

Análisis conformacional de sulfuros orgánicos que contienen el grupo difenilfosfinoilo mediante sus propiedades atómicas integradas.

Julio Cárdenas

Universidad La Salle México

Gabriel Cuevas

Escuela de Ciencias Químicas, Instituto de Química, UNAM.

<http://www.chemistry.mcmaster.ca/faculty/bader/aim/>

<http://www.iquimica.unam.mx/gcuevas.html>

RESUMEN

En 1982, el Dr. Eusebio Juaristi y colaboradores descubrieron que el 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano presenta una fuerte preferencia por la conformación axial. Sin embargo, aún existe controversia sobre cuál es el origen de dicha preferencia conformacional. Se han realizado estudios teóricos y experimentales que apoyan la existencia de una interacción electrostática del tipo C-H--O-P como el origen de este comportamiento. Con el fin de contribuir al desarrollo de un modelo general que explique el origen de la preferencia conformacional del 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano se presenta este trabajo.

Se realizó el estudio de las propiedades atómicas en el marco de la Teoría de Átomos en Moléculas de los conformeros relevantes del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano y el dimetilfosfinoil(metansulfanil) metano, el cual permite conocer la evolución energética de los núcleos con los cambios conformacionales

Los resultados aquí presentados permiten concluir que la conformación observada experimentalmente es resultado de una competencia entre la estabilización del sustituyente y de la cadena / anillo

Palabras Clave: Cálculos Ab initio, heterociclos, análisis conformacional, Propiedades atómicas • interacciones electrostáticas.

ABSTRACT

In 1982 Juaristi and co-workers reported the pre-dominance of the axial conformation of 2-diphenylphosphinoyl-1,3-dithiane. Although, there is still controversy about the origin of this preference. Some studies have demostared that electrostatic interactions of type C-H--O-P are the origin.

In order to contribute in the development of a general model that explains the conformational behavior of 2-diphenylphosphinoyl-1,3-dithiane, this study was performed.

The atomic properties were evaluated within the frame of the Topological Theory of Atoms in Molecules, this study allows to observe how the energy of every nuclei evolves with conformational changes.

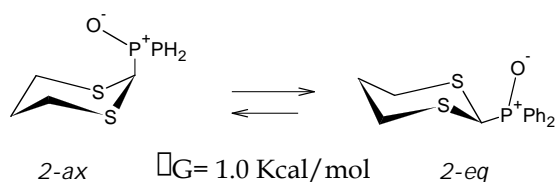
We found that the observed conformation is result of a competitive stabilization of chain/ring versus substituents

Keywords: Ab initio calculations, heterocycles, conformation analysis, Atomic properties, electrostatic interactions

EFEECTO ANOMÉRICO S-C-P

En 1982 el Dr. Eusebio Juaristi y colaboradores¹ descubrieron que el 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano (**2-ax**) presenta una alta preferencia por la conformación axial. La diferencia en los desplazamientos químicos de los protones axiales (3.7 ppm) y ecuatoriales (2.8 ppm) de las posiciones 4,6 es muy alta (1.2 ppm). Juaristi sugirió que dichas observaciones podrían ser debido a un efecto desprotector del grupo fosfinoilo sobre los protones syn-diaxiales de las posiciones C(4,6), al preferir dicho grupo la conformación axial.

Figura 1. Preferencia conformacional del 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano



La resolución de la estructura cristalina de dicho compuesto por difracción de rayos X fue una prueba irrefutable de que el razonamiento utilizado por el Dr. Juaristi es el correcto. Una vez resuelta la controversia sobre la preferencia conformacional del 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano, el principal problema consistía en la explicación de este comportamiento anómalo. Se había afirmado con anterioridad que no era posible la existencia del efecto anomérico en elementos del segundo periodo de la tabla periódica (*Schleyer et al*)² debido a la baja capacidad donadora σ del azufre. Sin embargo, el efecto anomérico en este segmento existe y es, además, uno de los más fuertes reportados hasta ahora (2.64Kcal/mol).³⁻⁴ El efecto anomérico en el segmento S-C-P(O) ha sido explicado por una interacción $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-P}$, que implica la deslocalización del par de electrones no compartidos del heteroátomo endocíclico hacia el enlace polar antiperiplanar adyacente.⁴ De acuerdo con este modelo, debería existir una elongación del enlace C-P, y un acortamiento del enlace C-S, con respecto al conformero ecuatorial. Sin embargo, la determinación de los datos estructurales del 4,6-dimetil-2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano, modelo anancomérico de (**2-ax**), y la posterior comparación entre estos dos sistemas, arrojó resultados contrarios a los esperados.⁵ Por lo que este modelo no es adecuado para explicar el origen del efecto anomérico en este sistema en particular.

Tal y como lo corroboran los datos obtenidos por Rayos X, átomo de oxígeno el grupo difenilfosfinoil en (**2-ax**) se ubica cerca de los átomos de hidrógeno de los metilenos en posición C(4,6). Por lo que podría existir una fuerte interacción electrostática que establece a **2-ax**. Mikolajczyk y colaboradores obtuvieron pruebas experimentales a favor de este argumento,⁶ al observar que la preferencia por el conformero **2-ax** disminuye considerablemente en ácido trifluoroacético. Este solvente podría ser capaz de transferir un protón al oxígeno del grupo fosfinoilo, con lo que se cancelaría cualquier interacción electrostática atractiva entre éste y los protones syn-axiales en posición C(4,6) de **2-ax**. Por otro lado, el 2-difenilfosfinoil-1,3,5-tritiano presenta aún mayor preferencia⁷ por el conformero axial respecto a **2**, hecho que es debido al incremento de la acidez de los protones syn-axiales en C(4,6) al sustituirse un metileno del 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano por un átomo de azufre, lo que favorece la existencia de interacciones electrostáticas atractivas mayores. Se han realizado diversos estudios teóricos⁸ y experimentales⁹ en derivados de **2-ax** donde no es posible la donación de electrones σ del azufre, por lo que el efecto anomérico pretende ser explicado por medio de interacciones electrostáticas como las anteriormente descritas. Tal es el caso del difenilfosfinoil(metansulfanil)metano¹⁰.

El objetivo del presente es dar evidencia de la aplicación general del modelo de interacciones electrostáticas del tipo C-H --- O-P como el origen del efecto anomérico en el 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano y proponer una aproximación sistemática al estudio del efecto anomérico y el análisis conformacional en sulfuros orgánicos que contengan el grupo difenilfosfinoilo mediante el empleo de la teoría de átomos en moléculas.¹¹

Para esto, se realizó la optimización geométrica a nivel B3LYP/6-31G(d,p) de los conformeros relevantes del 1-difenilfosfinoil-3-tiometilpropano y sus correspondientes sulfóxido y sulfona, estudiando también la topología de su densidad electrónica en el marco de la teoría de átomos en moléculas con la finalidad de caracterizar los enlaces presentes en dichas moléculas. Además de lo anterior, se emprendió el cálculo y análisis de la energía, la población electrónica, el dipolo y la carga de todos los átomos de los conformeros relevantes del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano y el dimetilfosfinoil(metansulfanil)-metano. Las contribuciones atómicas (ρ) a las propiedades moleculares se calcularon mediante integración de la densidad de dicha propiedad en el volumen del contenedor atómico empleando la teoría de átomos en moléculas.

TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

La teoría de átomos en moléculas (AIM por sus siglas en inglés), desarrollada por Richard F.W. Bader,¹² proporciona una descripción rigurosa del enlace y del átomo, basados por primera vez en la mecánica cuántica, por lo que es posible derivar conceptos útiles en química experimental tales como aromaticidad, grupos funcionales, deslocalización, etc., a partir de la mecánica cuántica, mediante el estudio topológico¹² de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del sistema en estudio.

Debido a que los núcleos tienen la propiedad fundamental de ser atractores en el campo vectorial del gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\mathbf{r})$, el espacio dominado por éstos está separado en una sección del espacio real que se denomina contenedor atómico. Estas regiones dividen a la molécula en el concepto clásico de átomos. Un átomo está definido como la unión de un atractor y su contenedor atómico asociado. La estructura de una molécula es definida sin ambigüedad determinando los puntos críticos a lo largo de la densidad electrónica, los cuales corresponden a puntos donde el gradiente de la densidad electrónica es igual a cero ($\nabla\rho = 0$). $\nabla\rho$ es un vector en la dirección de incremento de $\rho(\mathbf{r})$. Una curvatura negativa en dichos puntos indica que la densidad es un máximo, y si es positiva es un mínimo. Asociadas a dicho PC existen una serie de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que inician en el infinito y terminan en el PC; éstas determinan una superficie interatómica que separa a los contenedores de átomos vecinos.¹³

Si un par de núcleos comparten $\rho(\mathbf{r})$ (enlazados en términos clásicos), existen además un par de trayectorias únicas que se inician en dicho punto crítico y terminan en los átomos vecinos, a través de una trayectoria que es máxima en $\rho(\mathbf{r})$, dicho punto crítico se denomina punto crítico de enlace (PCE). Para una geometría en equilibrio existen una serie de líneas donde $\rho(\mathbf{r})$ es máximo, que se denominan trayectorias de enlace, debido a que si se trazan las uniones de los núcleos asociadas a dichas trayectorias de enlace (gráfica molecular) se reproducen los enlaces químicos que son asignados bajo consideraciones clásicas. La densidad en el PCE es directamente proporcional con la fuerza del enlace. Un PCE es un punto de silla en la densidad electrónica, ya que es un máximo en la dirección de la superficie que divide a los contenedores atómicos (Línea de superficie interatómica), y un mínimo en la dirección de los núcleos. Las líneas que se originan y terminan en los núcleos se conocen como líneas de interacción atómica (LIA) o trayectorias de enlace. Con lo anterior un enlace se define como: "Dos átomos están enlazados cuando comparten una SIA, exista un PCE y una LIA entre ellos".

INTEGRACIÓN ATÓMICA

Cada átomo en AIM está delimitado por una superficie que cumple la condición de cero flujo siguiente: $\nabla \cdot (\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})) = 0$ en $\mathbf{r} = \mathbf{S}$. Una propiedad atómica $A(\Omega)$ está definida como una integral de volumen en la región del espacio dominada por el contenedor atómico de ese núcleo:

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de la propiedad a estudiar, como la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ y la densidad del momento dipolar $\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$. La población electrónica $N(\Omega)$ se relaciona con el momento monopolar de la siguiente manera: $N(\Omega) = -Q_{00}(\Omega)$. El volumen atómico se define como $v(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r}$ y la energía atómica como $E(\Omega) = (1 + \lambda) \int_{\Omega} K(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Donde $K(\mathbf{r})$ es la densidad de la energía cinética y λ es el virial $\langle V \rangle / \langle T \rangle$ de la función de onda. El error de integración $L(\Omega)$ mide la diferencia entre la densidad de la energía cinética $K(\mathbf{r})$ y $G(\mathbf{r})$; $L(\Omega) = K(\Omega) - G(\Omega)$. Para obtener valores confiables de integración $L(\Omega)$ tener un valor máximo de 4×10^{-4} ua.

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene el siguiente objetivo general:

El estudio de interacciones electrostáticas del tipo C-H ... O-P presentes en el 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano, sus análogos cíclicos y de cadena abierta con la finalidad de explicar el origen de la preferencia conformacional de dichos sistemas. Para lo cual se establecieron los siguientes objetivos particulares, de acuerdo a la metodología empleada:

Teoría de Funcionales de la densidad electrónica

- Determinación de los parámetros geométricos y energía de los conformeros relevantes del dimetilfosfinoil-3-tiometilpropano a nivel de teoría Becke3LYP/6-31G(d,p).
- Obtención de la función de onda de todos los conformeros anteriores

Teoría de Átomos en Moléculas

- Realizar el estudio topológico de la densidad electrónica de los conformeros relevantes del dimetilfosfinoil-3-tiometilpropano, 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano y el dimetilfosfinoil(metansulfanil)-metano obteniendo las propiedades de todos los puntos críticos de dichos sistemas.

Verificar si es posible establecer un modelo que explique la barrera rotacional del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano y el dimetilfosfinoil(metansulfanil)-metano a partir de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace, la energía $E(\Omega)$, la población electrónica $N(\Omega)$, el dipolo y la carga $Q(\Omega)$ atómica.

