



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Estudios fotoquímicos de contaminantes atmosféricos

Tesista: Bryan Elith Arango Hoyos

Directora: Rosana Mariel Romano

La Plata, Buenos Aires

Argentina

2022



El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en el Centro de Química Inorgánica CEQUINOR “Dr. Pedro J. Aymonino” CEQUINOR (UNLP–CONICET, asociado a CICPBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Profesora Dra. Rosana M. Romano gracias a una beca de la ANPCyT asociada al PICT–2014–3266 (2016–2019) y una beca de finalización del doctorado (2019–2022).

“La obra maestra más fina es la hecha por Dios,
según los principios de la mecánica cuántica”

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger
(1887–1961)

Dedicatoria:

A mi amado Dios y mi amada familia:
madre Bertha, abuela Bertilda, hermanas Danikza y Odaliet
Sobrinas Sofía, Antonella, Isabella y tía Silvia.

Agradecimientos

A continuación, quisiera expresar mis más sinceros afectos y gratitud por todas sus contribuciones en este proceso de formación investigativa a:

La directora de esta Tesis, la profesora Dra. Rosana Mariel Romano, por haberme brindado la posibilidad de realizar mis estudios de postgrado en su grupo de investigación, por su continuo ánimo y confianza en el desarrollo de mi trabajo, a lo largo de estos seis años. Sus consejos, orientaciones y sugerencias profesionales me fueron de incalculable valor para alcanzar los logros obtenidos en el trabajo doctoral. Por compartir conmigo su pasión por la química. Por mostrarme el majestuoso mundo de la espectroscopia FTIR de aislamiento de matrices de gases inertes a bajas temperaturas y el maravilloso mundo de la espectroscopia Raman. Por sus grandiosas ideas y recomendaciones. Nuestras conversaciones de cara al mundo de los espectros, modelos moleculares, al lado de unos tragos de un buen café especial de orígenes latinoamericanos recién molido, sin las cuales las investigaciones presentadas en esta tesis, simplemente no se hubieran podido realizar.

Al Dr. Dr. Carlos O. Della Védova, por su constante motivación. A la profesora Dra. Olga Heredia por sus grandes recomendaciones. A la Dra. Sophie Sobanka y el Dr. Arnaud Desmedt por su cálida acogida y por desplegar todos sus conocimientos en la estadía, en el Institut de Science Moléculaire (ISM) de la Universidad de Bordeaux, Francia, pues en verdad, el conocimiento es una construcción colectiva que transforma al individuo y a la sociedad.

A las siguientes instituciones que apoyan económicamente al grupo de investigación. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC),

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Por entrelazar redes para la investigación.

Al personal administrativo y técnico del CEQUINOR y todas mis amistades argentinas y de otras nacionalidades cosechadas durante mi estadía aquí en La Plata, producto de las vivencias cotidianas. A todos ustedes mis más afectuosos agradecimientos. Por tan gran labor de gestores en el ámbito de la investigación.

A mi madre Bertha por su valiente lucha, su perseverancia y ejemplo, por ser mi mejor amiga, mi consejera, mi terapeuta. Por sacrificar su vida en pos del bienestar de nosotros sus hijos, por estar siempre allí para compartir mis alegrías y mis tristezas. A mi abuela, Bertilda por asumir el papel de mi segunda madre cuando aún era un niño. Memoria personal y académica de mi existencia, en una sola hermandad colectiva.

¡Merci beaucoup!

La Plata, Buenos Aires, Argentina

Elith, Abril del 2022

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introducción General.....	1
CAPÍTULO 2: Técnicas Experimentales.....	10
2.1 Introducción.....	11
2.2 Línea de Vacío.....	11
2.3 Equipos de Matrices de Gases Inertes a Temperaturas Criogénicas.....	13
2.4 Espectroscopia FTIR.....	15
2.5 Espectroscopia Raman.....	17
2.6 Celda Linkam.....	17
2.7 Fotoquímica.....	19
2.8 Celda IR termostatzable.....	20
2.9 Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.....	20
2.10 Espectroscopia UV–visible.....	23
2.11 Celda para levitación acústica.....	23
2.12 Química Computacional.....	25
Referencias.....	26
CAPÍTULO 3: Caracterización y estudio de reacciones fotoquímicas del sulfuro de dialilo.....	27
3.1 Introducción.....	28
3.2 Estudio teórico de equilibrio conformacional.....	31
3.3 Población relativa de los diferentes conformeros del DAS.....	42
3.4 Estudio teórico vibracional.....	43
3.5 Espectros experimentales del sulfuro de dialilo (DAS).....	53
3.5.1 Espectros FTIR en fase vapor.....	53
3.5.2 Espectros FTIR aislado en matriz de argón.....	55
3.5.3 Espectros FTIR en fase líquida.....	56
3.5.4 Espectro Raman en fase líquida.....	56
3.6 Interpretación de los espectros vibracionales experimentales.....	57

