

UCH-FC
LIC-Q
D542 ca

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
=====



CONTRIBUCION A LA QUIMICA DE LOS AMIROSULFANES :
" REACCIONES DEL DIMORFOLINO SULFAN CON SALES DE CU(II) "

Tesis para optar al Grado
de licenciado en Ciencias
con mención en Química.

CARLOS DIAZ VALENZUELA
1977

A MIS PADRES Y HERMANAS

A PAULINA

A G R A D E C I M I E N T O S

=====

A mi profesor guía, Dr. Guillermo González, por su preocupación constante y valiosa cooperación que me brindó en todo momento.

A E. Clavijo y S. Alegría por su ayuda en la realización de los espectros IR y NMR.

A los integrantes del laboratorio de Síntesis Inorgánica por su amistad durante la realización del trabajo.

A Paulina por su cooperación en la escritura del trabajo.

A mi familia que me apoyó en todo momento.

Finalmente a todos aquellos que hicieron posible la realización del trabajo, muchas gracias.

R E S U M E N

Se estudiaron las reacciones del dimorfolino sulfán ((O  N)₂S) con cloruro y perclorato de Cu(II) en los solventes etanol y acetonitrilo en presencia de agua. En ellas ocurren procesos del tipo redox con formación de compuestos de Cu(I). Por otra parte el dimorfolino sulfán no reacciona con el perclorato de tetradioxano cobre (II) en éter dietílico, en condiciones anhidras.

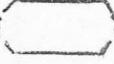
También se estudiaron las reacciones de alcoholisis (ROH, con R=CH₃, C₂H₅ (CH₃)₂CH) del dimorfolino sulfán en presencia de CuCl₂. Estas reacciones permitieron la síntesis de morfolido alquil sulfoxilatos (RO-S-N  O, R = CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH) los cuales no han sido descritos en literatura hasta el momento.

Las reacciones estudiadas son sistematizadas postulando la hidrólisis del diaminosulfán con formación de ácido sulfoxílico S(OH)₂ -compuesto inestable en el medio de reacción- y una posterior oxidación o dismutación que da origen a los productos de reacción.

Las reacciones de alcoholisis de dimorfolino sulfán demostrarían el esquema de reacción propuesto.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1.- INTRODUCCION	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	
2.1.- De los aminosulfanes y dimorfolino sulfán	3
2.2.- De las sales de Cu(II)	3
3.- DESARROLLO DEL TRABAJO	4
3.1.- Reacciones del dimorfolino sulfán con sales de Cu(II)	7
3.1.1.- Reacción con cloruro cúprico dihidratado en etanol	7
3.1.2.- Reacción con perclorato de hexaquocobre (II) en acetonitrilo	10
3.1.3.- Reacción con perclorato de hexaquocobre (II) en etanol	11
3.1.4.- Reacción con cloruro cúprico dihidratado en acetonitrilo	12
3.1.5.- Reacción con perclorato de tetradioxano cobre (II) en éter dietílico	13
3.1.6.- Reacción con alcoholes en presencia de CuCl ₂	14
a) con metanol	15
b) con etanol	17
c) con isopropanol	18
d) espectros IR	20

3.2.- Reacción de C_2H_5OSN  O con perclorato de hexa quocobre (II) en acetonitrilo	22
3.3.- Hidrólisis ácida de dimorfolino sulfán en aceto nitrilo	22
3.4.- Discusión de los resultados	23
4.- PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1.- Generalidades	28
4.2.- Preparación y purificación de reactivos	29
4.2.1.- Dimorfolino sulfán	29
4.2.2.- Sales de Cu(II)	30
4.2.3.- Alcoholes	31
4.2.4.- Morfolina	31
4.2.5.- Solventes	31
4.3.- Reacciones del dimorfolino sulfán	32
4.3.1.- Con $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en etanol	32
4.3.2.- Con $Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$ en acetonitrilo	37
4.3.3.- Con $Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$ en etanol	39
4.3.4.- Con $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en acetonitrilo	41
4.3.5.- Con $Cu(\text{dioxano})_4(ClO_4)_2$ en éter dieti lico	42
4.3.6.- Con metanol en presencia de $CuCl_2$	44
4.3.7.- Con etanol en presencia de $CuCl_2$	45
4.3.8.- Con isopropanol en presencia de $CuCl_2$	47
4.4.- Hidrólisis ácida del dimorfolino sulfán en acetonitrilo	48
4.4.1.- Productos de Hidrólisis	48
4.4.2.- Titulación ácido - base	49
4.5.- Reacción de C_2H_5OSN  O con $Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$ en acetonitrilo	49
5.- BIBLIOGRAFIA	51

1.- INTRODUCCION

Los diamino sulfanes, compuestos de la forma $\text{NR}_2\text{-S-NR}_2$, son interesantes debido a los varios sitios con posibilidades de interacción que presentan. Estos sitios, se puede esperar en principio, se comporten como bases de Lewis.

La reactividad de tales compuestos depende así de la actividad que presentan dichos sitios la que a su vez estaría determinada por la naturaleza del diamino sulfán, el sustrato frente al que se haga reaccionar y en general por todas las especies presentes en el medio de reacción que puedan influir en el carácter ácido - base de Lewis relativo de los sitios activos. Dichos factores determinarán el carácter de enlace múltiple que presente la unión S-N en el medio de reacción.

Entre las reacciones de aminosulfanes reportadas hasta el momento, se pueden observar algunas que dan origen a la formación de aductos o compuestos de coordinación. Tales son por ejemplo las descritas por Nöth y Mikulaschek (1), (2), (3), que estudiaron las reacciones del dimetilamino sulfán con ácidos de Lewis del tipo BX_3 (X = H, C_6H_5 , F, Cl) logrando la formación de algunos aductos. En otras se ha podido observar un intercambio de ligandos alrededor del átomo de azufre. Entre estos se pueden mencionar las reacciones con compuestos de fósforo con enlaces P-S-P (V) (V) (4), (5), (6) y P - Cl (4), (7) de las cuales se aislaron compuestos que contienen grupo $\text{>P}^{\text{||}}\text{-S-N}$ y compuestos del tipo Cl-S-NR_2 respectivamente.

También entre las reacciones de diamino sulfanes conocidas, hay algunas en que se observa una degradación del sulfán, mediante reacciones de óxido - reducción. Tal es el caso en reacciones del N,N' bis(diethylamino) sulfán con algunas sales de Cu(II) en presencia de agua ⁽⁸⁾ en las cuales se obtienen productos de oxidación del sulfán y compuestos de Cu(I). De forma análoga es la reacción de N,N' bis(diethylamino) sulfán con nitrato de plata en presencia de agua, en la que sin embargo se observa una dismutación del sulfán ⁽⁹⁾.

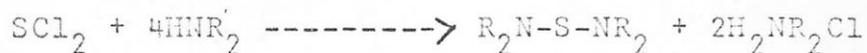
Dado la diversidad de comportamientos de este tipo de moléculas y su dependencia de las condiciones de reacción, se ha creído conveniente realizar un estudio de algunas reacciones del dimorfolino sulfán (reactivo que presenta características favorables en lo que respecta a la estabilidad y facilidad de obtenerlo con alta pureza) con sales de Cu(II), esperando que ello contribuya a aclarar y a sistematizar la química de los aminosulfanes.

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1. DE LOS AMINOSULFANES Y DIMORFOLINO SULFAN

Algunos autores denominan a los compuestos del tipo $R_2N-S-NR_2$ diaminosulfanes ⁽²⁾, otros los llaman sulfuros de amina ⁽¹⁰⁾. También pueden ser considerados como las diamidas del ácido sulfoxi-lico $S(OH)_2$, que es un ácido hipotético para algunos e inestable para otros ⁽¹¹⁾.

El método general de obtención de los diaminosulfanes, descrito por Blake en 1943 ⁽¹⁰⁾ consiste en la reacción de dicloruro de azufre y la amina correspondiente usando éter etílico o éter de petróleo como solvente:



La tabla N°1 resume las propiedades físicas y rendimiento de la síntesis de algunos aminosulfanes:

T A B L A N° 1

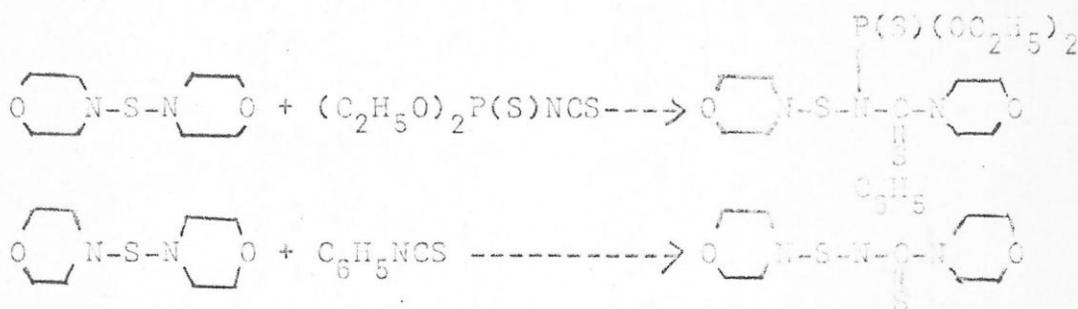
Propiedades físicas diaminosulfanes
y rendimiento en su síntesis

Sulfán	Punto ebullición °C	Punto de fusión °C	Rendi- miento %	Referencia
$((CH_3)_2N)_2S$	33,5 - 36	20	54,1	10
$((C_2H_5)_2N)_2S$	79 - 80		51,2	10
$(O \text{---} \text{---} N)_2S$		125 - 126	42,5	10
$(\text{---} \text{---} N)_2S$		73 - 75		12

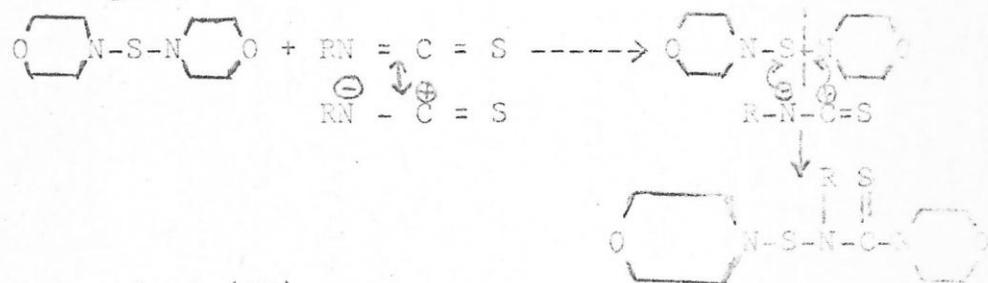
Uno de los primeros estudios realizados con dimorfolino sulfán que data de 1943, es el referente a la reacción con súlfuro de carbono. Dimorfolino sulfán y súlfuro de carbono reaccionan de acuerdo a:



en el cual se observa una ruptura total de la unión S-N. También el dimorfolino sulfán reacciona con electrófilos del tipo $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ con rompimiento parcial de enlace S - N (13):



Estas reacciones pueden ser explicadas suponiendo un ataque electrofílico de $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ sobre el átomo de nitrógeno del sulfán:

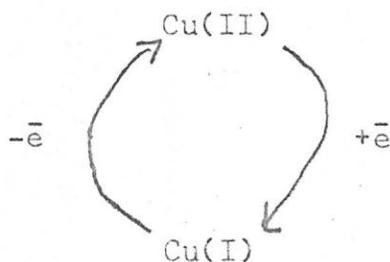


2.2.- Sales de Cu(II):

En general el ión Cu(II) presenta dos tipos de comportamiento. Uno de ellos como ácido de Lewis forma

una gran cantidad de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. El otro comportamiento también muy importante es su propiedad de actuar como agente oxidante.

De gran interés resultan ser algunas de las reacciones de complejos de Cu(II) por la importancia que tienen las propiedades catalíticas de esas especies en algunos procesos químicos y bioquímicos. (36). Algunos de estos procesos involucran ciclos redox de un electrón del tipo

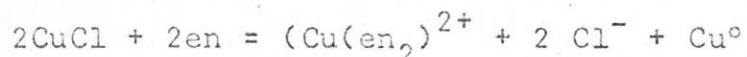


el cual se produciría por la presencia de algún reductor en el medio cuando se parte de alguna sal de Cu(II). La estabilización de uno de los estados de oxidación de cobre, se puede lograr con ciertos ligandos y aniones. Además el solvente posee un efecto similar. Así por ejemplo se encuentra que el acetonitrilo estabiliza la especie Cu(I) (14).

De acuerdo al principio de ácidos duros y blandos de Pearson (15) el cobre(I) se puede clasificar como un ácido blando típico y el acetonitrilo como un solvente donador blando (base blanda) (16); luego, en el caso de la estabilización de Cu(I) con acetonitrilo se cumpliría el principio de que los ácidos blandos prefieren enlazarse a bases blandas. Por otra parte el H₂O, por ser un solvente duro, estabiliza preferen

temente a la especie Cu(II), lo que facilita la oxidación de las sales de Cu(I) en ese medio. El estado de oxidación +1 del cobre se puede estabilizar también usando determinados aniones. Uno de los hechos más conocidos al respecto es la estabilización de Cu(I) por aniones cloruro, lo cual está demostrado por la existencia de compuestos estables del tipo CuCl, MCuCl₂, MCu₂Cl₃ (14).

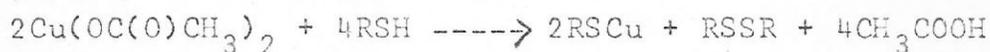
Respecto a la influencia de los ligandos se encuentra que algunos estabilizan el Cu(I) y otros el Cu(II). De acuerdo al principio de Pearson antes mencionado, el estado de oxidación +1 debe poderse estabilizar preferentemente con ligandos que contienen átomos donores que poseen una gran polarizabilidad, una baja de electronegatividad y que poseen orbitales vacíos de energía no demasiado altos; y el estado de oxidación Cu(II) sería estabilizado en cambio con ligandos que contienen átomos donores que presentan una baja polarizabilidad, una alta electronegatividad y que los orbitales vacíos que poseen están en niveles relativamente altos de energía. Ciertas aminas estabilizan fuertemente el estado de oxidación (II) en cobre. Por ejemplo etilendiamina reacciona con cloruro cuproso en solución acuosa de cloruro de potasio de acuerdo a (14):



en = etilendiamina

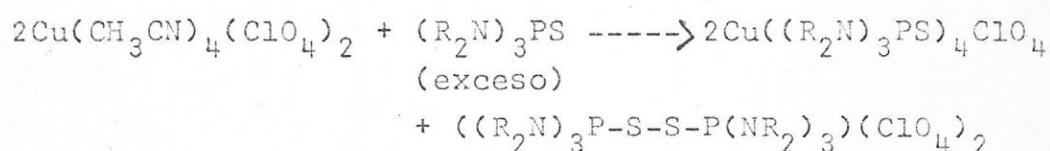
Por otro lado se ha encontrado que en un gran número de casos el estado de oxidación (I) en cobre es estabilizado por ligandos que contienen azufre

en estado bivalente. Debido a ello, cuando se parte de una sal de cobre (II) en dichos casos se observa una reducción de Cu(II) a Cu(I) y una oxidación del ligando. Por ejemplo acetato de cobre reacciona con mercaptanos de acuerdo a: ⁽¹²⁾



lo cual está de acuerdo también con las ideas de Pearson (RS^- es una base blanda).

