

# Síntesis y propiedades de especies inorgánicas conteniendo halógenos y calcógenos

**Carlos O. Della Védova**

CEQUINOR (UNLP – CONICET, CCT La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

**Lunes 16 de abril, 14:00 hs, aula de seminarios RFP, INQUIMAE, tercer piso**

## Resumen

La presentación se base en la preparación de nuevos compuestos covalentes pequeños junto al subsiguiente estudio de sus propiedades químicas, espectroscópicas, fisicoquímicas y atómicas. Los compuestos seleccionados bajo investigación pertenecen a las familias de los tioésteres  $\text{XC(O)SY}$ , N-sulfiniliminas  $\text{(R-N=S=O)}$ , tionitros  $\text{(R-S-N=O)}$ , tiolactonas, derivados de dicalcógenos  $\text{(RXYR' con X,Y = O,S)}$ , isocianatos  $\text{(R-NCO)}$  y relacionados. El estudio de la sistematización de las propiedades es otro de los objetivos perseguidos. Por ejemplo, tiempo atrás se reportó el primer estudio de Raman pre-resonante en compuestos del tipo  $\text{R-N=S=O}$ . Se puede concluir que la configuración de las especies que poseen el grupo  $\text{R-N=S=O}$  es siempre *syn* incluyendo casos de N-sulfinilaminas disustituídas con grupos voluminosos en las posiciones orto.

La familia de los tioésteres resulta también muy rica en información. Para compuestos de la familia  $\text{XC(O)SY}$  las especies presentan transferibilidad conformacional *syn*, resultado significativo vinculado con las propiedades de la coenzima A. Sólo aparece una segunda conformación *anti* en equilibrio con la *syn* prioritaria en los casos en que X sea F u otro grupo muy electronegativo. Entre los varios efectos que tienden a estabilizar una conformación por sobre las otras el efecto anomérico generalizado a parece como la causa que origina la transferibilidad conformacional y la existencia de equilibrio conformacional. Mediante el empleo de la técnica de aislación de matrices a bajas temperaturas se encontraron cinco canales distintivos de foto evolución para los tioésteres. i) Rotamerización conformacional (un 50% de concentración es alcanzada para cada conformero después que la matriz haya sido convenientemente irradiada con luz UV). Mediante este método se puede encontrar las relaciones conformacionales de la fase gaseosa. ii) Extrucción de OCS junto al aislamiento de la correspondiente especie XY. iii) Isomerización de enlace. La recombinación de la especie XY con el OCS puede dar origen al isómero de enlace  $\text{YC(O)SX}$ . iv) Extrucción de CO dando la molécula triatómica  $\text{XS Y}$ . Utilizando este método varias especies triatómicas nuevas como  $\text{BrSF}$  y  $\text{BrSCI}$  fueron encontradas. v) En el caso que  $\text{X = CH}_3$  la cetena correspondiente  $\text{CH}_2\text{C=C=O}$  puede ser aislada.

Analizando las propiedades conformacionales de  $\text{CF}_3\text{C(O)SOC(O)CF}_3$ , un éster sulfénico dicarbonílico simétrico, se encuentra que la explicación usualmente aceptada sobre la capacidad de los tioésteres, como la coenzima A, para transportar grupos acilo es inexacta. La causa encontrada se basa en la pérdida de resonancia electrónica cuando se pasa de las estructuras planas de las especies a los correspondientes estados de transición.

Los disulfuros han sido además parte de nuestro interés temático. También están vinculados con compuestos biológicos relevantes. Se han observado cambios conformacionales notables cuando el ion molecular es formado. La implicancia biológica de este resultado indica que el grupo que posee al enlace S-S cambiaría su conformación *gauche* en un entorno cargado. Otros ejemplos serán también discutidos, incluyendo las aplicaciones de las técnicas de estudio para la determinación

de casos de interés general.

Compuestos que incorporan selenio al esqueleto calcogenocarbonílico también han sido preparados. El ácido selenoacético ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ ) fue sintetizado en conjunto con la especie perdeuterada  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{SeD}$  y perfluorada  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ . Otros compuestos nuevos relacionados también han sido sintetizados.

Asimismo se han realizado estudios de estas familias ya mencionadas utilizando espectroscopias atómicas en un amplio rango de energías (10-1000 eV) aprovechando las facilidades del LNLS, el sincrotrón de Campinas, Brasil.