3.7 Determinación de la pureza del DAS mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.....	64
3.8 Reacción fotoquímica entre DAS y O ₂ en fase gaseosa.....	69
3.9 Estudio de reacciones fotoquímicas entre DAS y O ₂ aislados en matriz de argón a temperaturas criogénicas.....	74
3.10 Conclusiones.....	98
Referencias.....	101

CAPÍTULO 4: Estudio de reacciones fotoquímicas del S–tiopropionato de alilo (S–ATP).....104

4.1 Introducción.....	105
4.2 Preparación de la muestra y métodos experimentales.....	109
4.3 Estudio vibracional del S–tiopropionato de alilo (S–ATP).....	111
4.4 Espectro electrónico del SATP.....	119
4.5 Estudio de la fotólisis del SATP en matriz de argón con diferentes energías de Irradiación.....	122
4.6 Estudio de reacciones fotoquímicas entre el SATP y el O ₂ en matriz de argón con diferentes energías.....	134
4.7 Estudio del SATP en fase gaseosa con diferentes energías.....	138
4.8 Estudio de reacciones fotoquímicas entre SATP y O ₂ en fase gaseosa con diferentes energías.....	145
4.9 Conclusiones.....	158
Referencias.....	160

CAPÍTULO 5: Generación de radicales OH a partir de la fotólisis de peróxido de hidrógeno.....162

5.1 Introducción.....	163
5.2 Formación del aducto entre urea (NH ₂ C(O)NH ₂) y peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	165
5.3 Producción y caracterización de H ₂ O ₂ en fase gaseosa.....	167
5.4 Calentamiento del H ₂ O ₂ con la celda de temperatura y el termostato.....	168
5.5 Espectro IR en matrices de Ar del H ₂ O ₂	170
5.6 Fotólisis de la matriz del H ₂ O ₂ en Ar para la formación del radical (OH).....	176

5.7 Cálculos computacionales del H ₂ O ₂ y los complejos.....	180
5.8 Cálculos computacionales del Radical OH.....	187
5.9 Conclusiones.....	195
Referencias.....	197

CAPÍTULO 6: Complejos DAS···H₂O y SATP···H₂O.....199

6.1 Introducción.....	200
6.2 Aislamiento de H ₂ O y D ₂ O en matriz Ar.....	203
6.3 Cálculos computacionales del complejo DAS···H ₂ O.....	215
6.4 Estudio vibracional teórico del complejo DAS···H ₂ O.....	219
6.5 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo DAS···H ₂ O.....	222
6.6 Metodología experimental para el estudio de los complejos DAS···H ₂ O.....	226
6.7 Resultados experimentales de los complejo DAS···H ₂ O y DAS···D ₂ O.....	226
6.8 Análisis de las mezclas DAS···H ₂ O y DAS···D ₂ O en fase gaseosa.....	237
6.9 Cálculos computacionales del complejo SATP···H ₂ O.....	238
6.10 Estudio vibracional teórico de los complejos SATP···H ₂ O.....	243
6.11 Energías, energías de interacción y análisis NBO de los complejos 1:1 SATP···H ₂ O.....	247
6.12 Resultados experimentales de los complejos SATP···H ₂ O y SATP···D ₂ O.....	250
6.13 Conclusiones.....	263
Referencias.....	265

CAPÍTULO 7: Complejos DAS···H₂O₂ y SATP···H₂O₂.....267

7.1 Introducción.....	268
7.2 Metodología.....	269
7.3 Cálculos Computacionales del complejo DAS···H ₂ O ₂	270
7.4 Estudio vibracional teórico de los complejos DAS···H ₂ O ₂	275
7.5 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo DAS···H ₂ O ₂	278
7.6 Resultados experimentales de los complejos DAS···H ₂ O ₂	282

7.7 Cálculos computacionales de los complejos SATP···H ₂ O ₂	289
7.8 Estudio vibracional teórico de los complejos SATP···H ₂ O ₂	296
7.9 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo SATP···H ₂ O ₂	299
7.10 Resultados experimentales de los complejos del SATP···H ₂ O ₂	302
7.11 Conclusiones.....	310
Referencias.....	312

CAPÍTULO 8: Caracterización del sulfuro de alilo y propilo.....313

8.1 Introducción.....	314
8.2 Estudio teórico de equilibrio conformacional.....	315
8.3 Población relativa de los diferentes conformeros.....	323
8.4 Estudio teórico vibracional.....	324
8.5 Resultados Experimentales.....	332
8.6 Conclusiones.....	343
Referencias.....	344

CAPÍTULO 9: Caracterización conformacional del ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA).....345

9.1 Introducción.....	346
9.2 Cálculos computacionales del MBTCA.....	347
9.3 Población Relativa.....	354
9.4 Estudio teórico vibracional.....	354
9.5 Conclusiones.....	372
Referencias.....	373

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO.....374

Introducción

Los procesos químicos que ocurren en la atmósfera son sumamente complejos debido a la diversidad de variables que intervienen. La química atmosférica, considerada como una ciencia aplicada, emplea metodologías y resultados provenientes de estudios desarrollados en otras áreas de la química, como espectroscopia, fotoquímica, cinética y estudios de mecanismos de reacciones orgánicas e inorgánicas, tanto en fase homogénea como heterogénea.^{1,2}