Otro caso de reducción de Cu(II) a Cu(I) con una simultánea oxidación del ligando es por ejemplo: ⁽¹⁴⁾



3.- DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1.- REACCIONES DEL DIMORFOLINO SULFAN CON SALES DE COBRE:

3.1.1.- Reacción con cloruro cúprico dihidratado en etanol como solvente:

Dimorfolino sulfán reacciona con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en etanol como solvente, obteniéndose como producto de la reacción un sólido blanco cristalino, que se caracterizó como el complejo de Cu(I), $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3)(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{---} \text{N}_2\text{O})$ (I), y anhídrido sulfuroso. El compuesto (I) fue sintetizado a partir de clorhidrato de morfolina y cloruro cuproso en 1947⁽¹⁸⁾, sin embargo fue caracterizado sólo por análisis; no se conoce un estudio de su estructura. Los análisis y el punto de fusión del compuesto obtenido en la reacción con sulfán coinciden con lo descrito en el trabajo mencionado ⁽¹⁸⁾. Además la comparación con los espectros infrarrojo del tetraclorocuprato de morfolinium y el clorhidrato de

morfolina (tabla N° 2) permiten concluir que el compuesto (I) contiene el catión morfolinium $(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O})^+$.

T A B L A N° 2

Espectros IR de $(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O})\text{Cl}$; $(\text{CuCl}_4)^{-1}(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O})_2$
y (I) en la zona 2000 - 4000 cm^{-1}

(I)(en KBr)	$\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}\text{Cl}$ (en KBr)	$(\text{CuCl}_4)^{-1}(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O})_2$ (en nuyol)
1575 (st)	1560(st)	1580 (st)
1440 (m)	1425(st)	
1390 (m)	1380(w)	
1375 (m)	1350(w)	1340 (m)
1300 (w)	1300 (st)	1300 (m)
1280 (w)	1295(st)*	1280 (m)
1210 (w)	1225(m)	1210 (w)
1180 (w)	1190(m)	1185 (w)
1100 (v st)	1100(v st)	1090 (v st)
1038 (m)	1040(st)	1035 (st)
875 (m)	895(v st)	890 (st)
865 (m)	865(v st)	865 (st)
580 (w)	590(m)	580 (st)
433 (w)	435(st)	433 (m)
415 (w)	420(st)	415 (w)

(*) No bien resuelta, aparece como un pequeño hombro.

v st = muy fuerte, st = fuerte, m = media, w = débil.

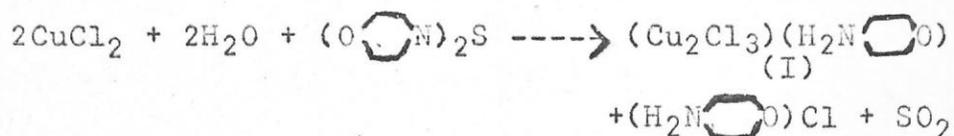
Las bandas que aparecen en el rango 1560 - 1580 cm^{-1}

son atribuidas a la vibración $\delta(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6\text{O})^+$ que es característica para clorhidratos de aminas secundarias (19):

La banda intensa que aparece alrededor de 1100 cm^{-1} puede asignarse a la vibración $\nu(\text{C-O-C})$ as. (20).

Si la reacción se realiza en soluciones concentradas, los análisis y espectros IR indican una coprecipitación de clorhidrato de morfolina. El espectro IR del sólido blanco cristalino muestra en esos casos bandas intensas a 1580 y 1560 cm^{-1} asignables a la vibración $\delta(\text{>NH}_2^+)$ en $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3)(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ y en $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O})\text{Cl}$ respectivamente.

Los antecedentes descritos permiten formular la reacción total como:



Además, se observó que al agregar el dimorfolino sulfán a la solución etanólica de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se produce cambio de coloración debido a la formación del complejo café amarillento $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$. La presencia del complejo fue comprobada por medición de la absorbancia de la solución al ir agregando el sulfán. El espectro obtenido se muestra en la figura N° 1. Este fue comparado con el espectro de absorción obtenido por medición de la absorbancia de una solución del complejo $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ obtenido a partir de CuCl_2 y morfolina (Figura N° 2).

La concentración del complejo $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ en la solución es función de la cantidad de sulfán (Gráfico N° 1).

Así la reacción neta que se observa puede ser descrita en dos etapas:

a) Etapa de hidrólisis del sulfán:

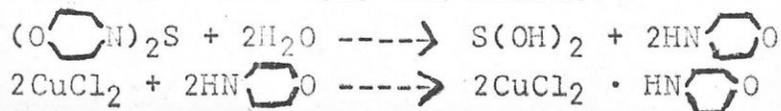


FIG N°1

Espectro de Absorción del producto de reacción de Dimorfolino Sulfan con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol.

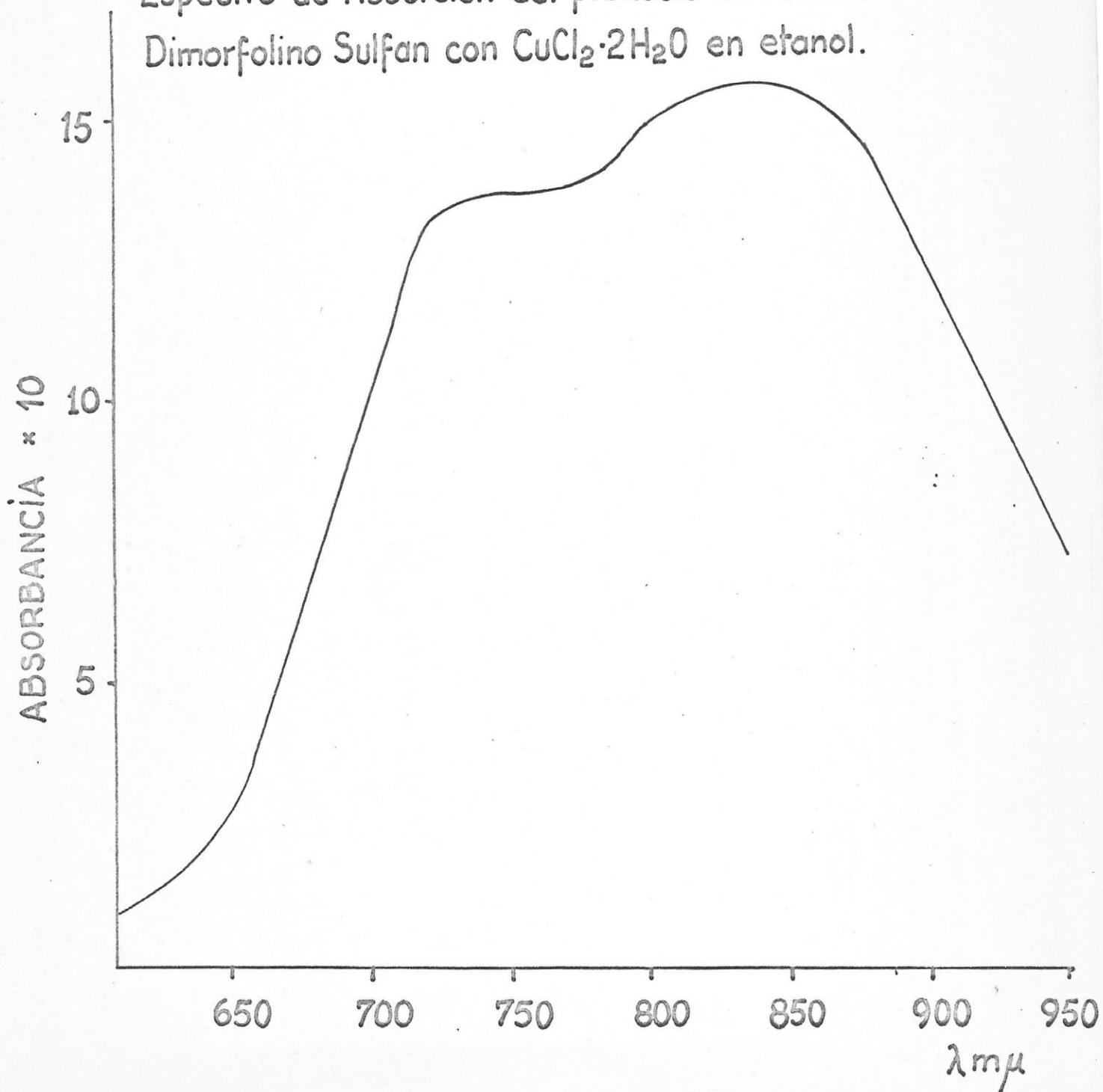


FIG N°2

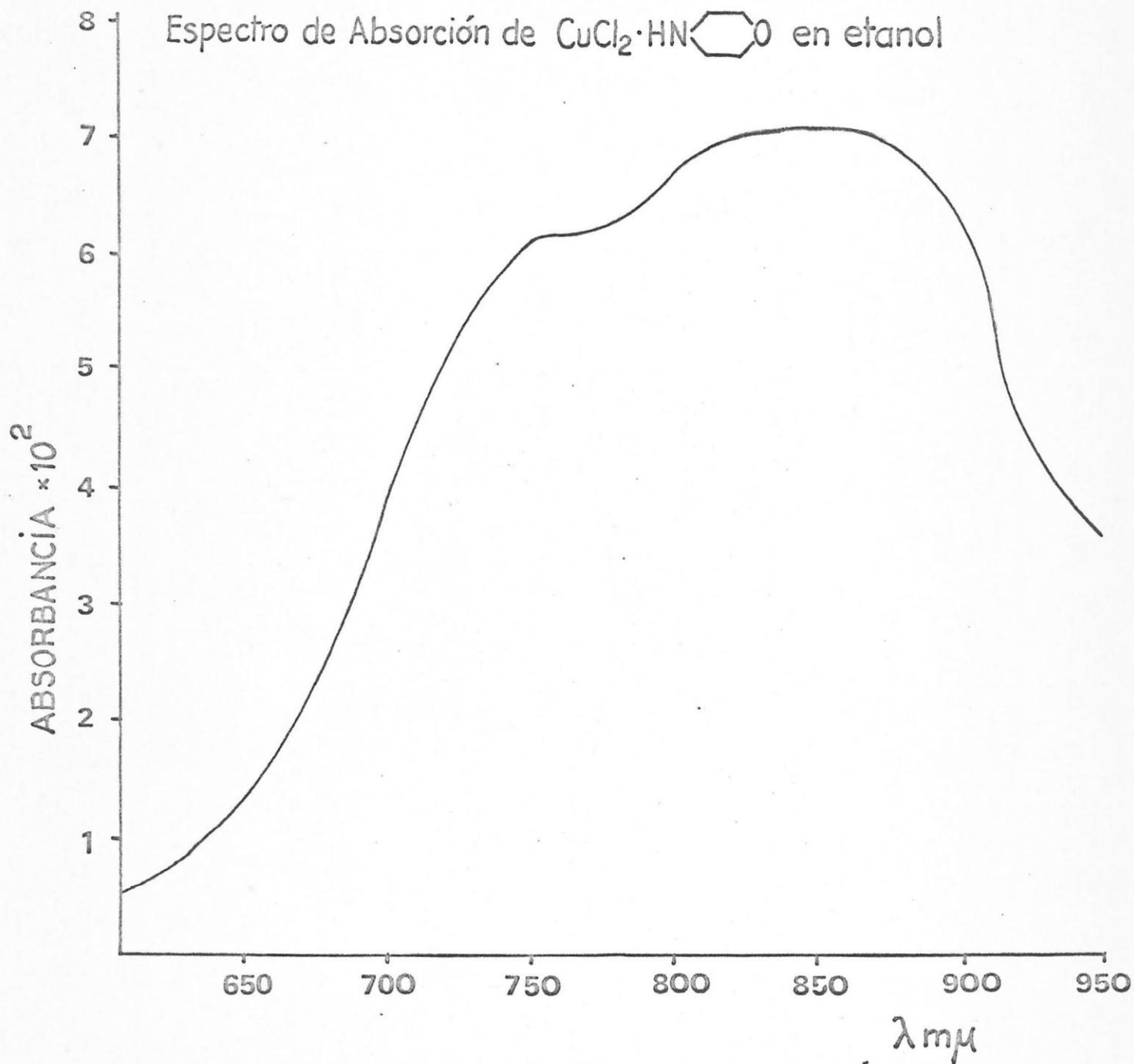
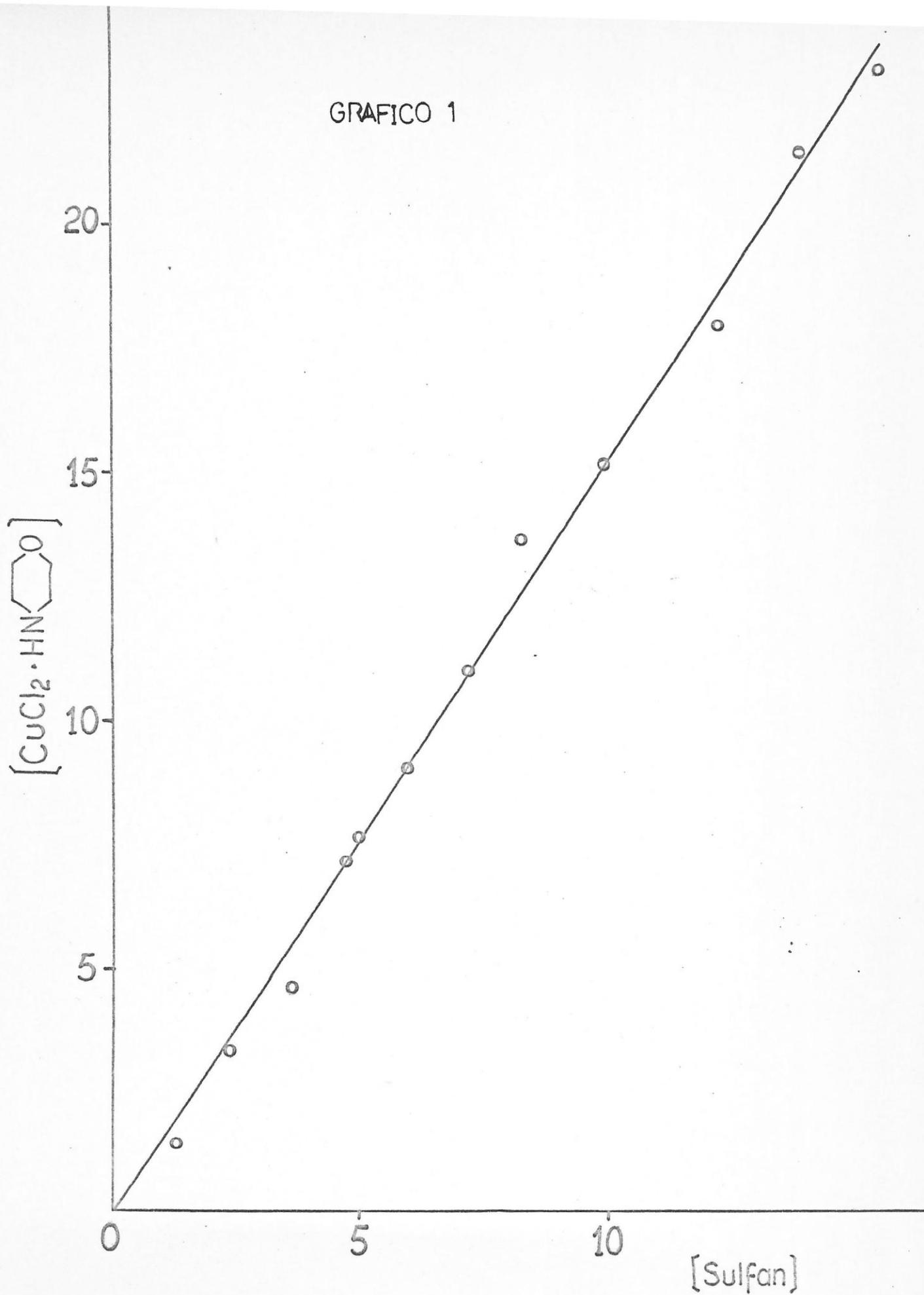
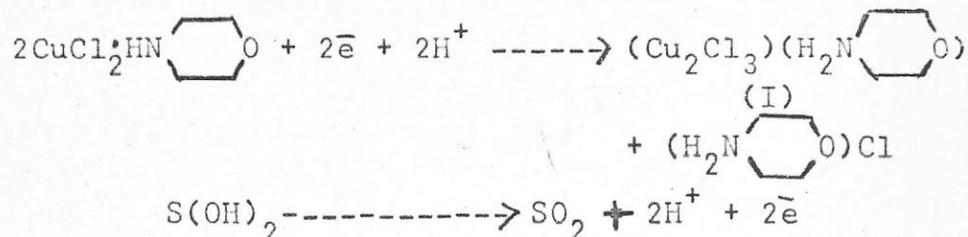