MÉTODOS COMPUTACIONALES

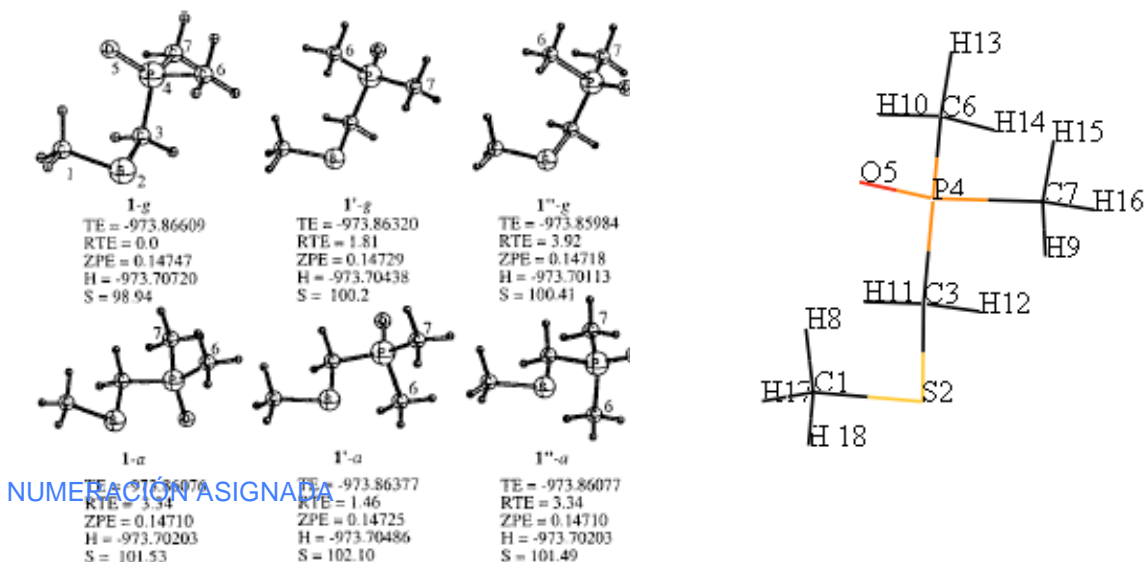
Se realizó la optimización completa, el cálculo de frecuencias y el análisis termoquímico de todos los compuestos de interés a nivel B3LYP/6-31G(d,p) en el programa¹⁴ *Gaussian 94*, Versión DEC-AXF-OSF/1-G94, de donde se obtuvo la función de onda que es requerida por el paquete AIMPAC¹⁵ para obtener las propiedades atómicas integradas: Energía $E(\square)$, Población electrónica $N(\square)$, Carga $Q(\square)$ y Error de integración $L(\square)$, así como las propiedades de los puntos críticos de la densidad electrónica: densidad (\square), Laplaciano ($\square^2 \square$) y elipticidad (\square). Los puntos críticos se calcularon en el programa *Extreme* del paquete AIMPAC, las propiedades atómicas se obtuvieron con el programa *PROAIM* del mismo paquete. Los cálculos *ab initio* que aquí se presentan, fueron realizados en una computadora Digital Unix Versión DEC-AXF-OSF perteneciente a la Escuela de Química de la Universidad La Salle, México. El análisis de la topología de la densidad electrónica se realizó en tres computadoras SGI con sistema operativo Irix 6.5.13. también de la Universidad La Salle. Las moléculas se graficaron en los programas *Molecule*, *Viewer Pro* y *Molden*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL DIMETILFOSFINOIL(METANSULFANIL)-METANO

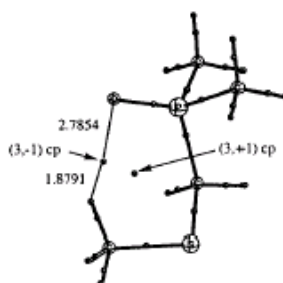
Se realizó la optimización geométrica y se obtuvo la función de onda de tres conformeros gauche y tres conformeros anti del dimetilfosfinoil(metansulfanil)-metano (DMF-MSM **Esquema 1**) que resultan del giro del enlace C-P. Todas las estructuras son mínimos, sin eigenvectores negativos ni frecuencias imaginarias. La geometría de estas moléculas ya ha sido reportada con anterioridad,¹¹ de donde se establece que no existe evidencia de interacciones estereo electrónicas del tipo $n_s \square \square^*_{C-P}$. Se esperaría que 1'-g fuera un conformero de baja energía si tales interacciones existieran, por el contrario, 1-g donde el átomo de oxígeno apunta en dirección del grupo tiometilo y el enlace P-O es antiperiplanar al enlace C-S es más estable por 3.9 Kcal/mol. Como ya ha sido descrito,¹¹ el conformero 1-g presenta una interacción electrostática estabilizante entre el oxígeno y un hidrógeno \square al átomo de azufre (Figura 2), la cual ha sido caracterizada por medio del estudio topológico de sus propiedades locales en la densidad electrónica, sin embargo, no ha sido reportado el análisis de las propiedades integradas para tales conformero.

Esquema 1. Energía total (TE, hartrees), Energía total relativa (TRE Kcal/mol), Energía del punto Cero (ZPE, hartrees), Entalpía (H, hartrees) y Entropía (S eu) del **DMF-MSM**.



Dicho estudio llevaría a un mejor entendimiento del efecto anomérico, ya que la energía de los átomos depende, además de su conectividad de su conformación, sin embargo, sólo existen algunos estudios reportados en la literatura que establecen cuál es la evolución de la energía de los átomos de una molécula cuando existen cambios conformacionales.¹⁶ En este trabajo se analiza la contribución de la energía y población atómicas a la molecular cuando existen cambios conformacionales en derivados del 2-difenilfosfinoil-1,3-ditiano. En la Tabla 1 se presenta la evolución de la energía atómica en los conformeros del esquema 1 con la numeración que será utilizada para designar a cada uno de sus átomos.

Figura 2. Puntos críticos relevantes en 1-g



Un parámetro que ha demostrado ser importante para determinar la confiabilidad de la integración atómica es la diferencia entre la sumatoria de las energías atómicas $\sum_i \epsilon_i$ y la energía molecular calculada por el método de campo auto consistente (SCF, por sus siglas en inglés) al nivel de teoría en el cual se obtuvo la función de onda,¹⁷ dicha diferencia es causada por el error de integración numérica y debe ser menor de 1.0 Kcal. mol⁻¹. En la tabla 1 se presentan los resultados de $\epsilon(\text{SCF}) - \sum_i \epsilon_i$ siendo el conformero con menor diferencia el 1-g con 0.00349 Hartress.

La mayor diferencia se presenta en el conformero 1'-g. Dado que los datos obtenidos son confiables, se determinó la energía del grupo dimetilfosfinoilo y la cadena derivada del dimetilsulfuro, con la finalidad de encontrar cuál es la evolución energética de cada segmento debido a la rotación interna. En la Gráfica 1 se presenta la diferencia de la energía del grupo y de la cadena, tomando como referencia al conformero 1-g. Por ejemplo, la energía del sustituyente en 1-g es de -495.91475 Hartrees y en 1'-g de -495.92467Hartrees, si realizamos la diferencia, resulta que el sustituyente es -7.42 Kcal mol⁻¹ más estable en 1'-g, por lo que la barra en la gráfica adopta valores negativos.¹⁸