La química de la atmósfera está determinada, en gran medida, por la interacción de las especies presentes con la radiación solar. La distribución espectral de la luz solar fuera de la atmósfera es constante, y se asemeja a la emisión de un cuerpo negro a temperaturas de aproximadamente 5900 K. En la atmósfera se producen procesos de absorción y dispersión de la luz, debido a la presencia de diferentes especies. Es por ello, que la energía de la luz solar recibida durante las horas diurnas depende fundamentalmente de la altitud, y de otras variables como la composición química y efectos meteorológicos. En la tropósfera, que corresponde a altitudes menores de 1015 km, incide radiación de $\lambda > 315$ nm. A altitudes mayores aumenta la energía de la radiación solar incidente. La ionósfera, por ejemplo, es alcanzada por radiación ultravioleta de alta energía y Rayos X, que corresponde a radiación ionizante.^{2,3}

La atmósfera se comporta como un filtro que depende de la altura y permite que se reciba la energía necesaria para el desarrollo de la vida en la tierra.^{4,5,6,7}

Resulta entonces fundamental comprender los procesos químicos que pueden ocurrir en la atmósfera, el estudio tanto de reacciones fotoquímicas como de la fotólisis de compuestos que pueden ser emitidos a la atmósfera o generados por reacciones químicas o fotoquímicas, empleando radiación de diferente energía. Si la radiación incidente es menor que el primer potencial de ionización de la especie en estudio, las

transformaciones fotoquímicas se producen a través de radicales libres, mientras que para energías incidentes ionizantes los procesos se inician con la fotoionización que conduce, en general, a la fotofragmentación de la molécula.

El grupo de investigación en el que se desarrolló esta Tesis ha realizado diferentes estudios en esta temática, empleando tanto radiación no ionizante y métodos de detección de especies neutras, como radiación ionizante combinada con técnicas de detección de iones y electrones. Para el estudio de especies neutras se utilizó fundamentalmente las espectroscopias FTIR y Raman. Se estudiaron sistemas en fase gaseosa, en fase condensada (líquido o sólido) en condiciones de levitación o adsorbidos sobre superficies minerales y en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas. Como fuentes de radiación no ionizante se utilizaron lámparas con diferentes rangos de energías, así como también láseres. Los estudios con radiación ionizante fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil. La detección de iones positivos y electrones se realizó mediante técnicas de coincidencia PEPICO (Photoelectron–Photoion–Coincidence) y PEPIPICO (Photoelectron–Photoion–Photoion–Coincidence). Las investigaciones están dirigidas a dos tipos de compuestos de interés ambiental: especies halogenadas y compuestos azufrados. El estudio de alquenos halogenados se está llevando a cabo actualmente en el grupo en la Tesis Doctoral de la Lic. Luciana Tamone.⁸ El estudio de compuestos azufrados de interés atmosférico comenzó a realizarse en el grupo mediante proyectos internacionales con grupos de las Universidades de Lille1 y de Bordeaux, ubicadas en Francia. Los sistemas estudiados en la presente Tesis son parte de ese proyecto general. Se seleccionaron compuestos conteniendo átomos de azufre, modelos de diferentes compuestos volátiles o semivolátiles de interés atmosférico, en diferentes entornos. Por

ejemplo, especies del tipo RSH, es decir conteniendo el grupo tiol, sulfuros R_1SR_2 y compuestos sulfenilcarbonílicos, $R_1C(O)SR_2$.

Los compuestos orgánicos volátiles azufrados, VOCs (volatile organic compounds) de sus siglas en inglés, en estados de oxidación reducidos son emitidos a la atmósfera en procesos industriales, la quema de biomasa, el transporte, así como también en procesos naturales como formación de aerosoles marinos, emisiones volcánicas y pólenes. Estos compuestos son muy reactivos y presentan un rol esencial en la química atmosférica. Particularmente en la tropósfera y estratósfera son oxidados fácilmente dando lugar a la formación de SO_2 , el cual es posteriormente convertido en H_2SO_4 , el principal responsable de la lluvia ácida y de la formación de aerosoles.^{9,10,11} A pesar de que la reactividad de dichas especies azufradas en la atmósfera se encuentra ampliamente estudiada, los estudios sobre su fotoreactividad aún son escasos.

Uno de los compuestos estudiados por el grupo con anterioridad al desarrollo de esta Tesis fue el tioglicolato de metilo (MTG), $CH_3OC(O)CH_2SH$, como un modelo de compuestos orgánicos volátiles conteniendo el grupo tiol producidos por algas marinas. En primer lugar se analizaron los espectros IR del MTG en diferentes fases con la ayuda de los resultados de cálculos computacionales de la Teoría de los Funcionales de la Densidad.¹² El espectro en fase gaseosa pudo ser explicado por la sola presencia del conformero más estable denominado *syn – gauche – (-)gauche*, en referencia a los ángulos de torsión τ_1 (C–O–C=O), τ_2 (O=C–C–S) y τ_3 (C–C–S–H). El espectro IR en fase líquida presenta señales de fuertes interacciones intermoleculares coincidentes con la formación de un dímero. El espectro FTIR del MTG aislado en matriz de Ar permitió la identificación de un segundo conformero, (*syn – gauche – gauche*), además de la forma más estable. También se detectaron las bandas correspondientes al dímero del

MTG, cuyas intensidades aumentaron a medida que se incrementó la proporción MTG:Ar.