GRAFICO 1



B) Etapa redox:



3.1.2 Reacción con perclorato de hexaquocobre (II) en acetonitrilo como solvente.

El dimorfolino sulfán reacciona con $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en acetonitrilo para formar un sólido blanco cristalino que se determinó era el complejo de Cu(I), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ (II) y anhídrido sulfuroso. El espectro IR de (II) se comparó con el espectro IR del complejo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ (Tabla N°3) preparado a partir de óxido cuproso y ácido perclórico en acetonitrilo ⁽³⁵⁾.

T A B L A N°3

Espectro IR de (II) y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$, medidos en la zona $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, en nuyol

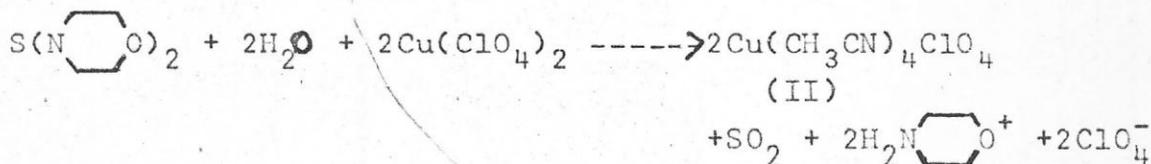
(II)(cm^{-1})	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$	Asignación
2720 (w)	2720 (w)	
2650 (w)	2660 (w)	
2400 (w)	2490 (w)	
2300 (m)*	2300 (m)*	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1000 - 1200(st)(ancha)	950 - 1200(st)(ancha)	$\nu(\text{ClO}_4)$ as
940 (w)	960 (w)	
780 (w)	770 (w)	
630 (st)	620 (st)	$\delta(\text{ClO}_4)$ as
(*) desdoblada		

De los espectros IR, que son iguales, y de los

resultados de los análisis del sólido, se identificó el producto de cobre obtenido en esta reacción, (II), como el compuesto perclorato de tetracetonitrilo de Cu(I).

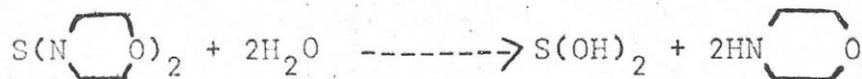
El espectro de resonancia magnética nuclear del filtrado muestra la existencia de la especie $(H_2N \text{ (ciclohexano) } O)^+$ en solución.

El estudio de la estequiometría de la reacción por titulación potenciométrica muestra una relación aproximada de sulfán a Cu(II) de 1:2. En la Figura N°3, se puede observar una de las curvas de titulación obtenidas. Estos resultados son análogos a los obtenidos del estudio de la estequiometría de las reacciones con bis(dietilamino)sulfán con perclorato y tetrafluorborato de hexaaquocobre (II) ⁽⁸⁾. De acuerdo a las evidencias antes descritas, la reacción total puede ser formulada así:

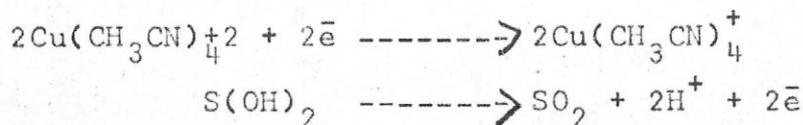


Esta reacción podría también ser explicada en forma análoga a la reacción anteriormente descrita mediante dos etapas:

a) Hidrólisis de dimorfolino sulfán:

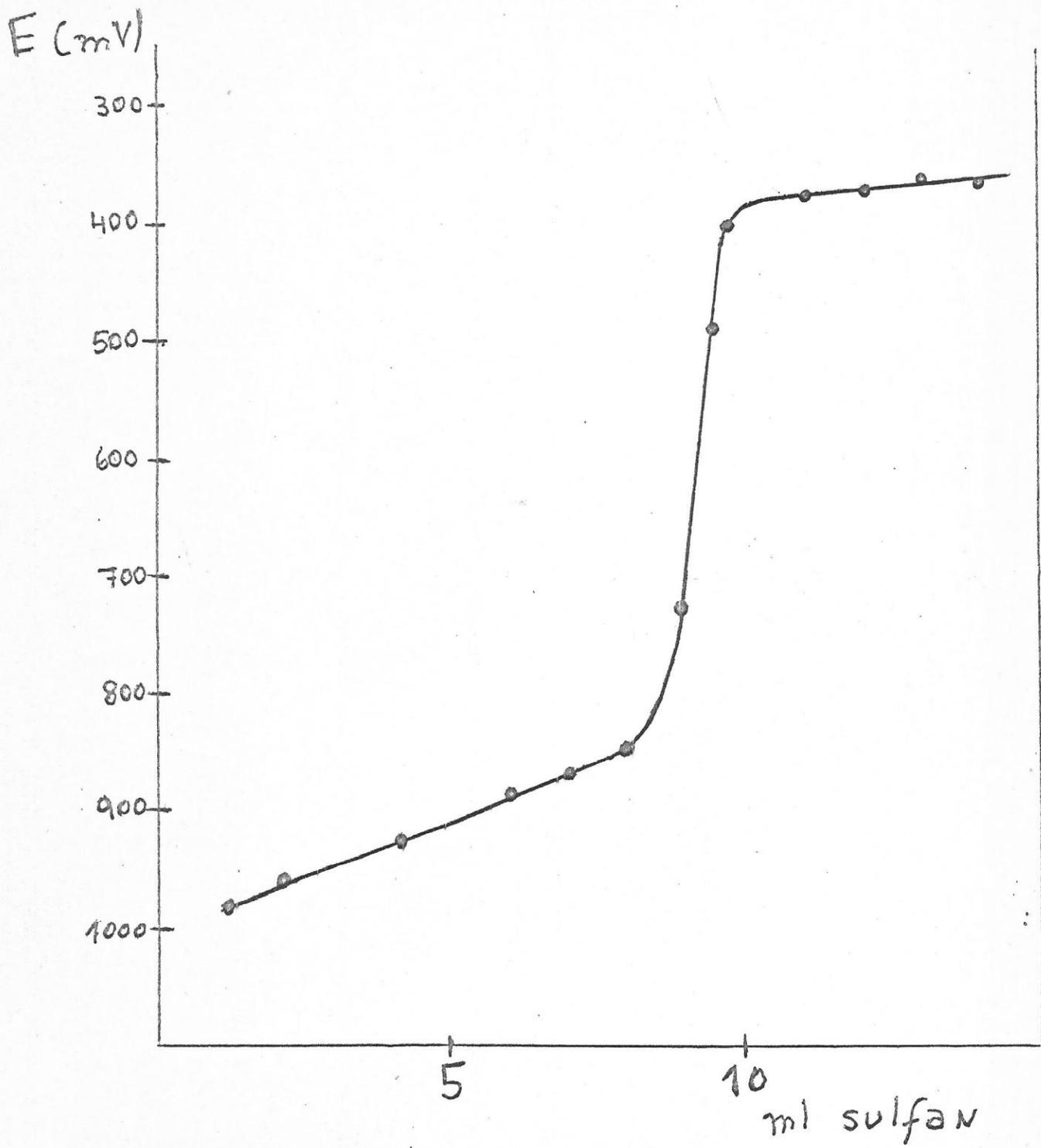


b) Etapa redox:



3.1.3 Reacción con perclorato de hexaaquocobre (II) en etanol como solvente.

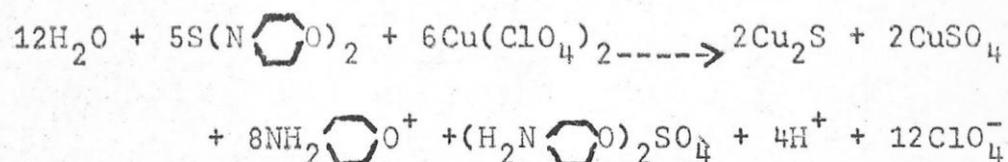
Fig. N° 3



El perclorato de hexaaquocobre (II) reacciona con dimorfolino sulfán en etanol formando un sólido negro (III). Del filtrado se obtiene un sólido blanco cristalino (IV). El estudio de los espectros IR y de solubilidades nos indican que (III) sería una mezcla de sulfuros metálicos probablemente de CuS y Cu₂S. También se detecta en (III) presencia de sulfato de cobre. Los análisis son consistentes con una mezcla de CuS, Cu₂S y Sulfato de cobre.

Los espectros IR, NMR y análisis realizados para el sólido (IV) son consistentes con una mezcla de (H₂N )₂SO₄ y (H₂N )Cl.

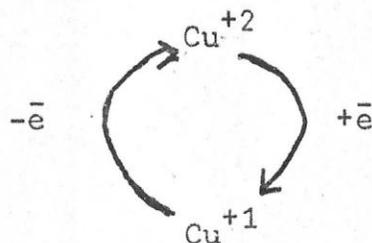
El hecho que al variar la estequiometría de la reacción se obtengan los mismos productos nos indica que ocurre el mismo proceso en todos los casos. De ello, es que probablemente se trate de reacciones consecutivas y no competitivas. Tales reacciones serían, la reducción de Cu(II) a Cu(I), el cual no se estabilizaría debido al anión poco coordinante que es ClO₄⁻ y además, un solvente no adecuado para estabilizar esa especie, por lo que se produciría la dismutación del sulfán con formación de sulfuro. Este último si estabilizaría el cobre en estado de oxidación (I). Una de las formulaciones posibles para la reacción, que está de acuerdo con la proporción de productos obtenidos, puede ser la siguiente:



3.1.4 Reacción con cloruro cúprico dihidratado en acetónitrilo como solvente.

El cloruro de cobre (II) dihidratado reacciona con dimorfolino sulfán, en acetonitrilo, con formación de un sólido verde (V). Del filtrado se separa un sólido café amarillento (VI). El espectro IR de (V) indica existencia de sulfato iónico y de la especie $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}^+ \end{array}$. Esto, junto a la no constancia de los porcentajes de azufre y cobre obtenido para (V) en diversas condiciones nos indica como formulación más posible para el sólido (V), una mezcla de CuSO_4 y $(\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}) \text{Cl}$. Para (VI) los datos de IR y los análisis de cobre son consistentes con la formulación $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}$.

El hecho de que exista sulfato en (V) indica que hay oxidación de dimorfolino sulfán, sin embargo, no se detecta ningún producto de reducción. Los análisis indican que (V) contiene un 30 - 40% de CuSO_4 lo que implica que si bien existe oxidación de dimorfolino sulfán es sólo una fracción. Probablemente se forme Cu(I) el cual no se logra estabilizar como un compuesto sólido, y en solución se tenga un ciclo redox del tipo:



Aquí se observa que el efecto del anión es muy importante en el tipo de productos que se obtienen de este tipo de reacciones. El ión cloruro es buen coordinante y mejor estabilizante de Cu(II) y debe estar de alguna forma involucrado en el ciclo.

3.1.5 Reacción con perclorato de tetradioxanocobre (II) en eter dietílico como solvente.

El dimorfolino sulfán no reacciona con perclorato de tetradioxanocobre(II). Esto se infiere de los análisis y espectros IR del sólido obtenido en la reacción el cual difiere del compuesto de partida, $\text{Cu}(\text{dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ sólo en un leve cambio de color. Además en el espectro IR de la sal de cobre (II) de partida usada, se observan dos pequeñas bandas anchas debidas a la hidratación, que desaparecen en el espectro IR del sólido después de intentada la reacción. Esto indica que la pequeña cantidad de agua que tenía como impureza el complejo $\text{Cu}(\text{dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ reacciona con dimorfolino sulfán, produciéndose la hidrólisis de este último. Los análisis cuantitativos del sólido después de la reacción (el cual contiene algo de azufre) nos indican un 29% de $(\text{H}_2\text{N} \square \text{O})_2\text{SO}_4$. Se observa en el espectro IR del sólido después de la reacción una banda aguda a 1580 cm^{-1} asignable a la vibración $\delta(\text{>NH}_2^+)$ (19). De lo anterior se puede concluir que la reacción observada corresponde a una hidrólisis del dimorfolino sulfán (en donde el agua proviene de la pequeña hidratación del complejo de partida) y que el complejo perclorato de tetradioxano Cu(II) permanece inalterado, no reaccionando con dimorfolino sulfán.

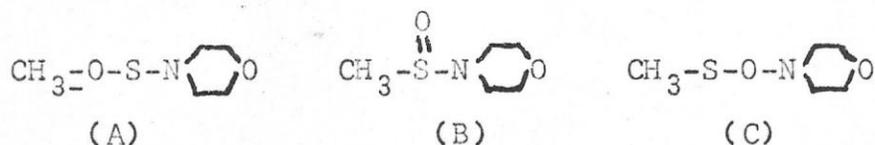
3.1.6 Reacciones del dimorfolino sulfán con alcoholes y cloruro cúprico.

