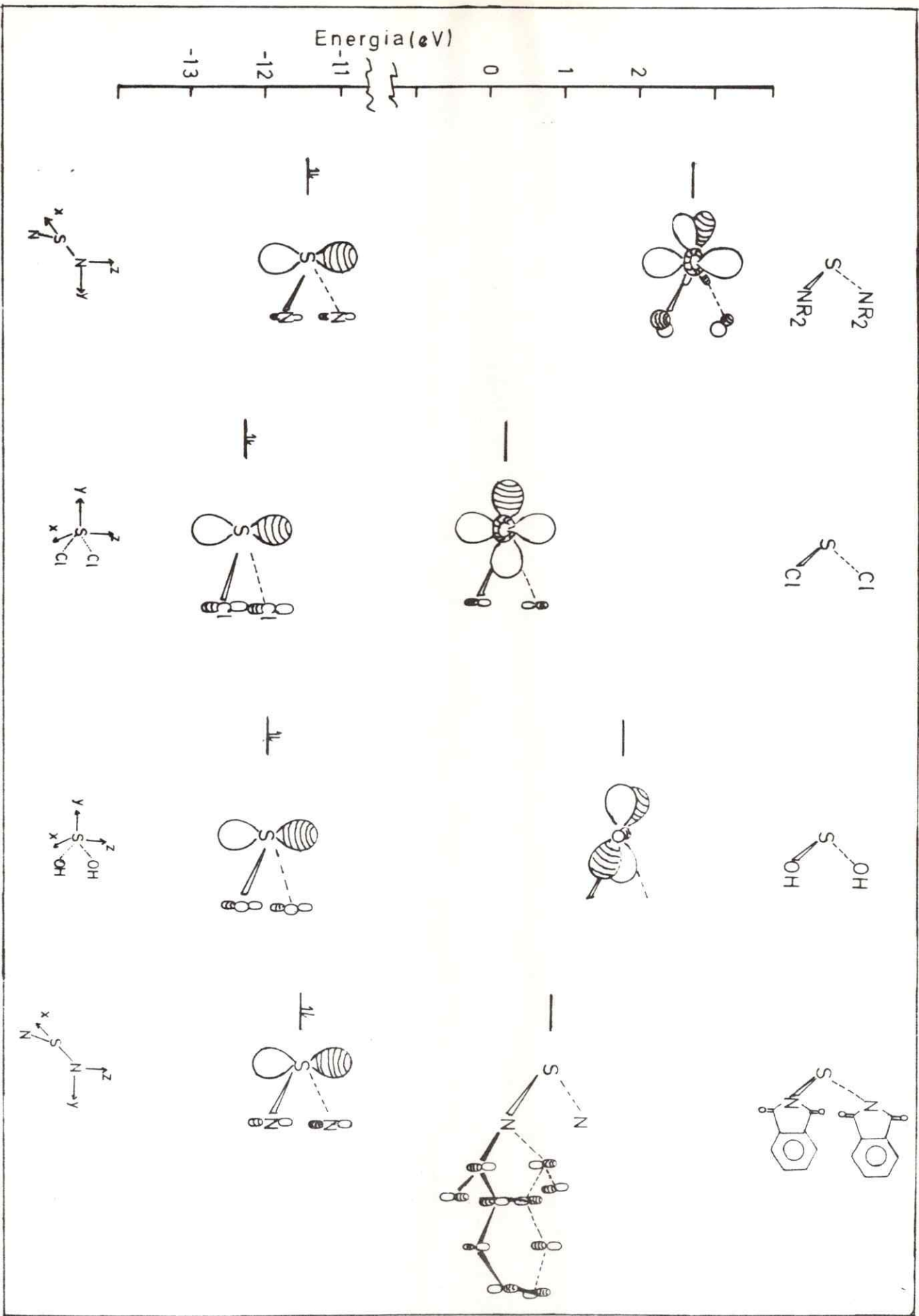
$R-S-X$, X =halogeno. Considerados como haluros del ácido sulfénico $R-S-OH$ se nombran haluros de sulfenilos [16].

R_2N-S-R Son considerados como las aminas del ácido sulfénico y se nombran sulfenamidas [3,16].

APENDICE 2.-Representación Pictórica de los Orbitales Moleculares Frontera

Una representación aproximada de la "forma" de los orbitales moleculares para los compuestos de azufre (II) incluidos en el estudio teórico puede obtenerse considerando la participación relativa de los orbitales atómicos involucrados en cada nivel molecular. La participación relativa de cada orbital atómico a un nivel molecular se obtiene de los coeficientes que acompañan a los niveles atómicos respectivos.

Para una discusión más detallada consultar: I. Fleming "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" John Wiley 1982.



