

ESTUDIO CONFORMACIONAL Y VIBRACIONAL DEL S-METILTIOBUTANOATO, $\text{CH}_3\text{SC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Diego M. Gil, María Eugenia Tuttolomondo y Aída Ben Altabef

INQUINOA-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, T4000CAN, Tucumán, R. Argentina. . *E-mail: metuttolomondo@fbqf.unt.edu.ar*

Introducción: Como parte de nuestros estudios estructurales, conformacionales y vibracionales¹ de ésteres carboxílicos, en el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, la rotación pura y los espectros vibracionales del S-metiltiobutanoato $\text{CH}_3\text{SCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Se realizaron cálculos de optimización de geometría y de frecuencias vibracionales usando los métodos: MP2 y DFT (con los funcionales B3LYP y mPW1PW91) y con las bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) y 6-311++G(3df,3pd), en la aproximación de la molécula aislada. Todos los niveles de cálculo antes mencionados predicen la presencia de cuatro conformaciones, de las cuales dos de ellas se observan experimentalmente por medidas de espectros FTIR y Raman en estado líquido. Este estudio se completó con el análisis de la densidad electrónica de carga mediante la aplicación de la Teoría de Bader (Atoms in Molecules). Se analizaron los orbitales moleculares enlazantes, haciendo uso del programa NBO.

Metodología:

Espectros FTIR y Raman

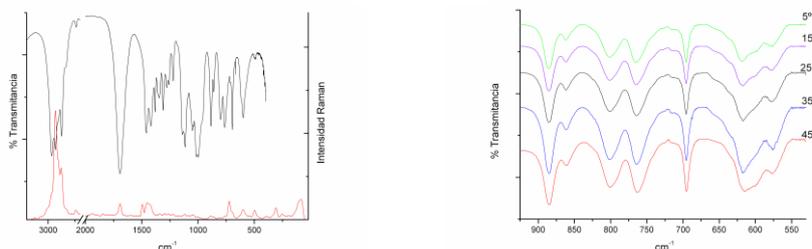
Los espectros FTIR fueron medidos entre 4000 y 400 cm^{-1} para el $\text{CH}_3\text{SCOSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en fase líquida con un equipo FTIR Perkin-Elmer GX1 y se usó un equipo Peltier con control de humedad en un rango de temperatura de 5° - 45° . Los espectros Raman polarizados a 0° y 90° del líquido fue medidos usando un equipo Perkin-Elmer 1760-X con un accesorio FT-Raman RFS 100/S (Figura 1).

Cálculos teóricos

La geometría se optimizó con los métodos: MP2 y B3LYP y las bases 6-31G*, 6-311G**, 6-311+G*, 6-311++G** y 6-311++G(3df,3pd). Se llevó a cabo el estudio de la barrera de torsión del enlace $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ con nivel MP2/6-311++G(d,p) y se ajustó a una función potencial de seis parámetros del tipo:
$$V(\vartheta) = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} V_{N,i} [1 - \cos(iN\vartheta)]$$

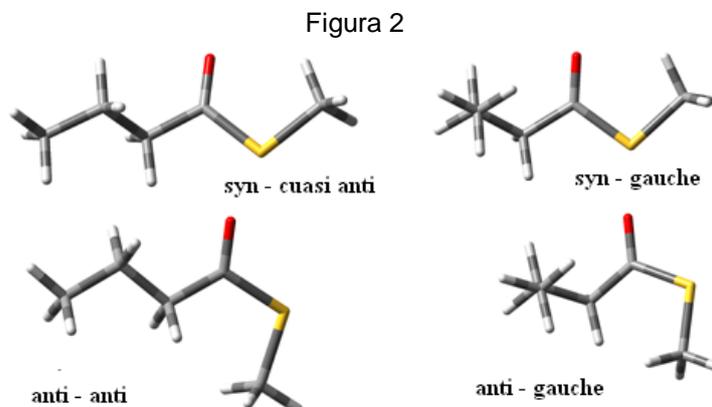
Este estudio se completó con el análisis de la densidad electrónica de carga mediante la aplicación de la Teoría de Bader (Atoms in Molecules) y el programa AIM2000. El sistema se analizó también haciendo uso del programa NBO 3.1² que pertenece al paquete del programa GAUSSIAN 03³

Figura 1



Resultados conformacionales

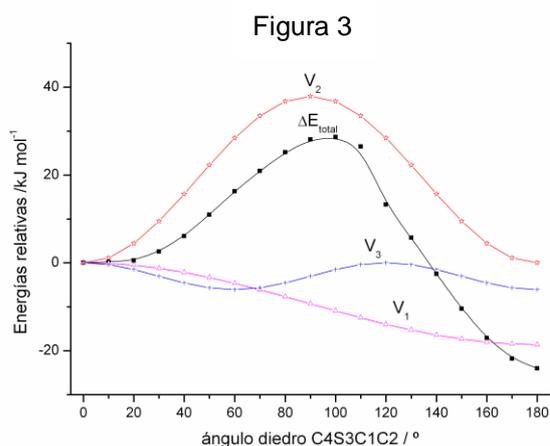
Los cálculos predicen cuatro conformaciones, dos de ellas en posición syn y dos en posición anti del grupo (S)CH₃ con respecto al grupo C=O (Figura 2), pero las conformaciones que se observan experimentalmente son sólo las syn. Una de ellas presenta simetría syn-cuasi anti ($\theta_{CCCC} = 176,4^\circ$) y la otra syn-gauche ($\theta_{CCCC} = -68,8^\circ$). Ésto está de acuerdo con la estructura reportada para el tioacetato de metilo (CH₃C(O)SCH₃)⁴ para el que sólo existe la conformación syn en estado gaseoso.