También se estudió la fotólisis del MTG en fase gaseosa y en matrices de gases inertes, y la influencia de la presencia de oxígeno molecular en los mecanismos fotoquímicos.¹³ Luego de irradiar muestras de MTG con luz UV–visible de amplio espectro en fase gaseosa se observó la formación de S₈ y la molécula de acetato de metilo, CH₃OC(O)CH₃. En cambio en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas los productos de la fotólisis fueron metanol, CH₃OH, tioformaldehído, H₂CS, y monóxido de carbono, CO, interaccionando dentro del sitio de matriz en el que originalmente se encontraba el MTG. Cuando la fotólisis fue realizada en presencia de oxígeno molecular el producto formado, tanto en fase gaseosa como en matrices, fue el dióxido de azufre, SO₂, acompañado por metanol, ácido fórmico y CO en las experiencias en fase gaseosa, y por formaldehído, metano y dióxido de carbono en condiciones de matriz.

El MTG también fue estudiado en condiciones de levitación, en el marco de proyectos de cooperación científica que el grupo de investigación en que se desarrolló esta Tesis posee con el LaSIR de la Universidad de Lille1 y con el ISM de la Universidad de Bordeaux. En primer lugar se realizaron los primeros ensayos dentro de una cámara de levitación acústica acoplada a un microespectrómetro Raman. Esta cámara, desarrollada por el grupo francés, permite el paso de diferentes gases con contenidos de humedad variables y controlables, y posibilita además la realización de experiencias fotoquímicas in situ. Se investigó la fotorreactividad de micropartículas individuales de sistemas con interés atmosférico, tanto de sistemas inorgánicos como orgánicos. La ventaja de esta técnica es que posibilita el estudio de la química superficial heterogénea de una micropartícula, y el seguimiento de la evolución de los

productos mediante espectroscopia Raman, sin que la partícula tenga contactos superficiales ya que se encuentra en levitación. Se propuso que este sistema constituye un modelo experimental de aerosoles atmosféricos.¹⁴ En este trabajo se demostró que esta técnica es especialmente adecuada para la identificación de los productos tanto de reacciones químicas como fotoquímicas, la determinación de las velocidades de estos procesos, así como también la determinación de la heterogeneidad de la partícula. En un segundo trabajo se estudió el MTG en condiciones de levitación.¹⁵ A partir del seguimiento de los espectros Raman de microgotas de MTG en levitación fue posible identificar la formación fotoquímica de azufre elemental (α -S₈) y sulfato (SO₄²⁻) en la interface gas-líquido, mediante la reacción heterogénea de MTG con O₂ y H₂O. En ausencia de radiación se observó la oxidación del MTG para dar el disulfuro correspondiente, DMTG. Este producto formado por la oxidación del MTG en condiciones de levitación fue corroborado mediante una oxidación química del MTG con I₂.¹⁶

En este trabajo de Tesis se continuó con el estudio de compuestos azufrados de interés atmosférico, del tipo R₁SR₂ y R₁C(O)SR₂, que pueden encontrarse en la atmósfera como contaminantes, ya sea proveniente de fuentes naturales o antropogénicas. En particular se investigaron el sulfuro de alilo (DAS), el tiopropionato de S-alilo (SATP) y sulfuro de alilo y propilo (APS). Estas especies moleculares fueron sometidas a diferentes condiciones de temperatura, radiación de distintas longitudes de onda, exposición a diferentes especies presentes en la atmósfera (como por ejemplo H₂O, O₂, H₂O₂, radical OH). Los estudios se realizaron en diferentes fases: gaseosa, líquida, aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas (que permite modelar mecanismos unimoleculares).^{17,18} Las reacciones fotoquímicas en fase gaseosa y en matrices de gases inertes fueron monitoreadas in-situ por métodos

espectroscópicos, lo que permite la detección no solo de productos estables sino también de intermediarios reactivos, complejos moleculares, y otras especies inestables. El seguimiento de los productos incluyó también la detección de las diferentes conformaciones adoptadas por las especies realizó mediante técnicas espectroscópicas (FTIR y Raman). El estudio teórico de los sistemas empleando métodos ab initio y de la teoría de los funcionales de la densidad y su comparación con los resultados experimentales resultó fundamental en la determinación de los equilibrios conformacionales. El objetivo principal de este trabajo es la identificación de los productos entre potenciales contaminantes atmosféricos y especies presentes en la atmósfera, tanto en ausencia como en presencia de radiación, y a partir de ellos la determinación de los mecanismos de reacción.