APENDICE 3.-

Teoría de Orbitales Fronteras y Reactividad Química

Las reacciones químicas consisten en el rompimiento de ciertos enlaces entre los átomos y la formación de otros nuevos. Los cambios que se producen al ocurrir una reacción química han sido analizados teóricamente mediante cálculos de orbitales moleculares. Los resultados de estos estudios [151] han mostrado que el cambio más importante en una reacción es el flujo de electrones desde el orbital molecular ocupado de energía más alta HOMO hacia el orbital molecular desocupado de energía más baja, LUMO. La importancia de estos orbitales ha sido demostrada y enfatizada por Fukui [151] quién en 1952 los denominó "orbitales fronteras" (OMF). Así mismo se ha mostrado que tal movimiento electrónico, entre el HOMO y el LUMO no ocurre a menos de que se cumplan ciertos requisitos de simetría [153]; para que una reacción ocurra, entre los reactantes debe existir un recubrimiento de esos orbitales [154].

En el tratamiento teórico de la reactividad la teoría de orbitales moleculares ha sido usada como base y la reacción química es considerada como una perturbación en el sistema de reactantes. El cambio de energía producido durante la interacción de dos sistemas R y S por la transferencia parcial de electrones desde un orbital inicialmente ocupado $\psi_m(R)$ hacia un orbital vacío ψ_n de S, está dada por la expresión (ecua-

ción de Kloopman):

$$\Delta E_{\text{total}} = -q_r q_s \left[\frac{1}{\epsilon} + \Delta \text{solv.} + \sum_n^{\text{ocup}} \sum_m^{\text{desoc}} \frac{c_r^m \times c_s^n \times \beta^2}{E_m - E_n} \right]$$

en donde : c_r y c_s son los coeficientes de los orbitales atómicos ψ_s y ψ_r en los orbitales no perturbados Ψ_m y Ψ_n ; q_r y q_s son las cargas iniciales totales de los átomos R y S. β es un término que contiene el hamiltoniano de perturbación. $E_m - E_n$ es la diferencia de energía entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor. $\left[\frac{1}{\epsilon} + \Delta \text{solv.} \right]$ es el término de repulsión coulombica entre R y S.

Usando el método variacional para minimizar el término ΔE perturbacional y no considerando el término de solvatación, se obtiene una expresión de la cual se pueden derivar dos aproximaciones

- i) Si para R y S la diferencia $E_m - E_n$ es muy grande, la reacción queda controlada por las netas de los átomos dador y aceptor a través de la ecuación

$$\Delta E = -q_r q_s \left[\frac{1}{\epsilon} + \sum_n^{\text{ocup.}} 2 (c_r^m)^2 + \sum_m^{\text{desoc.}} (c_s^n)^2 \right] \beta^2$$

donde $\beta^2 = \frac{\beta^2}{|E_m - E_n| \text{ promedio}}$

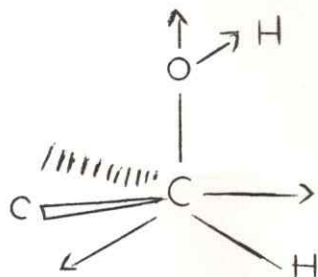
es evidente que en esta expresión el 1er. término sera determinante para el valor de ΔE .

ii) Si los dos orbitales fronteras son muy cercanos en energías entonces su interacción se hace pre dominante y una fuerte transferencia de electro nes ocurre entre ellos y la reacción queda con trolada por $E_m - E_n$. La energía de perturbación total puede ser expresada en forma aproximada por:

$$\Delta E \approx 2 c_r^m \times c_s^n \beta$$

APENDICE 4.-

Principales resultados del cálculo de OM para metanol (CNDO/2)

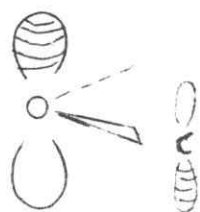


Coeficientes de participación de los orbitales atómicos en los orbitales moleculares ocupadas de más baja energía, HOMO y desocupados de más baja energía, LUMO.

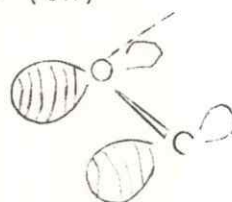
Orbital Molecular	Orbital Atómico	coeficiente	energía
LUMO	s, carbono	0,5445	0,28
	px, carbono	0,2731	
	s, oxígeno	0,2143	
	px, oxígeno	0,2249	
	s, hidrogeno	0,3415	
	s, hidrogeno	0,4431	
	s, hidrogeno	0,4431	
HOMO	pz, carbono	0,3472	-0,55
	pz, oxígeno	0,7857	
	s, hidrogeno	0,3620	

Cargas atómicas : O -0,24; C 0,15; H -0,01 (CH₃);

H 0,15 (OH)



HOMO



LUMO

Representación Pictórica:

Parte de este trabajo de Tesis ha sido publicado en los siguientes artículos:

- Infrared and Raman Study of thiobisamines
C. Díaz, E. Clavijo and G. González
Spectrochim. Acta 39A, 537-540 (1983).

- Sulphur (II)-Metal Coordination compounds Group VI
Metal Carbonyl complexes with N,N'-tiobisamines
Ligands.
C. Díaz and G. González
Inorganica Chimica Acta 85 (1) 61-64 (1984).

- Alcoxythioamines
C. Díaz, S. Copaja y G. González
Phosphorus and Sulfur 22 317-321 (1985).