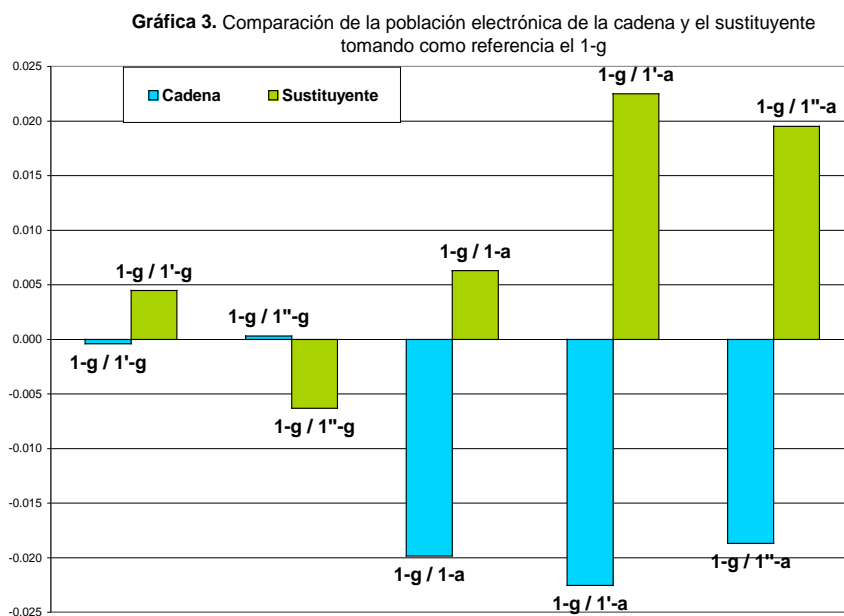
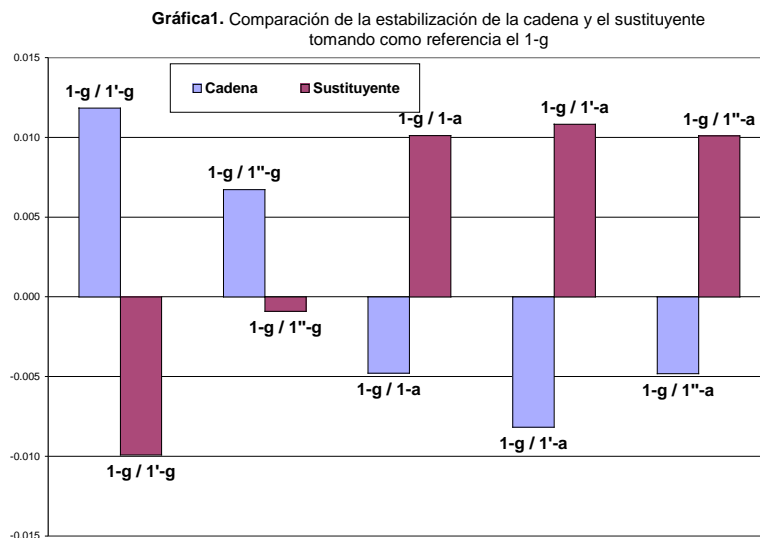
Tabla 1. Evolución de la Energía atómica ($E(\square)$, Hartrees) de todos los conforméromos del **DMF-MSM** a nivel B3LYP/6-31G(d,p)

Atomo	$E(\square)$ 1-g	$E(\square)$ 1'-g	$E(\square)$ 1"-g	$E(\square)$ 1□a	$E(\square)$ 1'-a	$E(\square)$ 1"-a
C 1	-37.83301	-37.82272	-37.82352	-37.82261	-37.82134	-37.82254
S 2	-398.91483	-398.91406	-398.90080	-398.90207	-398.92188	-398.90208
C 3	-38.13135	-38.12895	-38.12686	-38.12958	-38.13093	-38.12969
P 4	-340.35355	-340.35427	-340.35204	-340.34047	-340.33815	-340.34080
O 5	-75.61269	-75.60763	-75.61317	-75.61394	-75.60940	-75.61390
C 6	-38.13008	-38.14058	-38.13810	-38.13911	-38.14214	-38.13199
C 7	-38.14170	-38.13759	-38.12880	-38.13205	-38.14223	-38.13902
H 8	-0.59746	-0.61400	-0.62631	-0.62439	-0.62096	-0.62241
H 9	-0.60406	-0.62066	-0.61196	-0.61146	-0.61088	-0.60520
H 10	-0.61183	-0.61184	-0.60738	-0.60521	-0.61087	-0.61143
H 11	-0.61465	-0.61003	-0.61967	-0.62327	-0.61438	-0.61674
H 12	-0.61706	-0.61025	-0.60966	-0.61673	-0.61442	-0.62325
H 13	-0.61044	-0.61253	-0.61079	-0.61167	-0.61208	-0.61050
H 14	-0.61942	-0.61219	-0.62183	-0.62020	-0.61303	-0.62000
H 15	-0.61136	-0.61133	-0.61064	-0.61050	-0.61206	-0.61161
H 16	-0.61961	-0.61604	-0.62094	-0.62003	-0.61307	-0.62020
H 17	-0.62460	-0.61452	-0.62339	-0.62241	-0.62097	-0.62439
H 18	-0.61839	-0.62499	-0.61441	-0.61508	-0.61465	-0.61508
Total	-973.86610	-973.86419	-973.86027	-973.86077	-973.86344	-973.86081
Mol	-973.86609	-973.86320	-973.85984	-973.86076	-973.86377	-973.86077
Delta	0.00349	0.61962	0.27019	0.00508	-0.20533	0.03012
Cadena	-477.95135	-477.93952	-477.94462	-477.95614	-477.95952	-477.95617
Sustituyente	-495.91475	-495.92467	-495.91565	-495.90463	-495.90392	-495.90465
H8-C1-S-C3-P-O	-891.44289	-891.44163	-891.44270	-891.43307	-891.44265	-891.43141

Como puede concluirse de la tabla 1, la conformación observada es un balance entre la estabilización del sustituyente (POMe₂) y la cadena, siendo más estable el primero en la conformación gauche y la cadena en la conformación anti. Los conforméromos 1'-g y 1'-a presentan un arreglo donde el enlace P-O es antiperiplanar al enlace S2-C3, donde posiblemente existe una interacción estereoelectrónica del tipo $n_O \rightarrow \square^*_{C-P}$ la cual estabiliza a dichos conforméromos, sin embargo, el puente de hidrógeno antes mencionado parece ser aún más importante, ya que el mínimo global observado es 1-g, lo cual coincide con los datos experimentales reportados.¹⁰

La evolución energética de los núcleos de **DMF-MSM** al pasar del conforméromo 1-g al 1'-a muestra que la mayor estabilidad del sustituyente en 1-g está regida por el átomo de fósforo, y que la mayor estabilidad de la cadena en 1'-a es gobernada por el H₈ el cual participa en una interacción electrostática con el grupo dimetilfosfinoilo (figura 1). Contrario a lo esperado, el átomo de oxígeno presenta una variación en energía mucho menor a la de los núcleos antes mencionados cuando una interacción $n_O \rightarrow \square^*_{C-P}$ lo estabiliza. La transferencia de carga de un núcleo a otro puede observarse al calcular la población electrónica. En la tabla 2 se presenta la integración atómica de la población electrónica para los conforméromos de **DMF-MSM**, al igual que en $E(\square)$ la diferencia entre la sumatoria de la propiedad atómica y la global esperada es un

parámetro de confiabilidad del cálculo, como puede verse de dicha tabla, los valores obtenidos son confiables de acuerdo con lo reportado en la literatura.¹⁹



El átomo de fósforo presenta una mayor población electrónica en los conformeros gauche y H₈ presenta una población muy baja en 1-g con respecto a los demás conformeros, lo cual es debido a la participación en un puente de hidrógeno.