En el capítulo 2 se describen los métodos experimentales y teóricos así como también el equipamiento empleado en el desarrollo de esta Tesis. El capítulo 3 está dedicado al estudio conformacional del DAS empleando métodos espectroscópicos en diferentes fases (vapor, líquida, aislado en matrices) en combinación con un análisis conformacional y vibracional teórico. En este capítulo también se describe el seguimiento de reacciones fotoquímicas empleando radiación de diferentes energías, tanto en fase gaseosa como en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas. Se incluye además, el estudio de las reacciones fotoquímicas del DAS con oxígeno molecular en las dos fases antes mencionadas. El capítulo 4 presenta los mismos estudios que se realizaron en el capítulo 3 para otra de las especies investigadas, el SATP. En el capítulo 5 se describe la técnica empleada para la generación de radicales OH a partir de un aducto 1:1 entre peróxido de hidrógeno y urea, preparado en esta Tesis. También se analiza el espectro de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas del peróxido de hidrógeno, y la formación fotoquímica de radicales OH. En

los capítulos 6 y 7 se estudian los complejos moleculares $\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}$ / $\text{DAS}\cdots\text{D}_2\text{O}$ / $\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SATP}\cdots\text{D}_2\text{O}$ y $\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ respectivamente. En el capítulo 8 se presenta la caracterización del sulfuro de alilo y propilo y el capítulo 9 la caracterización conformacional teórica del ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA). Los estudios presentados en estos dos últimos capítulos fueron realizados durante una estadía que realicé en los laboratorios del Instituto de Ciencias Moleculares en la Universidad de Bordeaux, Francia, bajo la dirección de la Dra. Sophie Sobanska. Debido a la forma en la que está estructurado este trabajo de Tesis Doctoral, las conclusiones se encuentran al final de cada capítulo.

Referencias

-
- ¹ Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York (1998).
- ² B. J. Finlayson-Pitts y J. N Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA (2000).
- ³ Ravishankara, A. R. Introduction: Atmospheric Chemistry–Long–Term Issues. *Chem. Rev.* 103 (2003) 4505–4508.
- ⁴ Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed. Clarendon Press: Oxford, Chapter 1. (2006).
- ⁵ Wyngaard, J. C. y Coté, O. R.; *J. Atmos Sci.* 28 (1971) 190–201.
- ⁶ Folberth, G. A.; Hauglustaine, D. A.; Lathière, J. y Brocheton, F. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2273–2319.
- ⁷ Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. Second edition.* Hoboken, New Jersey, E.E.U.U. and Canada (2006).
- ⁸ Tamone, L. M.; Picone, L.; Romano, R. M. J. *Photochem. Photobiol.* 100019, 6 (2021) 1–10.
- ⁹ Habibi, M. H.; Vosooghian, H. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 174 (2005) 45–52.
- ¹⁰ Canfield, D. E.; Farquhar, J. In *Fundamentals of Geobiology*; John Wiley & Sons, Ltd:Chichester, UK, (2012) 49–64.
- ¹¹ George, C.; Ammann, M.; D’Anna, B.; Donaldson, D. J.; Nizkorodov, S. A. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4218–4258.
- ¹² Bava, Y. B.; Tamone, L. M.; Juncal, L. C.; Seng, S.; Tobón, Y. A.; Sobanska, S.; Picone, A. L.; Romano, R. M. J. *Mol. Struct.* 1139 (2017) 160–165.
- ¹³ Bava, Y. B.; Tamone, L. M.; Juncal, L. C.; Seng, S.; Tobón, Y. A.; Sobanska, S.; Picone, A. L.; Romano, R. M. J. *Photochem. Photobiol. A.* 344 (2017) 101–107.
- ¹⁴ Tobón, Y. A.; Seng, S.; Picone, A. L.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Romano, R. M.; Barbillat, J.; Sobanska, S. *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1135–1137.
- ¹⁵ Seng, S.; Picone, A. L.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Ciuraru, R.; George, C.; Romano, R. M.; Sobanska, S.; Tobón, Y. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19416–19423.
- ¹⁶ Juncal, L. C.; Bava, Y. B.; Tamone, L. M.; Seng, S.; Tobón, Y. A.; Sobanska, S.; Picone, A. L.; Romano, R. M. J. *Mol. Struct.* 1137, 5 (2017) 524–529.

¹⁷ Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs A. J.; y Greene, T. M. J. *Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5794–5801.

¹⁸ Cozzarín M. V.; y Romano, R.M. *ChemistrySelect.* 2 (2017) 4092–4098.

CAPÍTULO 2

Técnicas experimentales



“Si piensas que mitigar el cambio climático es caro,
Prepárate para no mitigarlo”
Richard Gammon

2.1 Introducción

En este capítulo se especifican los diferentes equipos y técnicas que han sido empleados a lo largo de la presente tesis. En primer lugar se describen los equipos utilizados para la preparación y caracterización de las muestras: la línea de vacío, los equipos de espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia Raman. Luego se describe la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas (10 K) acoplada con la espectroscopia infrarroja (IR). Posteriormente, se describen las técnicas empleadas en el estudio fotoquímico con radiación no ionizante, para lo cual se dispuso de una lámpara con emisión en el rango UV–visible. Se presenta el arreglo experimental utilizado para el estudio fotoquímico de especies en fase gaseosa y especies aisladas en matrices de gases inertes acopladas al equipo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Por último, se detallan los cálculos computacionales empleados para el modelado de sistemas y la simulación de espectros vibracionales.

