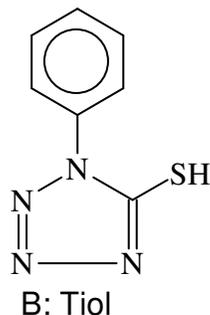
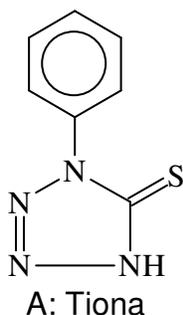


Heterociclos Inorgánicos: Tiotetrazoles

Problemae

- ◆ Proponga cuál de los dos tautómeros posibles (A: tiona y B: tiol) de la feniltiotetrazolina es el predominante.



Material

Matraz bola de 25 mL (junta 14/35)
Refrigerante (junta 14/35)
Pipeta graduada de 1 mL
Matraz Kitasato
Soporte Universal
Espátula
Papel filtro
Parrilla de agitación magnética
Canastilla de calentamiento
Por grupo: Rotavapor*

2 Vasos de precipitados (50 mL)
Mangueras (2)
Embudo de separación (60 mL)
Embudo Hirsch
Pinzas de tres dedos
Vidrio de reloj
Papel pH
Barra de agitación magnética
Reóstato
Vacío para filtrar*

Reactivos

Azida de sodio
Fenilisotiocianato
Ácido Clorhídrico conc.
Disolución de NaOH 0.5 M

Agua destilada
Eter Etílico
Hielo

Desarrollo Experimental:

Experimento 1: $(C_6H_5)CHN_4S$

En un matraz bola de 25 mL se coloca una mezcla de fenilisotiocianato (2.5 mmol, 0.3 mL), azida de sodio (3.7 mmol, 0.24g) y agua (~15 mL) (en la campana). Se calienta a reflujo por un periodo de aproximadamente 1 hora. La mezcla se enfría y se filtra sólo si hay materia insoluble presente. La disolución acuosa se extrae con éter tres veces para eliminar el isotiocianato que no haya reaccionado. La parte acuosa se enfría y acidifica con ácido clorhídrico conc. hasta pH = 3-2. El precipitado así obtenido se filtra al vacío y se lava con abundante agua. Seque en la estufa a 100 °C, pese para obtener el rendimiento y determine el punto de fusión. Debe obtener los espectros de Infrarrojo y Raman.

Tiempo aproximado: 2 hr.

Experimento 2: $\text{Na}^+[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_4\text{S}]^-$

En un vaso de precipitados coloque una parte del feniltiotetrazol obtenido, pese la muestra y calcule las mmoles de que va a partir. Adiciones lentamente hidróxido de sodio 0.5 M hasta pH = 8-9. El producto se obtiene al evaporara agua y enfriando en un baño de hielo (sino precipita el producto tendrá que evaporar más agua). El producto se colecta por filtración y se seca en la estufa para obtener el espectro de infrarrojo.

Tiempo aproximado: 45 min.

Cuestionario

1. Usted ha obtenido el feniltiotetrazol a través de 2 reacciones sucesivas. Plantee las reacciones efectuadas (experimento 1).
2. ¿Qué diferencias observa en la estructura de las dos formas A y B?

A: tiona	B: tiol

3. Plantee la reacción efectuada en el experimento 2.
4. Analice los espectros vibracionales del feniltiotetrazol (1) y la sal de Na del mismo (2) con ayuda de la información anexa. Marque todas las posibles bandas en su espectro, analice de acuerdo a la información anexa y posteriormente organice sus datos en el siguiente cuadro.

	Compuesto 1 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH SN}_4$	Compuesto 2 $\text{Na}^+[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_4\text{S}]^-$
Espectro IR		
Espectro Raman		

5. Con base en los resultados obtenidos por espectroscopia IR y Raman para los compuestos 1 y 2, proponga el tautómero preferente para el feniltiotetrazol obtenido. Explique ampliamente la respuesta anterior.
6. Dibuje las formas resonantes para el anión $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_4\text{S}]^-$.
7. Este compuesto puede presentar el fenómeno de tautomerismo prototrópico ¿Puede explicar que entiende por tautomerismo prototrópico (tropos: movimiento) ahora?
8. Proponga usted otro método espectroscópico que le permitirían discernir entre los dos tautómeros posibles de este heterociclo y explique brevemente.
9. ¿Qué es un heterociclo inorgánico? De otro dos posibles ejemplos.

Bibliografía

- ♦ E. Lieber, y J. Ramachandran, *Can J. Chem.*, 37 (1959) 101.
- ♦ O. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, I. Silaghi-Dimitrescu, *Heteroatom Chem.*, 8 (1997) 351.
- ♦ B. Pergolese, A. Bogotto, *J. Molecular Struc.*, 655 (2003) 479.