Se calculó también N (\square) para el grupo dimetilfosfinoilo y la cadena, en la gráfica 3 se presenta la evolución de dicha propiedad con el cambio conformacional. La población electrónica sigue la misma tendencia que la energía cuando se compara el conformero 1-g con los conformeros anti, siendo la mas alta con 1'-a. Tal comportamiento es debido a una interacción $n_O \rightarrow \square^*_{C-P}$ favorecida por la disposición antiperiplanar entre los enlaces P-O y S2-C3. en 1'-a.

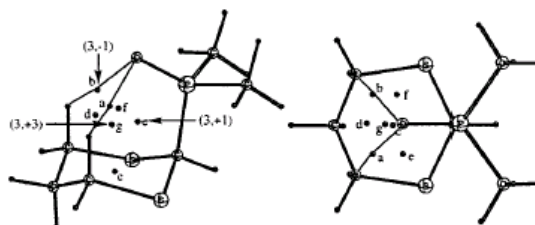
Tabla 2. Evolución de la Población electrónica ($N(\square)$, electrones) a nivel B3LYP/6-31G(d,p) de todos los conformeros del **DMF-MSM**

Atomo	$N(\square) 1^g$	$N(\square) 1^i_g$	$N(\square) 1^{ii}_g$	$N(\square) 1^a$	$N(\square) 1^i_a$	$N(\square) 1^{ii}_a$
C 1	6.02827	6.01879	6.01992	6.02109	6.01659	6.01988
S 2	16.00459	16.00416	15.96762	15.96506	16.01221	15.96496
C 3	6.64051	6.63324	6.63430	6.63269	6.63256	6.63281
P 4	11.87825	11.87695	11.88704	11.86979	11.86414	11.86850
O 5	9.48150	9.47426	9.47503	9.47262	9.47464	9.47260
C 6	6.58809	6.60132	6.59541	6.61071	6.60225	6.58774
C 7	6.60281	6.59301	6.58538	6.58766	6.60134	6.59878
H 8	0.92493	0.98673	0.99888	0.99888	0.98976	0.99329
H 9	0.96320	0.98896	0.98246	0.98089	0.97955	0.96526
H 10	0.98187	0.98231	0.96927	0.96523	0.97955	0.98085
H 11	0.97536	0.96471	0.98739	0.99401	0.97256	0.97743
H 12	0.98142	0.96214	0.95996	0.97740	0.97265	0.99398
H 13	0.97921	0.98398	0.97941	0.98165	0.98282	0.97914
H 14	1.00113	0.98322	1.00699	1.00264	0.98458	1.00223
H 15	0.98117	0.98069	0.97941	0.97912	0.98274	0.98155
H 16	1.00163	0.98971	1.00479	1.00224	0.98476	1.00271
H 17	0.99917	0.97789	0.99599	0.99327	0.98980	0.99889
H 18	0.98792	0.99492	0.97780	0.97963	0.97859	0.97963
Total	74.00103	73.99697	74.00703	74.01457	74.00109	74.00021
Mol	74.00000	74.00000	74.00000	74	74.00000	74
Delta	-0.00103	0.00303	-0.00703	-0.01457	-0.00109	-0.00021
Cadena	33.54217	33.54257	33.54186	33.56202	33.56472	33.56087
Sustituyente	40.45886	40.45440	40.46517	40.45255	40.43637	40.43935
S-C-P-O	50.95804	50.99413	50.98278	50.96011	50.98990	50.95203

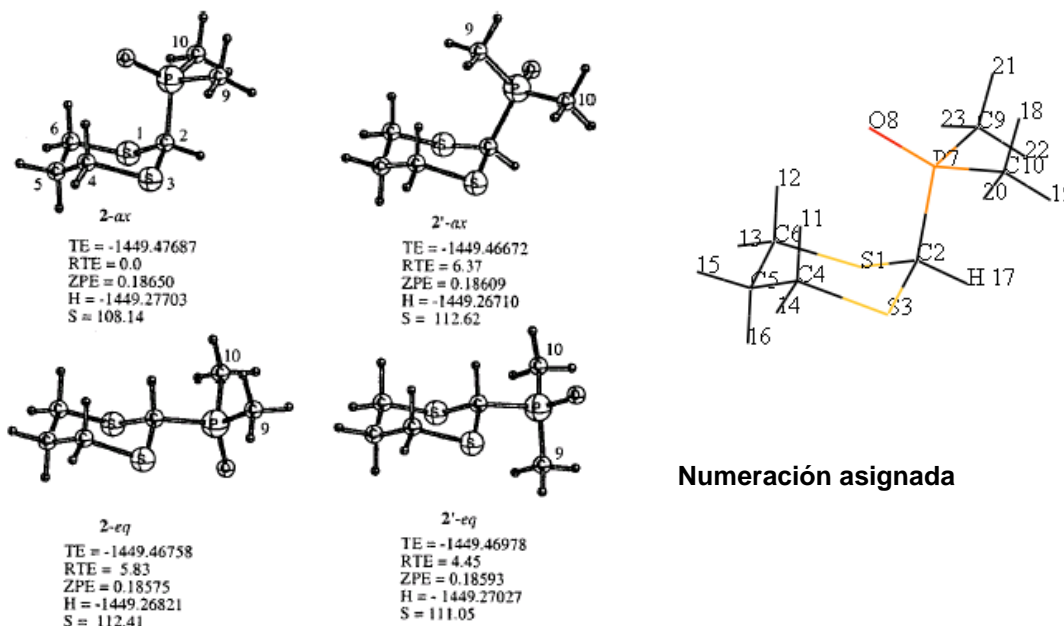
En el caso de los derivados del 1,3-ditiano, todos los isómeros mantienen un arreglo de silla.