De las reacciones estudiadas anteriormente, de dimorfolino-sulfán con algunas sales de Cu(II) y en presencia de agua en el medio, se planteó que una etapa de la reacción consistiría en una hidrólisis de dimorfolino-sulfán, con la formación de ácido sulfocilico como un intermediario inestable, el cual sufriría una poste-

rrior oxidación o una dismutación. De acuerdo a lo anterior en el caso que estén presentes alcoholes como reactivos acídicos (en ausencia de agua) se espera un comportamiento similar, es decir una alcoholólisis en vez de una hidrólisis.

a) Reacción de dimorfolino sulfán con metanol y CuCl_2 usando CCl_4 como solvente.

El dimorfolino sulfán reacciona con metanol y cloruro de cobre anhidro en tetracloruro de carbono como solvente, a temperatura ambiente, dando como producto un líquido incoloro (VII) y un sólido café amarillento (VII a). El análisis cuantitativo del líquido (VII) permite pensar en las siguientes formulaciones:



El espectro de resonancia magnética nuclear de protones (Figura N° 4) presenta las siguientes señales:

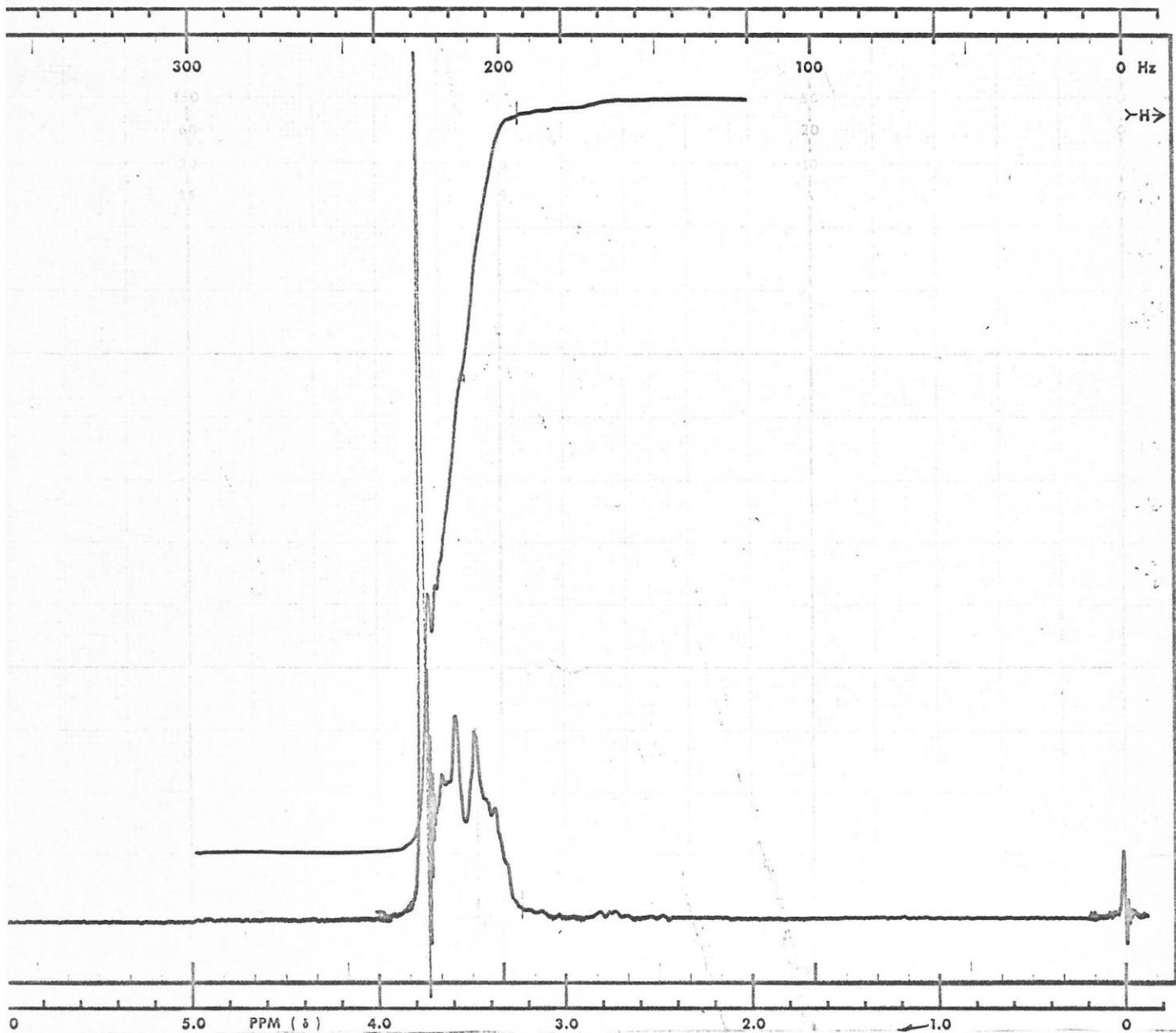
TABLA N° 4

Señal	(ppm)	integración	$\Delta = \delta\text{OCH}_2 - \delta\text{NCH}_2 $ (Hz)
Singulete	3,75	3,11	10
Multiplete	3,58	3,85	
Multiplete	3,46	4,03	

Los desplazamientos químicos para especies del tipo $\text{CH}_3\text{-O-}$ aparecen en un rango 3,3 - 3,8 ppm (21) y para grupos $\text{CH}_3\text{-S-}$ en 2,1 ppm (22); luego se puede concluir que el grupo metilo del compuesto (VII) está unido a un átomo de oxígeno. El dimorfolino sulfán presenta un espectro de

FIG N° 4

S-60T
U.S.A.



ESPECTRO ¹H-NMR DEL COMPUESTO (VII)

SOLENTE: CCl₄

REFERENCIA INTERNA : TMS

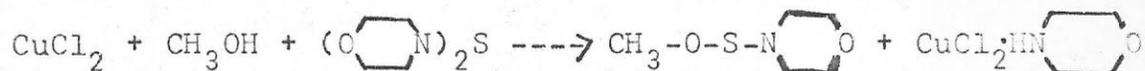
resonancia magnética nuclear del tipo A_2B_2 (23). Se observan dos multipletes simétricos centrados a 3,20 y 3,55 ppm. Los multipletes simétricos en el espectro H^1 NMR del compuesto (VII) aparecen a 3,46 y 3,58 ppm. De aquí se podría concluir que el grupo morfolino está unido a un átomo de azufre. Además el desplazamiento químico de los grupos metilos en compuestos del tipo CH_3-S-R es de aproximadamente 2,5 ppm, con lo cual quedaría descartada la estructura (B).

El espectro IR del compuesto (VII) presenta bandas asignables a las vibraciones $\nu(C-O)$ y $\nu(S-O)$ además de las bandas características del grupo morfolino unido a un átomo de azufre (ver discusión de los espectros IR en la sección 3.1.6 d.)

Sobre la base de estos antecedentes se puede proponer la estructura (A) como la más probable para el producto de reacción (VII) obtenido.

El sólido café amarillento (VII a) se identificó como el complejo $CuCl_2 \cdot HN$  O en base a su espectro de absorción en la zona 650-1000 nm, el cual concuerda con lo reportado (20).

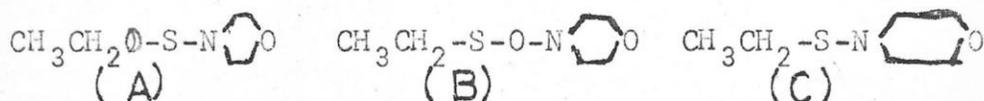
La reacción total puede ser descrita como:



Este esquema estaría de acuerdo con lo esperado en el sentido que se produce una alcoholisis, sólo que esta es parcial.

b) Reacción de dimorfolino sulfan con etanol y CuCl_2 usando CCl_4 como solvente.

Dimorfolino sulfan reacciona con etanol y cloruro de cobre (Cu(II)) a temperatura ambiente y en condiciones anhidras en tetracloruro de carbono como solvente obteniéndose como productos un líquido incoloro (VIII) y un sólido café amarillento (VIII a). El análisis del compuesto (VIII) indica las siguientes estructuras como probables:



El espectro de resonancia magnética nuclear del compuesto (VIII) presenta las siguientes señales: (ver Fig. N° 5)

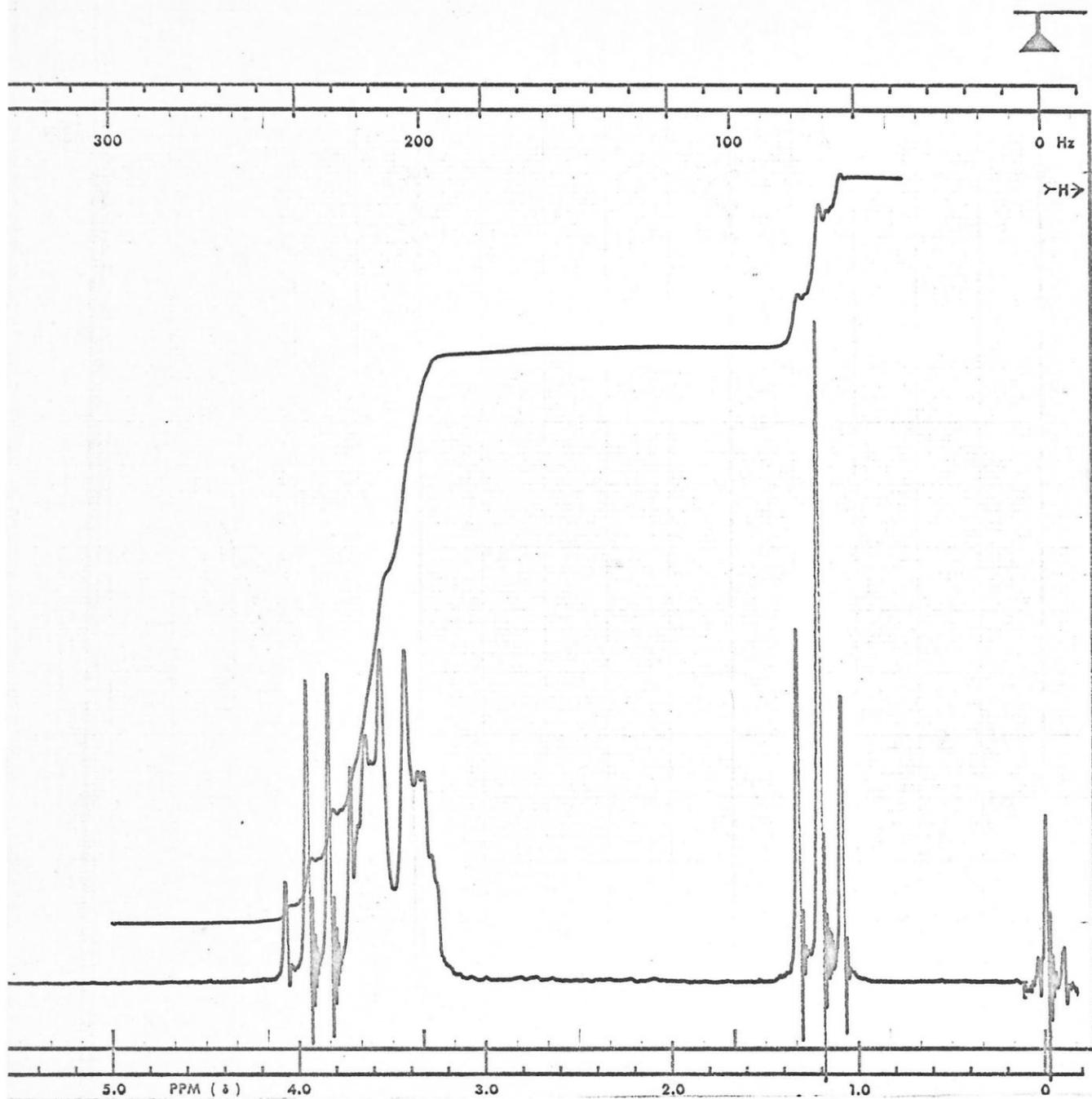
TABLA N° 5

Señal	(ppm)	Integración	$J_{\text{CH}_3\text{CH}_3}$ (Hz)
Cuarteto	3,90	2,15	7,1
Triplete	1,21	3,03	
Multiplete	3,36	3,90	
Multiplete	3,60	3,90	

Los protones del grupo metileno en especies etilo presentan un desplazamiento químico de 3,4 a 4,1 ppm cuando el grupo CH_2 está unido a un átomo de oxígeno (21) y de 2,4 ppm cuando está unido a un átomo de azufre (21). De ello se puede concluir que el grupo etilo del compuesto (VIII) está unido a un átomo de oxígeno, excluyendo la estructura (B).

El desplazamiento químico de los protones metilénicos en el compuesto $\text{S}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ aparece a 4,07 ppm (24).

FIG N° 5



ESPECTRO $^1\text{H-NMR}$ DEL COMPUESTO (VIII)

SOLVENTE: CCl_4

REFERENCIA INTERNA: TMS

Además el desplazamiento químico de los multipletes del compuesto (VIII) debidos a los protones en el anillo de morfolino, al igual que en el caso anterior (a) nos indicaría que el grupo morfolino está unido a un átomo de azufre. El desplazamiento químico de los hidrógenos metilén en compuestos del tipo

$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$$

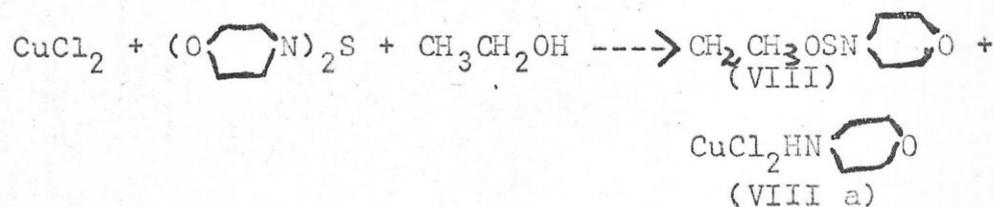
(21) con lo cual se descartaría la estructura (C).

El espectro IR del compuesto (VIII) también presenta bandas debidas a las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{S-O})$. (Ver sección espectros IR).

Los antecedentes aquí expuestos son consistentes con la estructura (A) para el compuesto (VIII).

El sólido café amarillento es identificado por IR y espectroscopía de absorción en la zona 650 - 1000 nm, como el complejo CuCl_2HN  O.

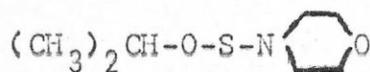
Así la reacción total puede ser formulada como:



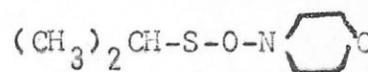
c) Reacción de dimorfolino sulfán con isopropanol en presencia de CuCl_2 y CCl_4 como solvente.

Al hacer reaccionar dimorfolino sulfán con isopropanol y CuCl_2 en CCl_4 como solvente, se producen

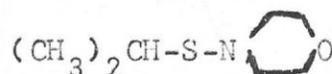
los productos análogos a las reacciones anteriores. El análisis del líquido (IX) indica las estructuras como probables:



(A)



(B)



(C)

El espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto (IX) presenta las siguientes señales (tabla N° 6) (Ver figura N° 6).