- ◆ I. Haiduc y D. B. Sowerby, “**The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles**” V. I p. 1-4 y V. II p. 423-434, Academic Press, Londres (1987).
- ◆ J. Derek Woollins “**Inorganic Experiments**” p 142, VCH press, NY (1994).
- ◆ **IR:** William L. Jolly “**The synthesis and characterization of Inorganic Compounds**” Cap. III, p 288, Waveland press, Inc., NY (1991).
- ◆ Hojas de seguridad HSM (MSDS): Se recomienda buscar el número de producto (sigma-aldrich) o el CAS para facilitar la búsqueda en páginas web como <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> que proporciona hojas de seguridad en español de sus productos. Una vez encontrado el reactivo debe ir a la página de este pulsando el número aldrich del mismo y en esta página en el costado derecho podrá encontrar la MSDS que busca. Para realizar búsquedas en otras páginas es recomendable buscar primero el número CAS y con este la MSDS para facilitar su búsqueda. Algunas páginas que puede consultar son: <http://www.gfschemicals.com/> (ir a Search); <http://www.mallbaker.com/Default.asp> (seleccionar México e ir a msds en Quick links); <http://www2.hazard.com/msds/index.php>; <http://www.msds.com/>; <http://www.chemexper.com/> (buscar compuesto y después msds); <http://www.msdsonline.com/> (ir a msds search arriba a la derecha).

Trabajo Previo

- Busque la Hoja de Seguridad del Material (HSM, en inglés MSDS) de reactivos, disolventes y productos (o la información equivalente). Escriba y Estudie cada uno de los apartados para: los peligros, primeros auxilios, acciones por incendios, liberación accidental, manipulación y almacenamiento, protección personal, información toxicológica, información ecológicas, y consideraciones relativas a la eliminación de cada una de las sustancias.
- Investigue el punto de fusión del tiotetrazol que va a obtener.
- Antecedentes: Heterociclos Inorgánicos; definiciones, generalidades y ejemplos.

INFORMACION ANEXA

*Exploración parcial de los espectros vibracionales de sistemas tetrazólicos^{*1}:*

- No olvide la importancia de la **comparación** de los espectros ya que los cambios producidos le facilitaran la observación, asignación y análisis de las zonas propuestas para que pueda discernir entre los dos tautómeros posibles. ¡Si una banda es activa tanto en IR como en Raman debe aparecer en ambos espectros!
- En el infrarrojo, la vibración $\nu_{C=S}$ ha sido asignada en un intervalo tan amplio como $510-1550\text{ cm}^{-1}$. Rao y Venkataraghavan^{*2} advirtieron que en compuestos que contienen los grupos tioamino ($-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$) y/o tioureídos ($\text{N}_2\text{C}=\text{S}$), la vibración de elongación $\text{C}=\text{S}$ aparece mezclada con las vibraciones $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ y $\text{N}-\text{H}$, por lo que no es posible localizar una banda particular para la vibración $\nu_{C=S}$ pura, sino que se observan varias bandas con contribuciones de $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ y $\text{N}-\text{H}$. ^{*3, *5}.
- La vibración ν_{S-H} es activa tanto en Raman como en IR y aparece en la región de $2500-2600\text{ cm}^{-1}$, en IR como una banda débil y en Raman como una banda muy intensa.^{*2, *3}.
- Las vibraciones $\text{N}-\text{H}$ de elongación ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$) y deformación ($\delta_{\text{N}-\text{H}}$) en el IR aparecen alrededor de los 3200 cm^{-1} como señales de intensidades media ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$) y para ($\delta_{\text{N}-\text{H}}$) entre $1650-1520\text{ cm}^{-1}$ y $850-700\text{ cm}^{-1}$ como señales de intensidades media a fuertes, respectivamente^{*5}. Sin embargo, algunas vibraciones debidas al grupo fenilo aparecen por la vecindad de las vibraciones $\text{N}-\text{H}$. Estas son: Las vibraciones $\nu_{\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}}$ que aparecen de 3080 a 3030 cm^{-1} y un par de señales debidas a las vibraciones del grupo fenilo que aparece de $1625-1575$ y $1525-1475\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}}$ generalmente de intensidad media) y de $1250-950$ y $90-650$ para $\delta_{\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}}$. ^{*4, *5}
Compare los espectros 1 y 2 para no confundir las señales debidas a $\text{N}-\text{H}$ con las de grupo fenilo.

^{*1a} B. Pergolese, A. Bogotto, *J. Molecular Struct.*, 655 (2003) 479.

^{*2} C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 541.

^{*3} N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3^a Ed. Academic Press, San Diego (1990).

^{*4} Pretsch, Seibl, Clerc y Simon, **Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound**, 2^a Ed. Springer, N Y (1983).

^{*5} G. Socrates, **Infrared and Raman Characteristic Groups Frequencies**, 3^o Ed., John Wiley & Sons, NY 2001