En el esquema 2 se muestra que el conformero 2-ax es 2.25 kcal mol⁻¹ más estable que 2-eq que es el conformero observado experimentalmente, el giro del enlace C-P al pasar de 1-ax a 1'-ax desestabiliza el sistema por 6.37 kcal mol⁻¹, si $n_s \rightarrow \square^*_{C-P}$ fuera una interacción estereo electrónica dominante la diferencia debería ser mucho menor, debido únicamente a la repulsión estérica de los metilos del grupo dimetilfosfinoilo con los hidrógenos 4-6 syn-diaxiales del anillo, por lo que debe existir otro factor dominante en 1-ax, tal factor es el puente de hidrógeno que provoca que el sistema adopte una configuración similar a la del adamantano (Figura 3), el cual ya fue caracterizado topológicamente¹¹ mediante la Teoría de átomo en moléculas.

Figura 3. Puntos críticos relevantes en 1-ax asociados con interacciones débiles en vistas diferentes



Esquema 2. Energía total (TE, hartrees), Energía total relativa (TRE Kcal/mol), energía del punto Cero (ZPE, hartrees), Entalpía (H, hartrees) y Entropía (S eu) del dimetilfosfinoil-1,3-ditiano



Se determinaron las propiedades atómicas de todos los átomos del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano, las cuales se presentan en la tabla 3, el error de integración es suficientemente pequeño por lo que los valores obtenidos son confiables. Se evaluó la energía del anillo 1,3-ditiano y del sustituyente dimetilfosfinoilo en los conformeros 1-ax, 1'-ax y 1-eq por ser estos los conformeros observados experimentalmente. En la Gráfica 3 se muestra que el anillo se ve estabilizado al pasar del conformero 2-ax al 2-eq aproximadamente 5 kcal mol⁻¹, sin embargo, este mismo se desestabiliza en el conformero 2'-ax por casi 15 kcal mol⁻¹, el sustituyente por el contrario, muestra una gran estabilización al pasar del conformero 2-ax al 2'-ax de 8 kcal mol⁻¹, este mismo se ve desestabilizado por casi 10 kcal mol⁻¹ en el conformero 1-eq con respecto a 1-ax. La evolución energética del anillo y del sustituyente está regida por los núcleos que se desestabilicen más al pasar de una conformación a otra. En la tabla 4 se muestra que los hidrógenos 11 y 12 se ven estabilizados en los conformeros 2-eq y 2'-ax, el comportamiento de los átomos de azufre y del carbono anomérico es contrario. En contra de lo esperado el átomo de oxígeno no tiene una participación relevante en la evolución energética del sustituyente, al igual que los carbonos 9 y 10, los cuales solo varían levemente su energía al pasar de 2-ax a 2'-ax, esos mismo núcleos prácticamente no varían su energía al pasar de 2-ax a 1-eq. Como puede observarse la evolución energética del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano a favor del conformero 1-ax está controlada por los átomos de azufre, el carbono C2 y el átomo de fósforo.

Tabla 4. Átomos que rigen la evolución energética (Kcal /mol) en los derivados del 1,3-ditiano tomando como referencia a 1-ax

Atomo	2-ax/2'-ax	2-ax/2-eq
S 1	15.47501	5.24974
C 2	11.51116	3.02566
S 3	3.57053	4.14909
P 7	-5.02259	10.39156
O 8	1.07022	0.14790
H 11	-14.50626	-13.05950
H 12	-15.07031	-13.04756

Tabla 3. Evolución de la Energía atómica ($E(\square)$, Hartees) de los conformeros 1-ax, 1'-ax y 1-eq del **2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano** a nivel B3LYP/6-31G(d,p)

Atomo	$E(\square)$ 2-ax	$E(\square)$ 2'-ax	$E(\square)$ 2-eq
S 1	-398.84920	-398.82454	-398.84083
C 2	-38.10896	-38.09062	-38.10414
S 3	-398.84925	-398.84356	-398.84264
C 4	-37.83899	-37.83441	-37.83068
C 5	-37.80909	-37.81341	-37.81126
C 6	-37.83891	-37.83522	-37.83097
P 7	-340.29306	-340.30106	-340.27650
O 8	-75.59799	-75.59629	-75.59776
C 9	-38.13006	-38.13172	-38.12973
C 10	-38.13039	-38.12603	-38.12983
H 11	-0.61132	-0.63444	-0.63213
H 12	-0.61130	-0.63531	-0.63209
H 13	-0.62795	-0.62405	-0.62463
H 14	-0.62796	-0.62445	-0.62459
H 15	-0.63580	-0.63619	-0.63662
H 16	-0.63338	-0.62917	-0.62844
H 17	-0.61425	-0.60804	-0.62406
H 18	-0.61145	-0.61005	-0.61866
H 19	-0.61896	-0.62046	-0.61138
H 20	-0.60433	-0.61344	-0.60524
H 21	-0.61148	-0.61191	-0.61927
H 22	-0.61896	-0.61169	-0.61113
H 23	-0.60429	-0.61182	-0.60517
Total	-1449.47730	-1449.46787	-1449.46774
EnergíaSCF	-1449.47687	-1449.46671	-1449.46758
Diferencia	0.27404	0.72545	0.10187
Anillo	-953.65635	-953.63340	-953.66308
Sustituyente	-495.82096	-495.83447	-495.80466
H11-C6-S1-C-P-O	-891.29944	-891.28216	-891.28233
H8-C6-S3-C-P-O	-891.29955	-891.30125	-891.28380

De acuerdo con la simetría de 1-ax se esperaría que la variación en energía de sus núcleos tuvieran un comportamiento también simétrico, sin embargo, los átomos de azufre se desestabilizan en diferente proporción al pasar de 1-ax a 1'-ax, siendo S3 el menos desestabilizado, lo que es congruente con una interacción $n_s \rightarrow \square^*_{C-P}$, la cual parece no ser tan importante como el puente de hidrógeno antes descrito, la integración de la población electrónica da evidencia de tales interacciones. La gráfica 3 muestra que al igual que en el **DMF-MSM** la población electrónica en los conformeros 2-ax, 2'-ax y 2-eq muestra la misma tendencia que la energía si se toma como referencia a 1-ax, de donde se puede concluir que el aumento de la población electrónica estabiliza al anillo o al sustituyente si éstos son capaces de deslocalizarla. Del mismo modo que para la energía, la evolución de la población electrónica está regida por los hidrógenos 11 y 12 a favor de 2-eq, mientras que la tendencia a favor de 2-ax sobre 2-eq es dada por todos los núcleos pesados excepto el C5 que prácticamente no varía su $N(\square)$ (Tabla 5). En el caso de 1'-ax la situación es más errática debido a la existencia interacciones electrostáticas y estereo electrónicas competitivas.

En el apéndice 1 de este trabajo se presentan las propiedades integradas $Q(\square)$ y $L(\square)$ de todos los núcleos de los conformeros que han sido reportados.