A fin de encontrar una explicación conformacional

se estudió la barrera de energía potencial a través del ajuste de la misma por la aproximación de Fourier.

Se presenta sólo el estudio de la barrera de torsión calculada con MP2/6-311++G(d,p) para el enlace S-C(sp²) (Figura 3). En esta torsión se observa la barrera entre los



conformeros syn y anti con un valor de 24 kJ mol⁻¹. Se puede ver que el valor de V₂ (37.9 kJmol⁻¹), parámetro relacionado con las interacciones hiperconjugativas, es el mayor, pero está estabilizando de igual manera ambas conformaciones. Mientras que V₁ (-18,6 kJmol⁻¹) y V₃ (-6,5 kJmol⁻¹), estabilizan al conformero syn. Estos parámetros están relacionados con las interacciones electrostáticas, que juegan un rol importante en la estabilización conformacional y están de

acuerdo con la variación del momento dipolar de las estructuras syn ($\mu = 1.15$ D) y anti ($\mu = 4,21$ D).

Resultados de NBO

En la siguiente Tabla se reportan las interacciones hiperconjugativas más importantes. Se observa que la interacción conjugativa $\pi \rightarrow \pi^*$ C(1)-S(3), presenta un mayor valor para las conformaciones syn donde se observa además un mayor efecto anomérico en las interacciones $nO \rightarrow \sigma^*$ C(1)-S(3) y $nS(3) \rightarrow \pi^*$ C(1)-O(2), las que estabilizan esta simetría.

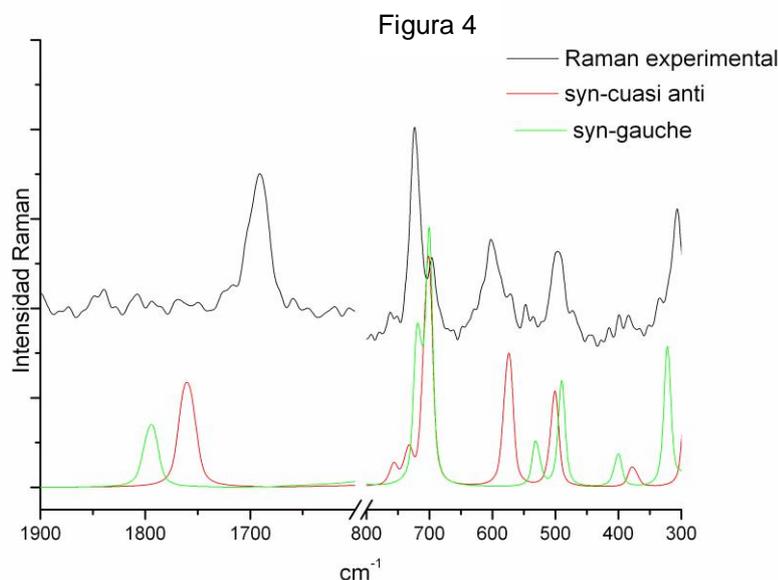
Interacciones hiperconjugativas más importantes (kJ mol^{-1}) calculadas por el método B3LYP/6-311++G**

	<i>syn-cuasi anti</i>	<i>anti-anti</i>	<i>syn -gauche</i>	<i>anti- gauche</i>
$nO(2) \rightarrow \sigma^* C(1)-S(3)$	7,11	6,14	6,93	6,10
$nO(2) \rightarrow \sigma^* C(1)-C(8)$	10,11	9,66	10,15	9,61
$nO(2) \rightarrow \pi^* C(1)-S(3)$	147,14	133,30	145,8	132,4
$nO(2) \rightarrow \pi^* C(1)-C(8)$	69,89	75,07	71,5	75,5
$nS(3) \rightarrow \sigma^* C(1)-O(2)$	22,32	-	22,5	-
$nS(3) \rightarrow \sigma^* C(1)-C(8)$	-	13,12	-	13,6
$nS(3) \rightarrow \pi^* C(1)-O(2)$	128,83	118,04	126,2	118,8

Resultados vibracionales

El $\text{CH}_3\text{SCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ presenta 45 modos de vibración todos activos en IR y Raman, La técnica de infrarrojo es una importante herramienta para diferenciar conformaciones y con la ayuda de los resultados de los cálculos teóricos se pudo identificar los dos confórmeros presentes en el estado líquido,

En la Figura 4 se observa la banda del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ para los confórmeros *syn-cuasi anti* y *syn-gauche*, así como las bandas para las deformaciones fuera del plano y en el plano del grupo $\text{C}=\text{O}$, las mismas presentan corrimientos de aproximadamente 43 y 10 cm^{-1} entre ambas conformaciones. Estos corrimientos se observan tanto teórica como experimentalmente.



Referencias

- 1- M. E. Defonsi Lestard, M. E. Tuttolomondo, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin and A. Ben Altabef, J. Chem. Phys. A, 131 (2009)214303.
- 2- E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. D. Reed, J. E. Carpenter, Weinhold, F.F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1996.
- 3- Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian Inc.
- 4- C. O. Della Védova, R. M. Romano and H. Oberhammer, J. Org. Chem., 69 (2004) 5395-5398.