La mayoría de las experiencias presentadas en este trabajo fueron realizadas en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR). El experimento presentado en el capítulo 8 fue realizado utilizando el equipamiento perteneciente al Instituto de Ciencias Moleculares de la Universidad de Burdeos.

2.2 Línea de vacío

La purificación de la mayoría de los compuestos que se utilizaron en este trabajo se realizaron empleando una línea de vacío. Además, también se utilizó para la preparación de las mezclas del gas inerte con las sustancias de interés. Una línea de vacío típica (ver Figura 2.1) está constituida simplemente por un tubo de vidrio Pyrex y una serie de conectores y llaves especiales para ser usadas en condiciones de vacío. Estas llaves y conexiones proporcionan a la línea cierta versatilidad. En general, una

línea de vacío que se utiliza para fines preparativos, no requiere un vacío mayor que el que puede proporcionar una bomba mecánica. La línea de vacío puede además estar provista de uno o más manómetros según el rango de presiones en que se desee trabajar; en este caso, se trabajó con un manómetro (10^{-1} – 10^{-3} mbar) de marca ILMVAC.

La línea de vacío que se utilizó para la realización de la mayoría de las experiencias presentadas en este trabajo posee un volumen de aproximadamente 153 ml; se evacua mediante una bomba rotatoria BOC Edwards y la presión se mide a través de un transductor electrónico que permite medir presiones en el rango de 0,1–1000 torr con una precisión de 0,1 torr. Por cuestiones de seguridad se trabajó siempre a presiones inferiores a la atmosférica.



Figura 2.1 Representación esquemática de una línea de vacío típica. (1) Manómetro marca ILMVAC; (2) celda para gases; (3) trampa para nitrógeno líquido; (4) bomba mecánica. (Foto sacada del laboratorio 20 del CEQUINOR.

2.3 Equipos de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, fue introducida en el año 1954 por Pimentel y Norman.^{1,2} Consiste en atrapar especies químicas altamente diluidas en una matriz formada por un material inerte, sólido y rígido, formado por gases nobles a temperaturas por debajo de los 15 K. La naturaleza rígida e inerte de la matriz combinada con la baja proporción en la cual se encuentran las especies (generalmente entre 1:200 a 1:1000), evitan la difusión en la matriz, suprimiendo las interacciones entre las especies atrapadas, lo que permite por ejemplo conservar especies que posean poco tiempo de vida en condiciones normales. La utilización de gases nobles permite estudiar las especies atrapadas por diferentes técnicas espectroscópicas, incluyendo infrarrojo, Raman, UV-visible, fluorescencia, Mössbauer, dicroísmo magnético circular y resonancia de espín electrónico.³ El método de análisis empleado en este trabajo de tesis fue la espectroscopia infrarroja. Dos factores contribuyen al aumento de la resolución espectral: la temperatura de trabajo que inhibe la rotación de las especies y la ausencia de interacciones intermoleculares entre las especies.

El aislamiento en matrices proporciona a los químicos un medio óptimo para poder probar los mecanismos de reacción propuestos o para comparar la estructura calculada de las moléculas reactivas comparándolos con los datos experimentales. También puede producir espectros de intermediarios de reacción, complejos moleculares débiles o conformaciones particulares de moléculas estables para la correlación con los resultados de otras técnicas experimentales.

El equipo de matrices del CEQUINOR consta de un sistema de refrigeración SHI-APD Cryogenics modelo DE-202, equipado con un compresor de helio HC-2D-1 que permite enfriar la ventana interna de CsI donde se realiza el depósito hasta una

temperatura cercana a 10 K. El compartimiento o cámara de la muestra posee forma cúbica. Dos de las caras del cubo corresponden a ventanas de CsI a través de las cuales se realiza la medición de los espectros IR. Otra de las caras es una ventana de cuarzo que permite la irradiación del depósito con luz UV-Visible. La cámara posee además una entrada para la deposición de la muestra, que se realiza por el método de deposición por pulsos.

El vacío se realiza a través de una bomba difusora Edwards, acoplada a una bomba rotatoria, en este caso una bomba BOC Edwards. Entre la cámara y la bomba difusora se encuentra una trampa de nitrógeno para proteger al sistema de posibles contaminaciones con el aceite de la bomba difusora. La presión que se alcanza en el sistema con la bomba mecánica es del orden de 10^{-2} torr, mientras que con la bomba difusora se alcanza una presión del orden de 10^{-6} torr. Cuando el sistema se halla a una temperatura cercana a 10 K la presión es del orden de 10^{-7} torr. En la Figura 2.2 se muestra una fotografía del equipo de matrices del CEQUINOR en funcionamiento.