Gráfica 3. Comparación de la población electrónica del anillo y el sustituyente tomando como referencia el 2-ax

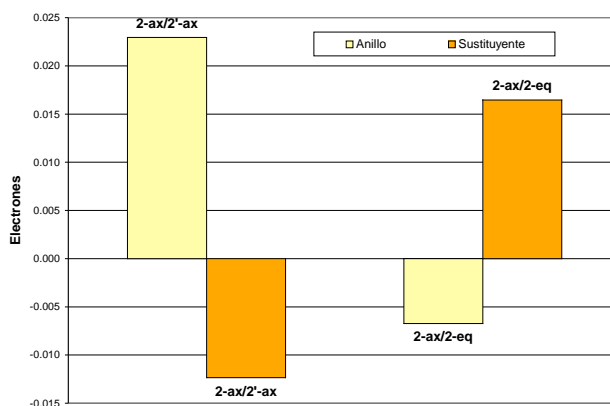


Tabla 5. Evolución de la población electrónica ($N(\square)$, electrones) a nivel B3LYP/6-31G(d,p) de todos los conformeros 1-ax, 1'-ax y 1-eq del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano

Atomo	$N(\square)$ 2-ax	$N(\square)$ 2'-ax	$N(\square)$ 2-eq
S 1	16.00760	15.95391	15.97523
C 2	6.69443	6.68019	6.68439
S 3	16.00756	16.00391	15.97986
C 4	6.01699	6.01044	6.01306
C 5	5.89288	5.89233	5.89511
C 6	6.01699	6.01124	6.01383
P 7	11.91498	11.94038	11.89710
O 8	9.48344	9.46965	9.46602
C 9	6.61220	6.64768	6.59542
C 10	6.59830	6.59027	6.59609
H 11	0.94766	1.00894	1.00944
H 12	0.94751	1.00985	1.00920
H 13	0.99602	0.98548	0.98786
H 14	0.99605	0.98627	0.98776
H 15	1.01868	1.01940	1.02107
H 16	1.01195	1.00176	0.99898
H 17	0.96100	0.94068	0.98163
H 18	0.98173	0.97731	0.99889
H 19	1.00044	0.99901	0.98118
H 20	0.96262	0.98205	0.96395
H 21	0.98178	0.98263	1.00043
H 22	1.00042	0.98443	0.98061
H 23	0.96266	0.98258	0.96409
Total	104.01390	104.06038	104.00121
Molecular	104	104	104
Diferencia	-0.01390	-0.06038	-0.00121
Anillo	63.51532	63.50439	63.55743
Sustituyente	40.49858	40.55600	40.44378
H11-C6-S1-C-P-O	51.06510	51.06431	51.04601
H8-C6-S3-C-P-O	51.06492	51.11440	51.04963

CONCLUSIONES

Se logró realizar la integración numérica de las propiedades atómicas de los conformeros relevantes del dimetilfosfinoil-metansulfanil-metano y del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano, obteniendo resultados confiables de acuerdo con lo reportado en la literatura.

Los resultados aquí presentados permiten concluir que la conformación observada experimentalmente es resultado de una competencia entre la estabilización del sustituyente y de la cadena / anillo. En el caso del dimetilfosfinoil-metansulfanil-metano y del 2-dimetilfosfinoil-1,3-ditiano la transferencia de densidad electrónica de la cadena hacia el átomo de fósforo mediante

una interacción electrostática del tipo C-H --- O-P y la capacidad del sustituyente para estabilizarla a costa de la cadena / anillo es el origen de la preferencia conformacional del sistema estudiado, lo que explica el porqué el modelo hiperconjugativo $n_S \rightarrow n_{C-P}^*$ no es capaz de predecir las geometrías y energías obtenidas experimentalmente, si acaso existiese alguna interacción estéreo electrónica sería sólo del tipo $n_O \rightarrow n_{C-P}^*$ la cual es consistente con los resultados aquí presentados y otros reportados en la literatura. Como perspectiva a futuro, queda todavía realizar el cálculo de otros sulfuros orgánicos que contengan el grupo dimetilfosfinoil, además de la comprobación experimental del modelo propuesto en un derivado no cíclico donde no existe el arreglo S-C-P-O y que además sea capaz de formar un puente de hidrógeno, ambas líneas están siendo exploradas por los autores.

APÉNDICE 1. CARGA Q(□) Y ERROR DE INTEGRACIÓN L(□) CALCULADOS PARA TODOS LOS NÚCLEOS DE TODOS LOS CONFÓRMEROS DEL DMF-MSM

Átomo	q(□) 1□g	L(□) 1-g	q(□) 1□g	L(□) 1'-g	q(□) 1□g	L(□) 1''-g	q(□) 1□a	L(□) 1□a	q(□) 1'-a	L(□) 1'-a	q(□) 1''-a	L(□) 1''-a
C 1	-0.02827	0.00020	-0.01879	-0.00001	-0.01992	0.00187	-0.02109	0.00004	-0.0166	0.00001	-0.01988	0.00087
S 2	-0.00459	0.00019	-0.00416	-0.00017	0.03238	-0.00018	0.03494	-0.00044	-0.0122	-0.000055	0.03504	-0.00048
C 3	-0.64051	-0.00013	-0.63324	-0.00013	-0.63430	-0.00047	-0.63269	0.00023	-0.6326	-0.00096	-0.63281	0.00023
P 4	3.12176	-0.00136	3.12305	0.00130	3.11296	-0.00784	3.13021	-0.00329	3.1359	-0.000631	3.13150	-0.00207
O 5	-1.48150	0.00007	-1.47426	0.00008	-1.47503	0.00009	-1.47262	0.00007	-1.4746	0.00007	-1.47260	0.00006
C 6	-0.58809	-0.00014	-0.60132	-0.00021	-0.59541	0.00066	-0.61071	-0.00901	-0.6023	-0.000476	-0.58774	0.00072
C 7	-0.60281	-0.00018	-0.59301	0.00164	-0.58538	0.00022	-0.58766	0.00079	-0.6013	0.00034	-0.59878	-0.00050
H 8	0.07507	0.00003	0.01327	0.00008	0.00112	0.00008	0.00112	0.00008	0.0102	0.00006	0.00671	0.00008
H 9	0.03680	0.00014	0.01104	0.00006	0.01754	0.00006	0.01911	0.00005	0.0205	0.00007	0.03474	0.00006
H 10	0.01813	0.00007	0.01769	0.00006	0.03073	0.00015	0.03477	0.00007	0.0205	0.00006	0.01915	0.00006
H 11	0.02464	0.00010	0.03529	0.00011	0.01261	0.00012	0.00599	0.00013	0.0274	0.00010	0.02257	0.00010
H 12	0.01858	0.00010	0.03786	0.00009	0.04004	0.00009	0.02260	0.00009	0.0274	0.00011	0.00602	0.00013
H 13	0.02079	0.00004	0.01602	0.00006	0.02059	0.00006	0.01835	0.00006	0.0172	0.00006	0.02086	0.00007
H 14	-0.00113	0.00007	0.01678	0.00003	-0.00699	0.00009	-0.00264	0.00007	0.0154	0.000018	-0.00223	0.00006
H 15	0.01883	0.00005	0.01931	0.00006	0.02059	0.00006	0.02088	0.00006	0.0173	0.00007	0.01845	0.00006
H 16	-0.00163	0.00003	0.01029	0.00001	-0.00479	0.00007	-0.00224	0.00007	0.0152	0.00000	-0.00271	0.00005
H 17	0.00083	0.00006	0.02211	0.00005	0.00401	0.00007	0.00673	0.00008	0.0102	0.00007	0.00111	0.00008
H 18	0.01208	0.00005	0.00508	0.00008	0.02220	0.00005	0.02037	0.00005	0.0214	0.00005	0.02037	0.00005
Total	-0.00103		0.00303		-0.00703		-0.01457		-0.0011		-0.00021	
Cadena	-0.54217	0.00060	-0.54257	0.00010	-0.54186	0.00164	-0.56202	0.00025	-0.56472	-0.00060	-0.56087	0.00104
Sust	0.54114	-0.00121	0.54560	0.00308	0.53483	-0.00638	0.54745	-0.01104	0.56363	-0.00042	0.56065	-0.00142