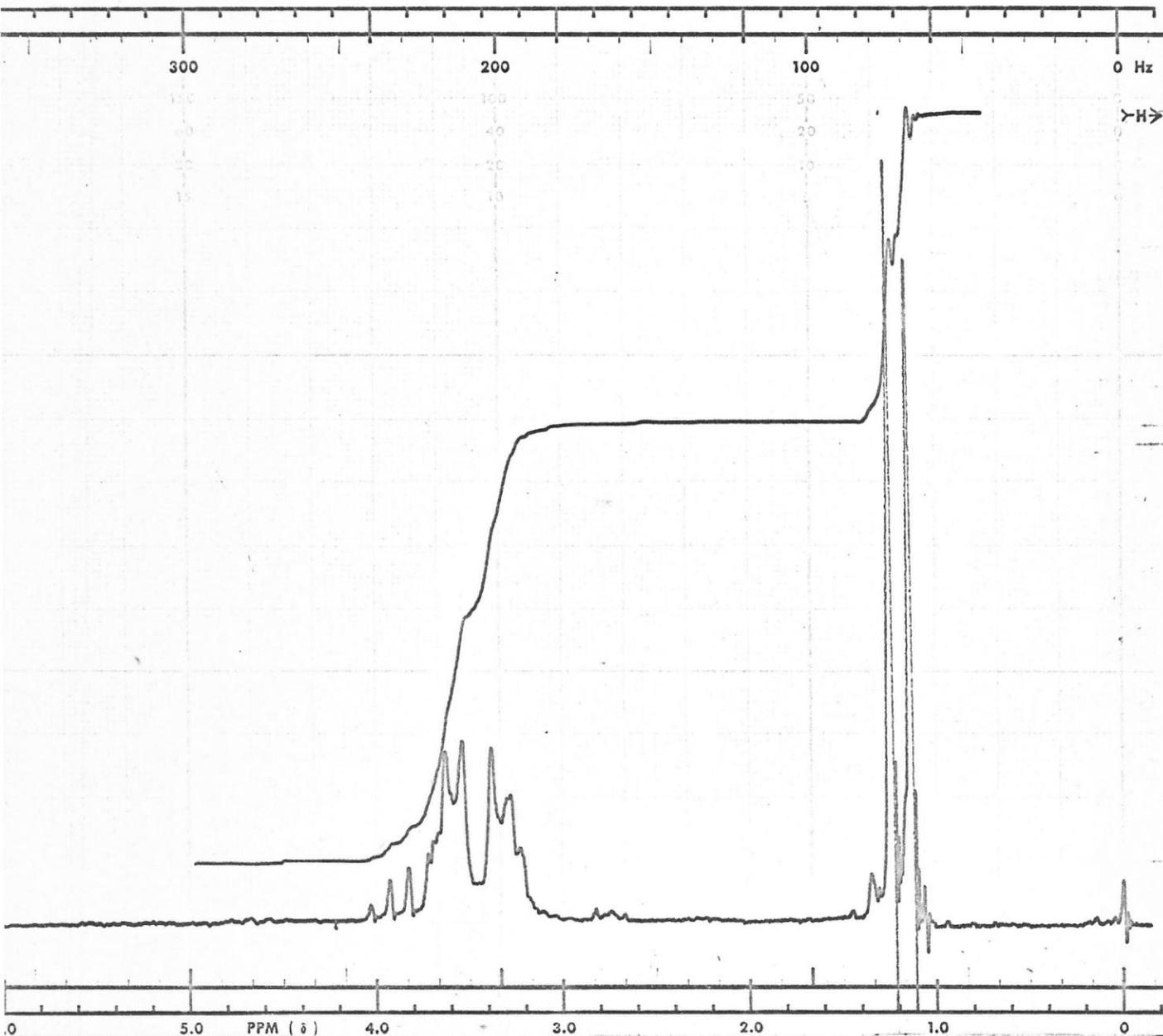
T A B L A N° 6

Señal	S(ppm)	$J(\text{CH}_3)_2\text{-CH(Hz)}$	$\Delta = \delta\text{OCH}_2 - \delta\text{NCH}_2 $ (Hz)
Heptuplete	3,70	6,1	15
Doblete	1,20		
Multiplete	3,56		
Multiplete	3,33		

El desplazamiento químico del protón CH en un grupo $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH-O}$ es de 3,7 ppm (21) lo que indica que el grupo isopropil del compuesto (IX) está unido a un átomo de oxígeno. Al igual que en los casos anteriores el desplazamiento químico de los protones morfolínicos del compuesto (IX) nos indica que el grupo morfolino

FIG N°6

S-607
U.S.A.



ESPECTRO ^1H -NMR DEL COMPUESTO (IX)

SOLVENTE: CCl_4

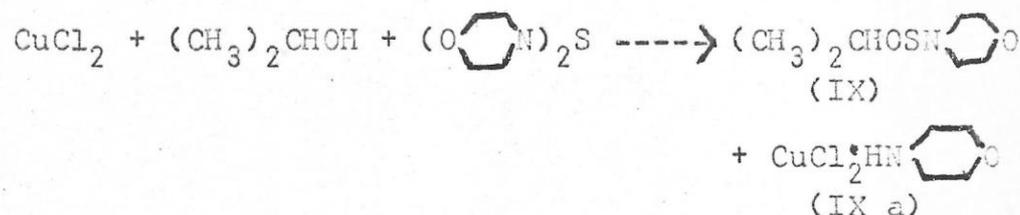
REFERENCIA INTERNA: TMS

está unido a un átomo de azufre.

El espectro IR del compuesto (IX) presenta también las bandas debidas a las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{S-O})$.

De lo anterior se puede concluir que el compuesto (IX) presenta una estructura como la señalada en (A) análoga a las propuestas en los casos (a) y (b). El espectro de absorción en la zona 650 - 1000 nm del sólido café amarillento es idéntico al descrito en literatura (20) para el complejo $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \langle \text{hexagon} \rangle \text{O}$.

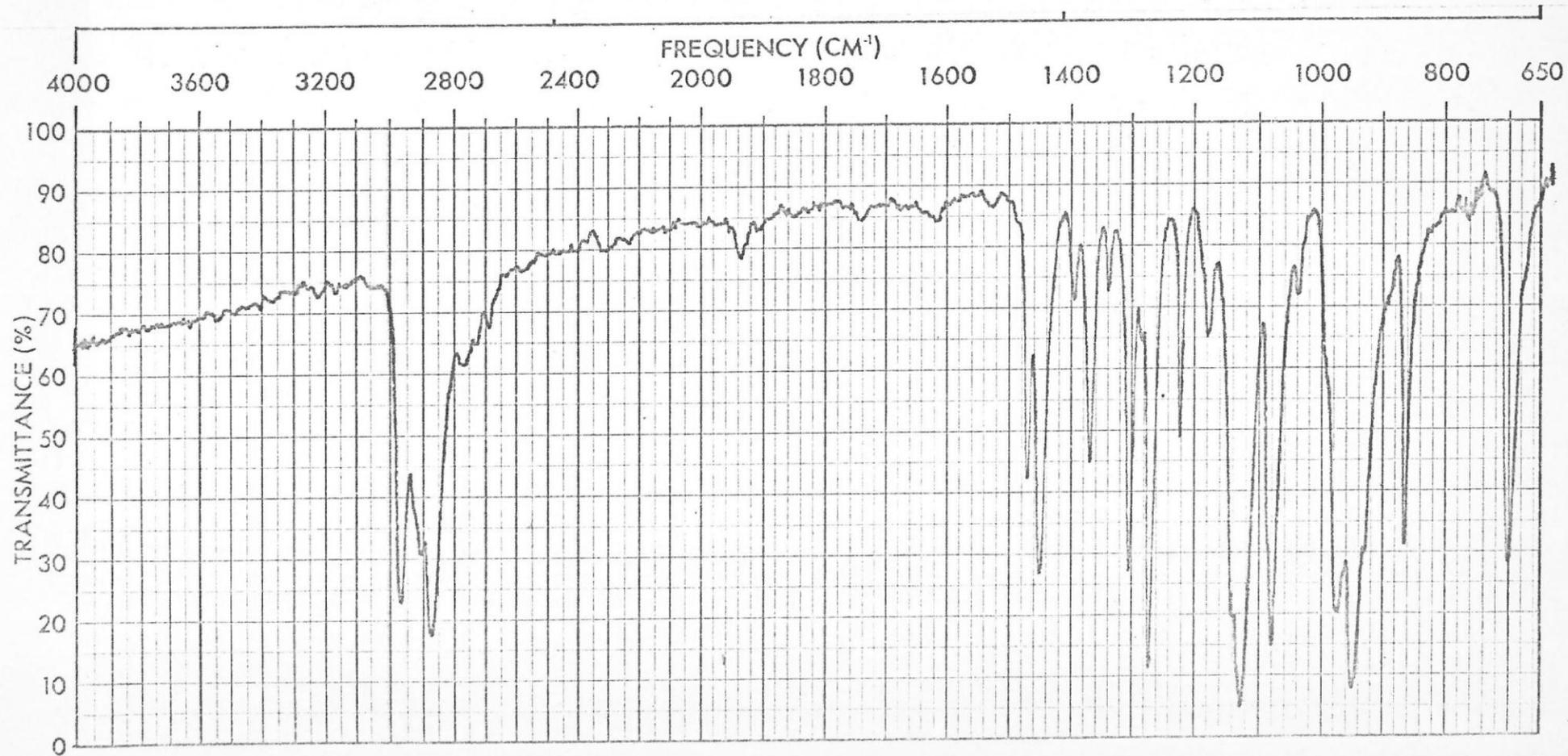
Así la reacción neta puede ser formulada:



d) Espectros IR de dimorfolino sulfán y de los compuestos, $\text{R-O-S-N} \langle \text{hexagon} \rangle \text{O}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$). Los espectros IR del dimorfolino sulfán (Fig. N°7) y el de los compuestos del tipo $\text{RO-S-N} \langle \text{hexagon} \rangle \text{O}$ (Fig. N°8) son similares en forma y complejidad. Comparando los espectros IR del dimorfolino sulfán y el de los compuestos $\text{R-O-S-N} \langle \text{hexagon} \rangle \text{O}$, se pueden asignar en los espectros de estos últimos las bandas $\nu(\text{C-O})$ (del grupo alcoxi, R-O) y $\nu(\text{S-O})$. El dimorfolino sulfán no presenta bandas en las regiones $950 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ y

FIG N° 7

DIMORFOLINO SULFAN



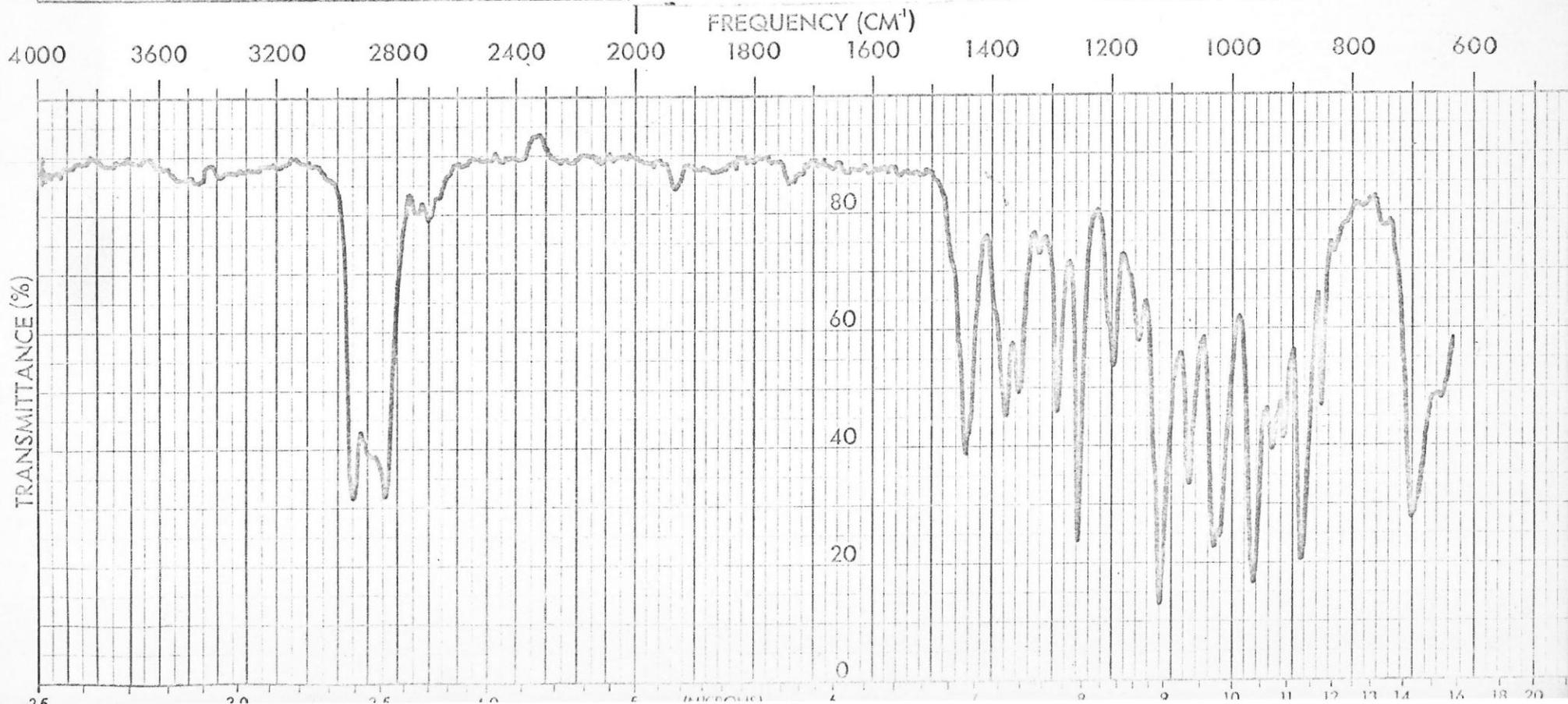
NO. 007-1271

REMARKS

Fig. N° 8

ESPECTRO IR DEL COMPUESTO (VIII)

FASE: LIQUIDO, ENTRE PLACAS DE CLORURO DE SODIO



y 840 - 922 cm^{-1} . Por datos de literatura ^{21.-}(25) (ver tabla N° 7a) se encuentra que la banda $\nu(\text{C-O})$ en compuestos similares aparecen en la región de 1000 - 1050 cm^{-1} y la banda $\nu(\text{S-O})$ en la región 700 - 900 cm^{-1} (27).