Figura 2.2 (1) Equipo de matrices 10 K, (2) equipo de matriz 4 K (CEQUINOR).

2.4 Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de las muestras depositadas se midieron empleando un espectrofotómetro THERMO NICOLET 6700 equipado con un detector DTGS; que permite trabajar en el rango de 4000–400 cm^{-1} . Posee un divisor de haz (beam-splitter); de KBr para la región correspondiente al detector DTGS. Este espectrofotómetro puede operar con una resolución de hasta 0,125 cm^{-1} . En general los espectros de matrices se midieron empleando resoluciones de 0,125 y 0,5 cm^{-1} y un número de barridos de 128 o 256. Los espectros se analizaron con el programa OMNIC y la intensidad de las absorciones se determinaron a partir de la medición del área debajo de cada pico.

En este trabajo se emplearon sustancias en diferentes estados de agregación a temperatura ambiente: líquidas, sólidas o gaseosas. Antes de preparar la mezcla de las sustancias con el gas de matriz fue necesario verificar la pureza. La técnica de matrices es extremadamente sensible a las impurezas y más aún cuando lo que se desea estudiar es interacciones intermoleculares. Para verificar la pureza se midieron espectros FTIR de las sustancias en fase gaseosa en el rango 4000–400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro THERMO NICOLET 6700 equipado con un detector DTGS (ver Figura 2.3). Se necesitó en algunos casos medir la zona baja del IR y se utilizó un equipo Espectrofotómetro Thermo–Nicolet modelo Nexus. Este equipo tiene dos detectores; un detector criogénico MCTB, telururo de cadmio y mercurio Tipo B (MCT, del inglés Mercury Cadmium Telluride) que se emplea para hacer medidas en la zona comprendida desde 4000 hasta 400 cm^{-1} y otro detector DTGS, sulfato de Triglicina Deuterada (DTGS, del inglés Deuterated Triglicine Sulfate) para la zona comprendida entre 600 y 50 cm^{-1} . El equipo presenta dos divisores del haz intercambiables, uno de KBr que se utiliza en combinación con el detector MCTB y

otro de sustrato sólido para el detector DTGS. Su resolución máxima es de $0,125\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 2.4).



Figura 2.3 Equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 acoplado al cabezal de la matriz de 10 K.



Figura 2.4 Equipo espectrofotómetro Thermo–Nicolet modelo Nexus.

2.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se midieron empleando un espectrómetro Raman Horiba T64000 equipado con un detector CCD (ver Figura 2.5). Se utilizó una fuente de excitación láser (Innova 90C Argón–Kriptón). Los espectros Raman fueron colectados y analizados utilizando el programa NGSLabSpec.



Figura 2.5 Equipo Raman Horiba T64000 (CEQUINOR).

2.6 Celda Linkam

La celda Linkam THMS600 para microscopía Raman (ver Figura 2.6) se emplea para realizar medidas Raman con variación de temperatura. Posee un controlador de temperatura T95 System Controller y una bomba de enfriamiento de nitrógeno líquido LNP95, que permite realizar rampas de temperatura con una velocidad máxima de 150 °C/min. Posee un sistema de válvulas que posibilita la circulación de un determinado gas por el interior de la celda. Dicha celda está diseñada para poder ser colocada en el porta–muestras de un microscopio.

Se realizó la puesta a punto de la celda, que incluyó el diseño de un mueble, realizado por el Diseñador Industrial del CEQUINOR Pablo Gutiérrez, capaz de contener las diferentes partes de la misma (controladores de temperatura, sistema de circulación de agua necesario para la utilización de la celda en modo calentamiento, sistema de circulación de nitrógeno líquido para el modo enfriamiento, PC, monitor, y demás accesorios). Se realizaron diferentes experiencias con sustancias estándares para espectroscopia Raman, como por ejemplo CCl_4 , para realizar la puesta a punto de los diferentes modos de trabajo de la celda, con una amplitud térmica desde aproximadamente a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (con nitrógeno líquido) y hasta temperaturas del orden de $600\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 2.6 Celda Linkam acoplada al espectrofotómetro Raman. (1) Celda Linkam, (2) termo para contener nitrógeno líquido (CEQUINOR).

2.7 Fotoquímica

Las experiencias fotoquímicas se llevaron a cabo irradiando las muestras en fase gaseosa o aisladas en matrices a través de una ventana de cuarzo con luz UV–visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) y también con espejos dicroicos que dejan pasar solo energía de ($280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$) y otro de ($350 \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$). La irradiación se realizó con una lámpara de arco de Hg–Xe Spectra–Physics modelo 69920 que posee una potencia variable de hasta 800 W. A la salida de la lámpara se colocó un filtro de agua de 20 cm de longitud con el fin de absorber las radiaciones infrarrojas y minimizar los posibles efectos causados por el calentamiento de la matriz. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de estudiar los posibles procesos fotoquímicos (ver Figura 2.7)

