

ESTUDIO VIBRACIONAL EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DEL 3,3,6,6-TETRAMETIL-1,2,4,5-TETRATIANO

Lis E. Fernández^a, Angelina del C. Coronel^b, Juan Zinczuk^c y Eduardo L. Varetti^d

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, 4000, Tucumán, Argentina. E-mail: lis_soler@yahoo.com.ar.

^b Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina.

^c Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, IQUIR-UNR, Suipacha 531, 2000, Rosario, Santa Fe, Argentina.

^d Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, Argentina.

Introducción

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación experimental y teórica sobre las propiedades vibracionales del 3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetratiano, $[(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2]_2$. Para ello, se ha sintetizado esta sustancia y se han obtenido e interpretado sus espectros de infrarrojo y Raman con la ayuda de los cálculos teóricos de frecuencias y modos normales de vibración.

Los datos vibracionales experimentales y las asignaciones asumidas para este compuesto fueron usados como base para la definición del campo de fuerza escalado (SQM). En este procedimiento las constantes de fuerza teóricas se multiplican por un número limitado de factores para reproducir lo mejor posible las frecuencias experimentales.

El campo de fuerza escalado permitió calcular la distribución de energía potencial con el propósito de entender en detalle la naturaleza física de las vibraciones moleculares.

Resultados y Conclusiones

Se realizó la síntesis del 3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetratiano a partir de acetona y una solución acuosa de polisulfuro de amonio, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [1].

Los espectros de infrarrojo de la sustancia en estudio fueron obtenidos por la técnica convencional de pastilla de la sustancia diluida con KBr, usando un espectrofotómetro FTIR Bruker Equinox 55. Los espectros Raman del sólido fueron obtenidos usando el accesorio Raman del instrumento FTIR Bruker IFS66, empleando un láser de Nd/YAG de 1064 nm como fuente de luz de excitación.

La estructura cristalina de este compuesto fue determinada usando la técnica de difracción de rayos X encontrándose que esta molécula adopta una conformación de bote torcido o twist en el cristal [2, 3]. Por otro lado, los estudios teóricos de la molécula aislada usando métodos semiempíricos [4], *ab initio* [3] y DFT [este trabajo] predicen pequeñas diferencias de energía entre los confórmeros silla y twist.

Se calcularon la geometría optimizada de la estructura molecular presente en el cristal y las propiedades vibracionales (frecuencias correspondientes a los modos normales de vibración, intensidades en infrarrojo y Raman y constantes de fuerza asociadas) usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) combinando la

funcional B3LYP con el conjunto de funciones bases 6-311G(d,p). Todos los cálculos fueron realizados usando el programa Gaussian 03 [5].

Los parámetros geométricos calculados para la molécula estudiada muestran una buena concordancia con los datos experimentales publicados [3].

La molécula $[(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2]_2$ posee simetría D_2 y los 60 modos normales de vibración, clasificados como 16 A_g + 14 B_{1g} + 15 B_{2g} + 15 B_{3g} , son todos activos en Raman y, salvo los modos de simetría A_g , son todos activos en infrarrojo.

Las asignaciones de las bandas observadas en los espectros vibracionales se realizaron por comparación con los espectros teóricos obtenidos para la estructura molecular presente en el cristal. Asimismo, la visualización de los vectores de desplazamiento atómicos correspondiente a cada modo normal de vibración sirvió para interpretar cualitativamente la naturaleza de las vibraciones moleculares. Este análisis permitió proponer una completa descripción de los modos normales de vibración para la molécula en estudio.

La distribución de energía potencial obtenida a partir del campo de fuerza escalado confirma las asignaciones propuestas y refleja la complejidad de algunos modos normales de vibración.

Referencias

- [1] B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, 1031-1050.
- [2] J. D. Korp and I. Bernal, *Tetrahedron Lett.*, 22, 1981, 4767-4770.
- [3] K. L. McCormack, P. R. Mallinson, B.C. Webster, D. S. Yufit, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92(10), 1996, 1709-1716.
- [4] O. G. Stradella, H. O. Villar, E. A. Castro, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 135, 1986, 7-14.
- [5] M. J. Frisch et al. Program Gaussian 03, Revision A.1; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U.S.A., 2003.