T A B L A N° 7a

Asignación de bandas $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{S-O})$ en compuestos relacionados con R-O-S-N 

Compuesto	$\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{S-O}) \text{ cm}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OSSOCH}_3$		890
 -N-S-O- C_2H_5	1025	885
$\text{S}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	1015	885

Con estos antecedentes es posible una asignación tentativa de las bandas $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{S-O})$ (tabla N° 7b)

T A B L A N° 7b

Compuesto	$\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{S-O}) \text{ cm}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{-O-S-N}$ 	1020	905
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-S-N}$ 	1020	875
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-S-N}$ 	1015	825

3. 2.- Reacción de $O \text{ (ciclohexano) } N-S-O-C_2H_5$ con $Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$ en acetonitrilo:

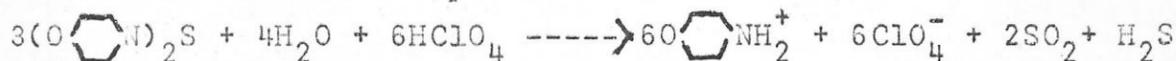
El compuesto $O \text{ (ciclohexano) } N-S-O-C_2H_5$ (sintetizado a partir de dimorfolino sulfán, etanol y $CuCl_2$ en CCl_4) reacciona con perclorato de hexaaquo cobre (II) en acetonitrilo, formando un sólido blanco cristalino y anhídrido sulfuroso. El sólido blanco fue identificado por IR como el complejo de Cu(I), $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$.

Esto nos demostraría, que el enlace S-O en este caso sería susceptible a una hidrólisis comportándose en forma singular al enlace S-N. Así la reacción sería análoga a la de dimorfolino sulfán con $Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$ en acetonitrilo (sección 3.1.2).

3. 3.- Hidrólisis ácida de dimorfolino sulfán:

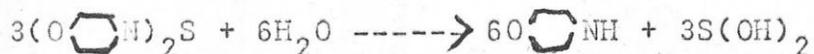
El dimorfolino sulfán en acetonitrilo, sufre una hidrólisis en presencia de ácido perclórico, desprendiéndose H_2S y SO_2 . Además el NMR de la solución muestra la presencia de la especie $(O \text{ (ciclohexano) } NH_2)^+$.

Con estos antecedentes la hidrólisis ácida de dimorfolino sulfán en acetonitrilo puede ser formulada como:



Esta reacción puede ser explicada en dos etapas:

a) Hidrólisis:

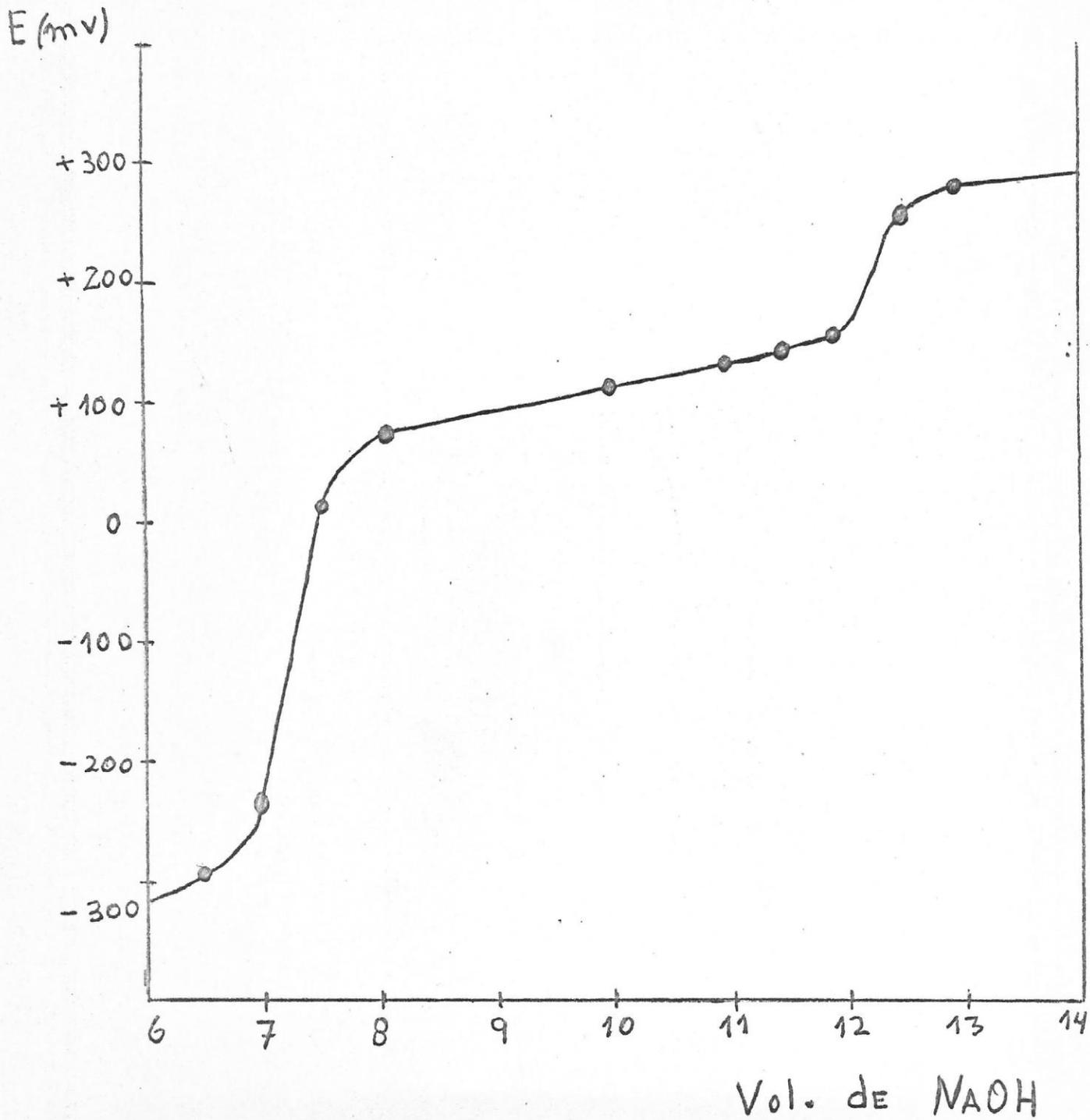


b) Dismutación:



Esta formulación es consistente con los resultados obtenidos en la titulación ácido-base por retroceso, del exceso de ácido perclórico (solución acuosa) agregado sobre la solución

Fig. N° 9



del dimorfolino sulfán en acetonitrilo. En el gráfico N°9 se muestra una de las curvas de titulación obtenida. La primera inflexión de la curva corresponde a la titulación del exceso de ácido y la segunda inflexión a la titulación del clorhidrato de morfolina.

3.4.- Discusión:

Las reacciones del dimorfolino sulfán con sales de Cu(II) en diversos solventes, se resumen en la tabla N°8

T A B L A N° 8

Reacción N°	Sal de Cu(II)	Reactivo ácido	Solvente	Productos identificados
1	CuCl ₂	H ₂ O	ETOH	(Cu ₂ Cl ₃)(H ₂ N  (H ₂ N  Cl SO ₂
2	CuCl ₂	H ₂ O	CH ₃ CN	(H ₂ N  Cl, CuSO ₄ , CuCl ₂ HN 
3	Cu(ClO ₄) ₂	H ₂ O	ETOH	CuS(?), Cu ₂ S(?), (H ₂ N ) ₂ SO ₄ , (H ₂ N  Cl
4	Cu(ClO ₄) ₂	H ₂ O	CH ₃ CN	Cu(CH ₃ CN) ₄ ClO ₄ , (H ₂ N  ClO ₄ , SO ₂
5	Cu(Dioxano) ₄ (ClO ₄) ₂	-	(ETO) ₂	No hay reacción
6	CuCl ₂	ROH	CCl ₄	RO-S-N  , (R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , (CH ₃) ₂ CH) CuCl ₂ HN 

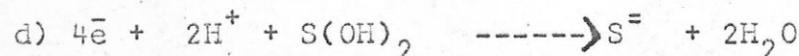
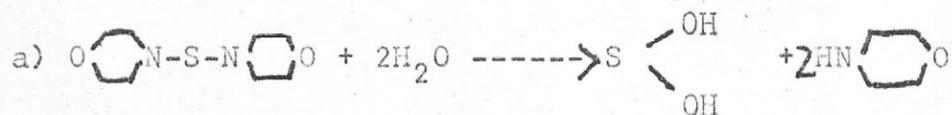
Del estudio de las reacciones investigadas que figuran en la tabla anterior se puede concluir que el comportamiento de dimorfolino sulfán frente a las sales de Cu(II) estudiadas parece ser de dos tipos:

a) Redox

b) De intercambio de ligantes alrededor del átomo de azufre. Que se produzca un comportamiento tipo (a) o (b) dependerá de la naturaleza del reactivo ácido. En ausencia de reactivos ácidos, dimorfolino sulfán no reacciona. Tal es el caso por ejemplo en la reacción con $\text{Cu}(\text{dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ (sección 3.1.5).

Si el reactivo ácido es agua se produciría la hidrólisis de dimorfolino sulfán con formación del ácido sulfoxílico el cual puede sufrir una oxidación o una dismutación. En forma análoga a la hidrólisis inferida cuando la reacción se realiza en presencia de agua, en el caso en que el reactivo es un alcohol, el dimorfolino sulfán sufre una alcoholisis con formación de ésteres del ácido sulfoxílico. Así se han sintetizado en este trabajo los compuestos del tipo $\text{O} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{D} \end{array} \text{N-S-OR}$ (morfolido alquilsulfoxilatos). De acuerdo a la literatura revisada, estos compuestos no habrían sido anteriormente descritos.

El comportamiento Redox de dimorfolino sulfán frente a las sales de Cu(II) estudiadas, observadas en presencia de agua pueden ser sistematizadas mediante el siguiente esquema de reacción:



De acuerdo a las evidencias obtenidas, la hidrólisis de di morfolino sulfán (reacción (a)) ocurriría en todas aquellas reacciones donde está presente el agua como reactivo ácido. Si existe posibilidad de estabilizar Cu(I) por efecto del solvente o anión se producirá la oxidación del dimorfolino sulfán de acuerdo a las semireacciones (b) o (c). Tal efecto se encuentra por ejemplo en las reacciones (1) y (4) de la tabla N° 8

En la reacción (3) de la tabla N° 8, el Cu(I) no se estabi liza por el solvente ni por el anión (solvente duro y anión poco coordinante) por lo que se produce la dismutación, libera ndo sulfuro el cual sí estabiliza la especie Cu(I).

El efecto del solvente se puede observar en las reacciones (3) y (4) de la tabla N° 8. En la reacción (4) el solvente, además de la presencia de perclorato, estabiliza el Cu(I) vía la formación del complejo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$. Esto se debe a que los isonitrilos y en particular el acetonitrilo son fuertes donores de electrones vía enlace σ además de ser simultáneamente aceptores π (14). En estas condiciones las soluciones de Cu(II) son agentes oxidantes relativamente poderosos (15). En la reacción (3) donde solamente se ha cambiado el solvente se obtienen productos de reacción totalmente diferentes. Esto indica claramente el gran efecto que tiene el solvente sobre este tipo de sistemas. El etanol no es buen solvente para estabilizar Cu(I) lo cual estaría de acuerdo al principio de Pearson (15), ya que dicho solvente es clasificado como duro y Cu(I) tiende en ese caso unirse al azufre el cual es una base blanda.

El efecto del anión en la estabilización de compuestos de Cu(I), producidos por reacción con el dimorfolino sulfán, puede ser de dos tipos. Uno en que la estabilización se produce al actuar el anión como contraión (produciendo energías reticulares altas) frente a la especie de Cu(I) estabilizada ya por el solvente

coordinante (Reacción (4) de la tabla N° 8). El otro se refiere a la estabilización del Cu(I) por coordinación del anión. Este último tipo de estabilización se aprecia en la reacción (1) en que se observa la formación del compuesto $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3)(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O})$. Dicha estabilización por iones cloruro ha sido observada en otros casos (14).

En las reacciones de alcoholisis en ambiente anhidro estudiadas se observa un intercambio de ligandos alrededor del átomo de azufre del dimorfolino sulfán con rompimiento de enlace S-N. Esto es inducido por la presencia de CuCl_2 , ya que el dimorfolino sulfán no sufre alcoholisis en ausencia de sales de Cu(II). Análogamente las reacciones de hidrólisis no ocurren en ausencia de una sal metálica. Tal fenómeno no podría ser discutido como un problema termodinámico, o como un problema cinético.

Desde el punto de vista termodinámico puede que se produzca un desplazamiento de la constante de equilibrio debido a la estabilización de la amina, por formación del complejo de Cu(II), $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O}$.

Desde el punto de vista cinético podría existir un efecto de "catálisis" producido por la especie Cu(II). El ataque electrofílico de la especie Cu(II) se produciría sobre los átomos de nitrógeno que poseerían un cierto carácter nucleofílico. Además del comportamiento frente a la hidrólisis y alcoholisis de dimorfolino sulfán se puede inferir que el átomo de azufre se comporta como un centro electrofílico, comportamiento análogo al observado en las reacciones mencionadas en la sección 2.1.

El que aparezcan compuestos mixtos como productos y no los disulfoxilatos, puede deberse a una estabilización extra en estos compuestos asimétricos resultando una mayor constante de equilibrio para la reacción de formación de esas especies

mixtas. Tal efecto es encontrado en otros sistemas; por ejemplo el compuesto CH_3HgCl es mucho más estable con respecto a la descomposición a $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ y HgCl_2 de lo que podría predecirse, de una simple distribución estadística de los grupos CH_3 y Cl en reacciones de intercambio de ligantes (28).

La dilucidación de la no obtención de los disulfoxilatos y el estudio de las condiciones óptimas para su síntesis, mediante reacciones análogas a las aquí descritas debe aún estudiarse.

También aparece como necesario hacer estudios más detallados de las interacciones involucradas; en lo posible estudios cinéticos que permitan dilucidar el mecanismo de reacción en estos procesos.

4.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- GENERALIDADES:

Para la medición de los espectros de absorción en la zona infraroja, se usó un espectrómetro Perkin Elmer modelo 700 (4000 - 600 cm^{-1}) y un espectrómetro Perkin Elmer modelo 621 (4000 - 400 cm^{-1}). Los espectros fueron realizados en nuyol y con ventananas de cloruro de sodio, o en pastillas de bromuro de potasio. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones fueron realizados en un espectrómetro Varian T 60. Como referencia interna se usó tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de absorción en la zona visible e infrarojo cerca no desde 600 a 1100 nm fueron medidos en un espectrofotómetro Cary 17. Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas con un Ph metro Radiometer, modelo 26, equipado con electrodos de platino y de vidrio como indicadores y de calomelano como referencia.

Los índices de refracción se midieron en un refractómetro marca Carl Zeiss modelo 13735.

La determinación de los puntos de fusión se efectuó en un aparato " UNIMELT " de la firma Thomas Hoover.

En aquellos experimentos en que se requirió atmósfera inerte se usó nitrógeno de la fábrica " INDURA " secado a través de trampas de ácido sulfúrico y columnas de cloruro de calcio y pentó-

xido de fósforo. Además se hizo burbujear el gas por una solución de sulfato cromoso sobre zinc amalgamado para la eliminación de oxígeno.