APÉNDICE 2. CARGA Q(□) Y ERROR DE INTEGRACIÓN L(□) CALCULADOS PARA TODOS LOS NÚCLEOS LOS ISÓMEROS 2-ax, 2'-ax y 2-eq DEL 2-DIMETILFOSFINOIL-1,3-DITIANO

Atomo	q (□) 2-ax	L (□) 2-ax	q (□) 2'-ax	L (□) 2'-ax	q (□) 2-eq	L (□) 2-eq
S 1	-0.008	0.00014	0.046	0.00010	0.02478	0.00040
C 2	-0.694	0.00258	-0.680	0.00061	-0.68439	0.00067
S 3	-0.008	0.00012	-0.004	-0.00004	0.02014	0.00036
C 4	-0.017	-0.00008	-0.010	0.00227	-0.01306	-0.00033
C 5	0.107	0.00069	0.108	0.00097	0.10489	0.00059
C 6	-0.017	-0.00013	-0.011	0.00355	-0.01383	-0.00061
P 7	3.085	-0.00179	3.060	-0.01072	3.10290	-0.00242
O 8	-1.483	0.00004	-1.470	0.00008	-1.46602	0.00009
C 9	-0.612	-0.01085	-0.648	-0.03015	-0.59542	0.00003
C 10	-0.598	-0.00047	-0.590	-0.00101	-0.59609	-0.00034
H 11	0.052	0.00002	-0.009	-0.00005	-0.00944	0.00010
H 12	0.052	0.00009	-0.010	-0.00002	-0.00920	0.00010
H 13	0.004	0.00006	0.015	0.00007	0.01214	0.00006
H 14	0.004	0.00006	0.014	0.00007	0.01224	0.00007
H 15	-0.019	0.00005	-0.019	0.00007	-0.02107	0.00007
H 16	-0.012	0.00009	-0.002	0.00008	0.00102	0.00010
H 17	0.039	0.00012	0.059	0.00005	0.01837	0.00017
H 18	0.018	0.00006	0.023	0.00006	0.00111	0.00008
H 19	0.000	0.00007	0.001	0.00008	0.01882	0.00006
H 20	0.037	-0.00002	0.018	0.00002	0.03605	0.00006
H 21	0.018	0.00006	0.017	0.00006	-0.00043	0.00008
H 22	0.000	0.00007	0.016	-0.00286	0.01939	0.00006
H 23	0.037	-0.00012	0.017	0.00008	0.03591	0.00007
Total	-0.01390	-0.00911	-0.06038	-0.03664	-0.00121	-0.00048
Anillo	-0.51532		-0.50439		-0.55743	
Sustituyente	0.50142		0.44400		0.55622	
H11-C6-S1-C-P-O	0.93490		0.93569		0.95399	
H8-C6-S3-C-P-O	0.93508		0.88560		0.95037	

REFERENCIAS

1. Juaristi, E.; Valle, L.; Mora-Uzeta, C.; Valenzuela, B. A.; Joseph-Nathan, P.; Fredrich, M.F. *J. Org. Chem.* **47**, 5038, 1982.
2. Scheleyer, P. V. R.; Jemmis, E. D.; Spitznagel, G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6369, 1985.
3. Juaristi, E.; Valle, L.; Valenzuela, B. A.; Aguilar, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2000, 1986.
4. Juaristi, E.; Cuevas, G. *The Anomeric Effect*, CRC Press: Boca Raton, FL, Section 7.3. 1995.
5. Juaristi, E.; Valenzuela, B. A.; Valle, L.; McPhail, A. T. *J. Org. Chem.* 1984.
6. Juaristi, E.; Valle, L.; Valenzuela, B. A.; Aguilar, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2000, 1986.
7. (a) Juaristi, E.; Tapia, J.; Méndez, R. *Tetrahedron* **42**, 5038, 1986, (b) Arai, K.; Iwamura, H., Oki, M. *Bull Chem Soc. Japan*, **48**, 3319, 1975.
8. Madrid, G.; Rochín, A.; Juaristi, E.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.*, **66**, 2925-2931, 2001.
9. Madrid, G. *Estudio experimental y computacional de los efectos estéricos, electrónicos y estéreo electrónicos que participan en la estabilidad conformacional y en la reactividad de compuestos orgánicos*. Tesis Doctoral UNAM, 2001.
10. Cuevas, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 692, 2000.
11. (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules-a quantum theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990. (b) R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* **91**, 893, 1991.
12. (a) Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7968, 1987, (b) Bader, R. F. W.; Essen, H. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943, 1984, (c) Bader, R. F. W. *J Phys. Chem. A*, **102**, 7314, 1998.
13. Popelier, Paul. *Atoms in Molecules an introduction*; Prentice Hall, Londres, 2000.
14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, revision D.4; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
15. Beigler-King, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang T. H. *J. Comput. Chem.*, **3**, 317, 1982. (b) AIMPAC: A suite of programs for the Theory of Atoms in Molecules; R.F.W. Bader and coworkers (Eds.), McMaster University, Hamilton, Ont., Canada L8S 4M1. Contact bader@mcmaster.ca.
16. Graña, A.M.; Mosquera, R.A. *J. Mol. Struct.*, **556**, 69-76, 2000.
17. Popelier, P.L.A.; Aicken F.M.A. *Can. J. Chem.* **78**: 415-426, 2000.
18. 1 Hartree = 627.5095 Kcal / mol
19. Graña, A.M.; Mosquera, R.A. *J. Chem. Phys.*, **110**, 1999.