4.2.- PREPARACION Y PURIFICACION DE REACTIVOS:

4.2.1.- Dimorfolino-sulfán:

El dimorfolino-sulfán fue preparado de acuerdo al método general de síntesis de aminosulfanes (10). Se agregaron 80 gramos de SCl_2 recién destilados (29), en 100 ml de eter de petróleo seco, gota a gota, a una solución de 250 gramos de morfolina seca en 900 ml de eter de petróleo. La reacción se realizó en un balón de 3 cuellos manteniendo una vigorosa agitación mecánica y una temperatura de aproximadamente $0^{\circ} C$. El sólido blanco obtenido se filtró en un embudo con placa filtrante y se lavó con agua para separar el clorhidrato de morfolina. El dimorfolino-sulfán crudo obtenido se secó y luego se recrystalizó en etanol. El producto recrystalizado y seco es un sólido blanco cristalino de punto de fusión $125 - 126^{\circ} C$, soluble en casi todos los solventes orgánicos.

Análisis para $C_8H_{16}N_2O_2S$:

	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado</u>
S	15,31%	15,68%

El espectro ^1H - N.M.R. del sólido disuelto en CCl_4 presenta dos multipletes simétricos centrados a 3,20 y 3,55 ppm.

IR(KBr) : 2960 (st), 2850 (st), 1435 (st), 1460 (m), 1435 (st), 1350 (m), 1285 (m), 1250 (v.st), 1204 (m), 1100 (v.st), 1055 (s), 950 (st), 922 (v.st), 840 (st), 675 (st), 473 (m) cm^{-1} .

4.2.2.- Sales de cobre (II):

Las sales de cobre (II) que se utilizaron fueron:

- i) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. de la firma Merck.
- ii) CuCl_2 anhidro obtenido a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante calentamiento a vacío en un baño a 100°C durante varias horas.
- iii) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue sintetizado a partir de CuO y HClO_4 en solución acuosa. La cantidad de agua del producto no es constante por lo que para su uso se hicieron periódicamente análisis de su contenido en cobre.
- iiii) $\text{Cu}(\text{dioxano})_4 (\text{ClO}_4)_2$. Fue obtenido por la reacción descrita en literatura (30), entre perclorato de cobre (II) hexahidratado, dioxano y el

trietilester del ácido ortofórmico como agente deshidratante usando etanol como solvente. El producto se caracterizó y se determinó su pureza por comparación de su espectro IR, con los reportados en la literatura (30).

IR(nuyol, cm^{-1}) : 3300 (b,w); 1650 (b,w); 1240 (m); 1000 - 1200 (b,st); 970 (w); 910 (m); 880 (st); 815 (w); 615 (m).

4.2.3.- Alcoholes:

Metanol, etanol y alcohol isopropílico de la firma Merck y Riedel de Haenag, fueron secados por medio de tamices moleculares de 3 Å usando el método estático.

4.2.4.- Morfolina:

La morfolina Merck para síntesis fue purificada por reflujo con KOH y destilación.

4.2.5.- Solventes:

Tetracloruro de carbono de la firma Riedel - De Haenag fue secado con tamices moleculares de 4 Å, usando el método estático.

Eter dietílico de la firma Merck fue secado mediante reflujo (3 días) sobre sodio metálico en presencia de

benzofenona como indicador (28) y posterior destilación en el momento de ser usado.

Eter de petróleo de la firma Merck, se secó y reflujo con cloruro de calcio, hidróxido de sodio e hilos de sodio metálico y una posterior destilación.

Acetonitrilo Merck, para síntesis usado sin purificación adicional.

4.3.- REACCIONES DEL DIMORFOLINO SULFAN:

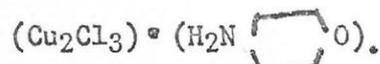
4.3.1.- Reacción de dimorfolino-sulfán con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol:

Esta reacción se realizó varias veces variando la dilución de los reactantes pero conservando siempre una proporción estequiométrica entre dimorfolino-sulfán y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 1 : 2. A continuación se describe el procedimiento general de la reacción y luego se dan las cantidades específicas de reactantes y de solventes utilizadas para cada reacción. Todas las reacciones se efectuaron en atmósfera de nitrógeno y con agitación magnética.

Una solución etanólica de dimorfolino-sulfán se agregó lentamente sobre una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, también en etanol, contenida en un frasco Shlenk (31). Inmediatamente se observó un cambio de coloración en la solución

de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que pasó del color verde a amarillo oscuro. Finalmente se obtiene un precipitado blanco cristalino y se observa desprendimiento de anhídrido sulfuroso. El SO_2 fue detectado por los métodos analíticos usuales (32). El sólido blanco así obtenido se filtró en una frita, se lavó con etanol y se eliminaron los restos de solventes a vacío.

Cuando se usaron 0,66 gramos ($3,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de sulfán y 1,15 gramos ($6,7 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en un volumen total de aproximadamente 120 ml de etanol se obtuvo un sólido blanco cristalino que fue identificado por análisis elemental y por espectroscopía infrarroja (Ver sección 3.4.7.) como el compuesto de Cu(I),



Análisis para el compuesto $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOCl}_3\text{Cu}_2$:

	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado</u>
Cu	39,44%	39,51%
Cl	32,87%	33,08%

El rendimiento en $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3) (\text{H}_2\text{N} \text{  O)$ fue de aproximadamente un 60%.

IR(KBr, cm^{-1}) : 3180(m), 3060(st), 2860(m), 1575(st), 1440(m), 1390(m), 1375(m), 1300(w), 1280(w), 1210(w), 1180(w), 1100(v st), 1038(m), 875(m), 865(m), 580(w),

433(w), 415(w).

Punto de fusión: a 100°C comienza cambio de coloración y a 110° funde con descomposición a un líquido café oscuro. En la literatura (18) se describen como temperatura de cambio de color y de fusión con descomposición 103°C y 110,5 - 112°C respectivamente.

El sólido blanco se observó que reaccionaba con el oxígeno del aire variando su coloración a café y luego a verde debido a la oxidación de Cu(I) a Cu(II), lo cual está de acuerdo con lo descrito en la literatura.

Cuando se realiza la reacción usando las cantidades de reactantes que se muestran en la tabla N° 9, y aproximadamente 100 ml de etanol se obtiene un sólido blanco cristalino identificado por análisis cuantitativo y espectroscopía infrarroja (ver sección 3.1.1) como una mezcla de $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3)(\text{H}_2\text{N} \text{  O)$ y $(\text{H}_2\text{N} \text{  O) \text{ Cl}$. Los resultados de los análisis realizados para la mezcla en las distintas reacciones, se muestran en la tabla N° 9.

T A B L A N° 9

Reacción	Gramos de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gramos de sulfán	%Cu mezcla	%Cl mezcla	%Impureza $(\text{H N} \text{)\text{Cl}$	%Cl Teórico Total en la mezcla
1	1,66	1,26	30,0	30,5	24,1	32,0
2	1,68	1,02	33,7	31,4	14,7	32,4
3	2,68	1,66	30,3	31,6	23,3	32,0
4	1,97	1,18	33,1	32,8	16,2	32,4

Los porcentajes de impurezas se calcularon suponiendo que toda la cantidad de cobre encontrado en la mezcla provenía del compuesto $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{N} \text{  })$. Conociendo el porcentaje de los componentes en la mezcla se puede calcular el porcentaje de cloruro total en la mezcla que debería obtenerse y compararlo con el porcentaje de cloruro total encontrado. La comparación de estos experimentos con el realizado a mayor dilución demuestran la existencia y coprecipitación del clorhidrato de morfolina en el producto de reacción.

Al agregar agua a la mezcla y filtrar rápidamente se detectó por espectroscopía ^1H -RMN clorhidrato de morfolina. Se observaron dos señales, multipletes simétricos, centrados a 0,8 y 1,4ppm respecto de la señal de H_2O . Con el

propósito de comparar los espectros IR de los compuestos $(\text{CuCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{N} \text{ )_2$ y $(\text{H}_2\text{N} \text{ )\text{Cl}$ con el espectro de $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{N} \text{ )$ se sintetizaron esos compuestos. Síntesis de $(\text{CuCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{N} \text{ )_2$:

A un balón de 100 mL que contiene morfolina se agregó una solución concentrada de HCl en H_2O . Esto se realizó con agitación y a 100°C . A la solución resultante se agregó el $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 50°C , obteniéndose una solución verde que se agitó durante varios días y después se dejó cristalizar. Así se obtuvieron grandes cristales verde oscuro.

Análisis del compuesto $(\text{CuCl}_4) (\text{H}_2\text{N} \text{ )_2$:

	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado</u>
Cu	16,21%	16,65%
IR(nuyol, cm^{-1}) : 2450(w), 1580 , 1340(m), 1300(m), 1210 (w), 1185(w), 1090(v st), 1035(st), 890(st), 865(st), 580(st), 433(m), 415(w).		

Síntesis de clorhidrato de morfolina:

Una cantidad calculada de morfolina se disolvió en éter dietílico y se hizo pasar una corriente de HCl. Luego se filtró el sólido blanco formado y se secó y se recristalizó en etanol.

IR(Kbr, cm^{-1}): 3500 - 2600 (st) ancha, 2440(m), 1560(st), 1425(st), 1380(w), 1350(w), 1300(st), 1295(st), 1225(m), 1190(m), 1100(v st), 1040(st), 895(v st), 865(v st), 590 (m), 435(st), 420(st).

4.3.2.- Reacción de dimorfolino-sulfán con $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en acetonitrilo:

La reacción se efectuó usando una proporción estequiométrica entre el sulfán y Cu(II) en una relación 1 : 2. Una solución de 1 gramo de dimorfolino-sulfán ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) en 50 ml de acetonitrilo se gotearon sobre una solución de 3,68 gramos (10^{-2} moles) de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en 50 ml de acetonitrilo con agitación constante. Se observó desprendimiento de anhídrido sulfuroso y la precipitación de un sólido blanco cristalino y de una pequeña cantidad de un sólido verde como impureza. La separación del sólido blanco se realizó filtrando en caliente, aprovechando la insolubilidad del compuesto verde en esas condiciones. Del filtrado recristalizó el compuesto puro que se filtró y los cristales se lavaron con una mezcla acetonitrilo-etanol y luego se secaron en vacío suave. El compuesto fue identificado como el complejo de Cu(I) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{ClO}_4)$.

Análisis para el compuesto $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{ClO}_4)_2$:

	Encontrado	Calculado
Cu	19,2%	19,4%

El espectro de resonancia magnética nuclear de protones en el filtrado presenta dos multipletes simétricos centrados a 1,85 y 1,25 ppm a la izquierda de la señal de acetonitrilo. El espectro de $^1\text{H}^-$ RMN de clorhidrato de morfolina muestra dos multipletes simétricos centrados a 1,9 y 1,3 ppm a la izquierda de la señal del acetonitrilo.

Determinación de la estequiometría de la reacción de dimorfolino sulfán con $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$.

Esto se realizó por titulación potenciométrica de una solución de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en acetonitrilo con dimorfolino sulfán. La medida se realizó con un Ph-metro usando un electrodo de platino para seguir el cambio de potencial debido al par $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ y un electrodo de calomelano como referencia. Se valoraron 20 ml de solución de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$, $0,77 \cdot 10^{-1}$ molar en acetonitrilo, con una solución de sulfán $0,96 \cdot 10^{-1}$ molar en acetonitrilo. Las soluciones fueron preparadas por pesada directa de la sustancia. El $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ fue estandarizado por análisis de cobre.

Los resultados obtenidos se muestran en el gráfico N° Del gráfico se calculó el volumen de dimorfolino sulfán en el punto de equivalencia (9,3 ml). Esto nos indica

una estequiometría 1,16 : 2 entre dimorfolino sulfán y Cu(II).

4.3.3.- Reacción de dimorfolino sulfán con $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en etanol.

La reacción fue realizada en las relaciones estequiométricas sulfán: Cu(II); 1 : 2, 2 : 3, 1 : 1. Los productos de reacción fueron los mismos en todos los casos.

Las cantidades de reactantes usados fueron los que se especifican en la tabla N° 10

T A B L A N° 10

Reacción	Gramos de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$	Gramos de sulfán	Estequiometría sulfán : Cu(II)	%Cu	%S
1	7,05	2,12	1 : 2	63,0	20,0
2	5,20	1,43	1 : 2	59,0	17,6
3	2,59	0,95	2 : 3	63,0	16,7
4	2,47	1,36	1 : 1	58,0	19,5

La cantidad calculada de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ en etanol se colocó en un frasco Shlenk con agitación magnética y se agregó gota a gota la solución etanólica de dimorfolino sulfán desde un embudo goteador. Se observó el oscurecimiento de la solución y la formación de un sólido negro que se separó por filtración. De la evaporación de parte del solvente del filtrado se obtuvo un compuesto blanco cristalino en forma de agujas.

Los resultados de los análisis de cobre y azufre del sólido negro se muestran en la tabla N° 10

4.3.4.- Reacción de dimorfolino sulfán con cloruro cúprico dihidratado en acetonitrilo.

Esta reacción se realizó en las razones molares de dimorfolino sulfán a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 1 : 2, 1 : 4 y 2 : 1. El procedimiento es análogo en todas las experiencias realizadas.

a) Relación estequiométrica 1 : 2

A una solución de 1,57 gramos ($9,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo (que contenía algo de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ insoluble, lo cual fue comprobado por análisis del sólido) se le agregó lentamente con agitación magnética y en atmósfera de nitrógeno una solución de 0,95 gramos ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles) de sulfán en acetonitrilo. Se observó un oscurecimiento de la solución resultante con desaparición del precipitado de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Finalmente precipitó un sólido verde, que se filtró, se lavó con acetonitrilo y se secó en vacío. Del filtrado se evaporó el solvente precipitando un compuesto café oscuro que se separó, lavó con etanol y se secó a vacío. El sólido verde obtenido es soluble en agua y presenta reacción positiva de Cu(II) , sulfato y cloruro. Los resultados de los análisis cuantitativos se muestran en la tabla N°

T A B L A N° 11

Reacción	Gramos de sulfán	Gramos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% Cu encontrado	% S encontrado	% S calculado
1	0,95	1,57	14,9	8,4	7,4
2	2,98	1,73	25,0	14,1	12,5

El porcentaje de azufre calculado se obtuvo asumiendo que la cantidad de cobre encontrado se debe a la presencia de sulfato de cobre, el cual estaría mezclado con clorhidrato de morfolina. El espectro IR del sólido verde presentó fundamentalmente una banda intensa a 1580 cm^{-1} , una banda ancha a $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ y una banda aguda a 620 cm^{-1} . El espectro IR del sólido café amarillento presentó la banda asignable a la vibración $\nu(\text{NH})$ con nitrógeno coordinado (34).

Además el espectro es idéntico al espectro del $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O}$

Análisis para $\text{C}_4\text{H}_9\text{NOCl}_2\text{Cu}$:

	Encontrado	Calculado
Cu	29,5%	28,68%
IR(nuyol, cm^{-1}): 3200 (st), 1320 (w), 1260 (m), 1200 (m), 1120 (st), 1100 (st), 1080 (st), 1050 (st), 890 (v st), 840 (w).		

b) Estequiometría 1 : 4

Las cantidades usadas fueron 4,13 gramos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 1,24 gramos de dimorfolino sulfán. De la reacción sólo se logró separar un sólido verde de composición diferente al obtenido en la reacción anterior. El sólido precipita en acetonitrilo. El espectro IR es idéntico al espectro del complejo $(\text{CuCl}_4)(\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O})_2$.

Análisis para el compuesto $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Cu}$:

	Encontrado	Calculado
Cu	17,8%	16,65%
Cl	37,5%	37,16%

c) Estequiometría 2 : 1

Para la reacción se usaron 0,5 gramos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 1,2 gramos de dimorfolino sulfán. De la reacción se obtuvo un sólido blando cristalino cuyo análisis cualitativo indica presencia de sulfato y nitrógeno. No contiene cloruro ni cobre. El espectro de resonancia magnética nuclear de protones del compuesto en D_2O , presenta dos multipletes simétricos centrados a 0,7 y 1,4 ppm a la derecha de la señal de HOD. El espectro IR de este compuesto presenta una banda aguda a 1600 cm^{-1} , una banda ancha a $1200 - 1000$ y una banda intensa a 615 cm^{-1} .

4.3.5.- Reacción de dimorfolino sulfán con $\text{Cu}(\text{Dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ en éter dietílico como solvente:

0,94 gramos de dimorfolino sulfán ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles) en 80 ml de éter dietílico se agregaron a una suspensión de 2,3 gramos ($6,5 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{Cu}(\text{Dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ en éter con agitación y atmósfera de nitrógeno. Se observó un leve cambio de coloración del complejo en suspensión. Se filtró el sólido y se lavó con éter dietílico y se secó en una bomba de vacío.

Análisis:

	Cu	S
Antes de la reacción	13,0	-
Después de la reacción	12,8	3,5
Teórico para $\text{Cu}(\text{Dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$	18,1	-

Antes de la reacción, la baja del porcentaje de cobre es debido a la hidratación del complejo. (El espectro IR presenta bandas a 3200 cm^{-1} ancha y a 1650 cm^{-1} también ancha, debidas a la vibración $\nu(\text{OH})$ as y $\nu(\text{HOH})$ respectivamente). El azufre encontrado en el complejo después de la reacción puede ser atribuido a la presencia de

$(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_5\text{H}_9\text{O})_2\text{SO}_4$ en el sólido. Si suponemos que el cobre encontrado es debido a la cantidad de complejo

$\text{Cu}(\text{Dioxano})_4(\text{ClO}_4)_2$ entonces tenemos un 29% de impureza.

Un 29% de $(\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_5\text{H}_9\text{O})_2\text{SO}_4$ nos debería dar un 3,4% de azufre.

4.3.6.- Reacción de dimorfolino sulfán con metanol en presencia de cloruro cúprico.

Esta reacción se realizó en la relación molar 1 : 1 : 1 de los reactantes en CCl_4 como solvente. A una suspensión de 4,46 gramos ($3,3 \cdot 10^{-2}$ moles) de CuCl_2 en tetracloruro de carbono se agregaron en ambiente de nitrógeno y con agitación magnética, 5,2 gramos de dimorfolino sulfán ($2,5 \cdot 10^{-2}$ moles) y 2 ml de metanol en CCl_4 . La mezcla se agitó por unos dos días a temperatura ambiente. Se filtró enseguida el sólido café amarillento obtenido y el filtrado se pasó a través de una columna de alúmina básica activada (actividad = 1). Luego se evaporó el solvente en un rotavapor y el residuo se destiló a presión reducida. Se obtuvo un líquido incoloro lacrimógeno de punto de ebullición 25°C a 0,2 mm de Hg de presión y con un índice de refracción de 1,486 a 26°C , con un rendimiento aproximado de un 27% del teórico (considerándolo como $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$).

Análisis para el compuesto $C_5H_{11}O_2NS$:

	Encontrado	Calculado
S	20,72%	21,48%
N	-	9,38%
C		40,24%
H		7,42%

IR(líquido entre placas, cm^{-1}) : 2960(st), 2850(st), 1445 (st), 1385 (w), 1355 (m), 1322 (w), 1290 (st), 1250 (v st), 1204 (m), 1150 (w), 1110 (v st), 1065 (st), 1020 (m), 990 (m), 950 (v st), 905 (m), 842 (m), 690 (st), 640 (v st), 590 (m), 455 (m), 400 (w).

El espectro de absorción del sólido café amarillento medido en etanol presenta una banda ancha asimétrica, cuyo máximo está en 850 nm.

4.3.7.- Reacción de dimorfolino sulfán con etanol en presencia de cloruro cúprico:

Esta reacción se efectuó utilizando diversas razones molares de los reactantes y a temperatura ambiente.

Sulfán : Etanol : $CuCl_2$ = 1 : 2 : 2 y 1 : 1 : 1

En ambos casos se obtuvieron los mismos productos. El procedimiento fue el siguiente:

Una suspensión de 5,8 gramos ($4,3 \cdot 10^{-2}$ moles) (estequiometría 1 : 2 : 2) ó 3,1 gramos ($2,3 \cdot 10^{-2}$ moles) (estequiometría 1 : 1 : 1) de $CuCl_2$ en CCl_4 se agitó

durante dos días en ambiente de nitrógeno con 5,5 gramos de dimorfolino sulfán ($2,6 \cdot 10^{-2}$ moles para estequiometría 1 : 2 : 2) ó 3,9 gramos ($1,9 \cdot 10^{-2}$ moles para estequiometría 1 : 1 : 1) y 3,5 y 3,0 ml de etanol. El sólido café amarillento formado se separó por filtración. El filtrado se hizo pasar por una columna de alúmina activada básica (actividad = 1) y luego se eliminó el solvente por evaporación. La solución concentrada se destiló a presión reducida obteniéndose un líquido incoloro, muy lacrimógeno, que destiló a 42°C y a 0,2 mm de Hg de presión y que tiene un índice de refracción de 1.481 a 20°C . El rendimiento fue de 20 - 25% considerandolo como $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$.

Análisis del líquido $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$:

	Encontrado	Calculado
S	19,72%	19,64%
N	8,42%	8,58%
C	42,23%	44,14%
H	7,50%	8,02%

IR(líquido entre placas, KBr, NaCl) : 2970 (st), 2850(st), 1445 (st), 1380 (w), 1355 (w), 1320 (v w), 1290 (m), 1255 (v st), 1194 (w), 1150 (w), 1110 (v st), 1065 (st), 1010 (st), 1020 (st), 925 (w), 875 (st), 844 (m), 690 (st), 640 (m), 590 (w), 460 (w), 400 (w).

El espectro IR del sólido separado presentó una banda debi

do a la vibración $\nu(\text{N-H})$ (20) a 3200 cm^{-1} .

Análisis del sólido:

	Encontrado	Calculado para $\text{C}_4\text{H}_9\text{NOCuCl}_2$
Cu	26,23%	28,68%
Cl	32,0 %	30,41%

Los análisis son consistentes con un 91,5% del complejo $\text{CuCl}_2 \text{HN} \langle \text{ring} \rangle \text{O}$ y 8,5 % de clorhidrato de morfolina.

El espectro de absorción en la zona infrarrojo cercano, tomado en etanol como solvente presenta una banda ancha asimétrica cuyo máximo aparece a 850 nm y un "hombro" centrado a 770 nm y está de acuerdo con lo descrito en literatura para el complejo $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN} \langle \text{ring} \rangle \text{O}$.

4.3.8.- Reacción de dimorfolino sulfán con isopropanol en presencia de CuCl_2 :

La relación molar de los reactantes usada fue 1 : 1 : 1 en CCl_4 como solvente y a temperatura ambiente. Se suspendieron 3 gramos de CuCl_2 ($2,2 \cdot 10^{-2}$ moles en CCl_4 y se hicieron reaccionar con 4,54 gramos ($2,2 \cdot 10^{-2}$ moles) de sulfán y 2 ml de isopropanol durante 3 días en ambiente de nitrógeno. Se separó el sólido café amarillento formado y el filtrado se hizo pasar a través de una columna de alúmina activada básica (actividad = 1). Se evaporó la mayor parte del solvente y el concentrado se destiló a presión reducida. El líquido incoloro así ob

tenido es un compuesto que destila a 45°C y una presión de 0,1 a 0,2 mm de Hg, con un índice de refracción de 1,474 a 25°C, con un rendimiento de un 40% aproximadamente considerándolo como $C_7H_{15}O_2SN$.

Análisis para el compuesto $C_7H_{15}O_2SN$:

	Encontrado	Calculado
S	17,37%	18,08%
N		7,9 %
C		47,43%
H		8,52%

(Líquido entre placas Kbr, NaCl) : 2970 (st), 2850 (st), 1450 (m), 1370 (m), 1360 (w), 1325 (w), 1290 (m), 1255 (v st), 1205 (v st), 1170 (w), 1110 (v st), 1065 (st), 1015 (m), 955 (st), 910 (st), 825 (st), 695 (st), 590 (w), 485 (w), 445 (w).

El espectro de absorción en el rango 650 a 1000 cm^{-1} del sólido café amarillento en etanol, presenta una banda ancha asimétrica con un máximo de absorción a 850 nm y un "hombro" a 750 nm. El espectro está de acuerdo con lo descrito en literatura para el complejo $CuCl_2 \cdot HN$  O.

4.4.- Hidrólisis ácida del dimorfolino sulfán en acetonitrilo:

4.4.1.- Producto de Hidrólisis:

Se colocó una cantidad determinada de dimorfolino sulfán en acetonitrilo y se le agregó una solución acuosa

concentrada de ácido perclórico. Se desprendieron gases que fueron identificados por los métodos analíticos convencionales (32) como anhídrido sulfuroso y sulfuro de hidrógeno. El espectro de resonancia magnética nuclear de protones de la solución presentó dos multipletes simétricos centrados a 1,85 y 1,25 ppm a la izquierda de la señal del grupo metilo del solvente.

4.4.2.- Titulación ácido base de dimorfolino sulfán en acetoni-
trilo:

Se disolvieron 0,532 gramos de dimorfolino sulfán en acetoni-
trilo y luego se agregaron 5 ml de una solución acuosa de ácido perclórico 2,34 normal. (Exceso de ácido). El ácido perclórico en exceso se tituló por retroceso con una solución de hidróxido de sodio 0,975 normal. El punto final de la titulación se obtuvo por medición del cambio de potencial al ir agregando el hidróxido. Para esto se usó un electrodo de vidrio como indicador y un electrodo de calomelano saturado como referencia. El volumen gastado de NaOH fue de 7,25 ml (ver curva en gráfico N° 9) para la primera inflexión y de 12,25 ml para la segunda inflexión.

4.5.- Reacción de C_2H_5O-S-N  O con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en acetonitrilo.

A 1,1 gramo de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ disueltos en acetonitrilo fueron agregados gota a gota 0,5 gramos de C_2H_5O-S-N  O disueltos en

acetonitrilo. De la reacción se desprendió un gas identificado por los métodos analíticos convencionales ⁽³²⁾ como anhídrido sulfuroso.

En solución se forma una pequeña cantidad de sólido verde insoluble. Se filtra el sólido y por evaporación de una parte del solvente del filtrado se obtienen cristales blancos que fueron identificados por IR como el complejo de Cu(I), $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)(\text{ClO}_4)$. Su espectro fue comparado con el espectro del compuesto $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)(\text{ClO}_4)$ preparado a partir del amino sulfán.

10 DE JUNIO 1977

BIBLIOTECA

51.-

B I B L I O G R A F I A

- 1 .- H. Nöth und G. Mikulaschek, Chem. Ber. 97 , 709 (1964)
- 2 .- H. Nöth und G. Mikulaschek, Z. anorg. allg. chem. 344,
316 (1966).
- 3 .- H. Nöth und G. Mikulaschek, Chem. Ber. 94 , 634 (1961).
- 4 .- G. González, Disertación, Stuttgart (1970).
- 5 .- E. Fluck, G. González, H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 406
161 (1974).
- 6 .- G. González, Res. Jorn. Soc. Chil. Quím. 7 VII 1 - 4 (1975)
- 7 .- G. González, E. Fluck y H. Binder, Res. XII Congreso Latino
americano de Química, Quito 1976.
- 8 .- G. González, F. Ibáñez y S. Copaja, Res. Jorn. Soc. Chil. Quím.
7 1 - 12 (1975).
- 9 .- C. Díaz, "Unidad de Investigación" Fac. Ciencias U.Chile.
- 10.- E. S. Blake, J.Am.Chem.Soc. 65 1267 (1943).
- 11.- L. Birkofer und H. Niedrig, Chem. Ber. 99 , 2070 (1966).
- 12.- Houben - Weyl "Methoden der. Organischen Chemie" Band IX
Stuttgart 1963.
- 13.- G. Dertel, H. Malz und H. Holtschmidt, Chem. Ber. 97 , 891
(1964).
- 14.- Cotton and Wilkinson "Advanced, Inorganic Chemistry" Inters. Publ.
1972.
- 15.- R.G. Pearson, J.of. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

52/.

- 16.- R. Rearson and J. Songstand, *J. of Am. Chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- 17.- W. E. Slinkard and D.W. Meek, *Inorg. Chem.* 8, 1811 (1969)
- 18.- W. Rueggeberg, G.N. Jarman and R. Warn, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1122 (1947).
- 19.- P. J. Stone, J. Gmeman Craig and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* 52, Pag. 52 (1958).
- 20.- R.A. Walton, *Inorganic Chem.* 5, 643 (1966).
- 21.- N.S. Bhacca, L.F. Johnson and J.N. Shoolery "NMR spectra catalog" Varian Associates Palo Alto, Calif. 1962.
- 22.- F.A. Bovey "NMR data tables for organic compounds", Bell Tel. Lab.
- 23.- J.W. Emsley, J. Feeney and L.H. Sutcliffe, "High Resolution nuclear Magnetic Resonance, spectroscopy", vol 1 (Oxford 1966).
- 24.- F. Seel, W. Sombler und R. Rudenz, *Liebig Ann. Chem.* 735, 1 - 5 (1970).
- 25.- C.N. Rao, R. Venkataraghavan and T.R. Kasturi, *Can. J. Chem.* 42 36 (1966).
- 26.- L. Almasi und A. Hantz, *Chem. Ber.* 99, 3288 (1960).
- 27.- K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy Practical" Nankodo, Camp. Lim. Japon 1962.
- 28.- W.L. Jolly "The Synthesis and characterization of Inorganic compounds", P. Hall, Inc. Canada 1970.
- 29.- G. Brauer, "Química Inorgánica Preparativa" Stuttgart 1960.

- 30.- N. M. Karayannis, C.M. Mikuiski, A.N. Speca, J.J. Cronin and
L.L. Pitlewsky, *Inorg. Chem.* 11 pag. 2330 (1972).
- 31.- S. Herzog and J. Dehnert, *Z. Chem.* 4 1(1964).
- 32.- A. I. Vogel, "Química Analítica cuantitativa," Buenos Aires (1960).
- 33.- K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination com-
pounds" John Wiley and sons, Inc. New York 1963
- 34.- I. S. Ahuja, *J. Inorg. nucl. Chem.* 29 (8) 299 - 5 (1967).
- 35.- P. Hemmerich and C. Sigwart, *Experientia* 19, - 488 (1963).
- 36.- G. Davies and D. J. Loose, *Inorg. Chem.*, Vol. 15 694 (1976).