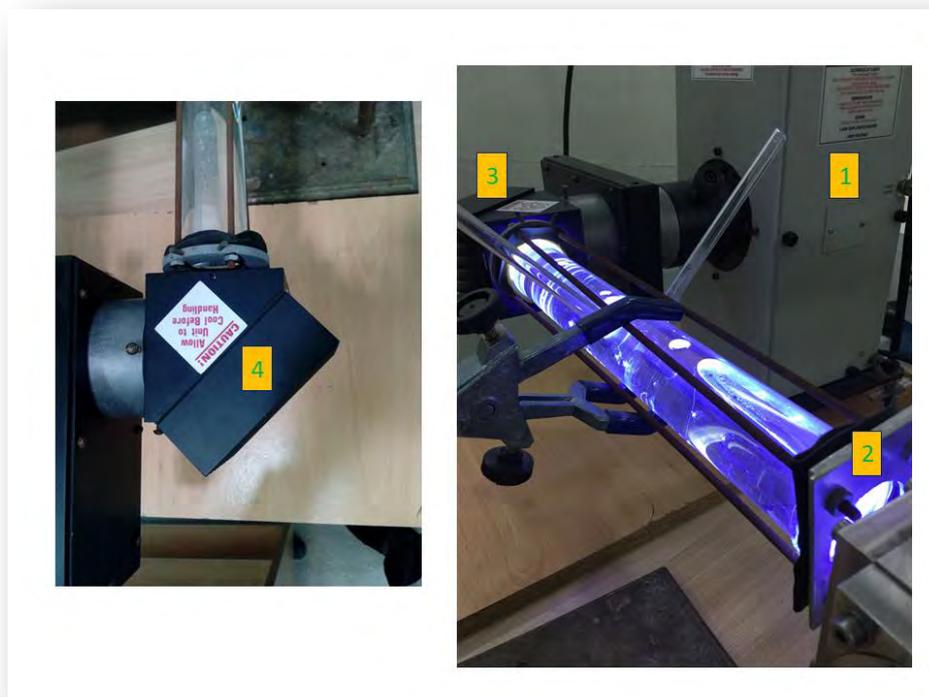


Figura 2.7 (1) Lámpara UV–Visible , (2) Filtro de agua, acoplados para la irradiación, (3) soporte de los espejos dicroicos, en este caso contiene el espejo con energía de 280 a 320 nm; (4) vista superior del soporte de los espejos dicroicos.

2.8 Celda IR termostatizable

Para la realización de las medidas IR con temperatura variable fue necesaria la puesta a punto de un termostato, marca Ecoline Staredition Lauda, y acoplarlo a una celda de gases, especialmente diseñada para la circulación del fluido termostatizante (ver Figura 2.8). Se utilizaron mangueras de silicona para el acoplamiento del termostato y la celda, que soportan temperaturas de 200 °C aproximadamente. Se empleó una celda provista de 2 ventanas de silicio metálico, transparente a la radiación IR, y el fluido utilizado para el calentamiento fue el 200/350 Dow Corning.

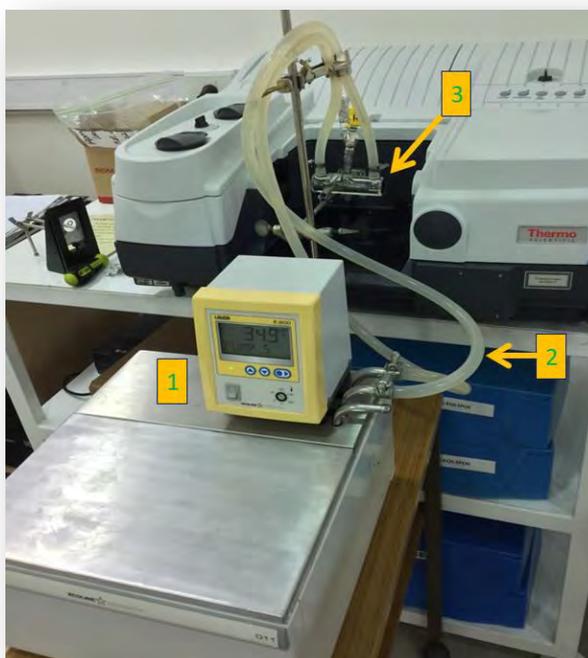


Figura 2.8 Sistema termostatizable (1) Termostato, marca Ecoline Staredition Lauda, E 200; (2) Mangueras de silicona; (3) Celda de vidrio con camisa y ventanas de silicio metálico.

2.9 Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas

La cromatografía de gases con detección mediante espectroscopia de masas, GCMS por sus siglas en inglés, es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. Se

utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GCMS–QP2010 (ver Figura 2.9 a Figura 2.11) para la identificación y control de pureza de los compuestos DAS y SATP descritos en los capítulos 3 y 4 de esta tesis. Este instrumento está compuesto por un cromatógrafo de gases (GC), un espectrómetro de masas (MS), una bomba rotativa, una bomba turbomolecular y un sistema de computadora personal (PC) que incluye monitor e impresora, y otras opciones.⁴ En las Figura 2.9 Figura 2.10 se puede observar un esquema de los componentes del equipo GCMS.

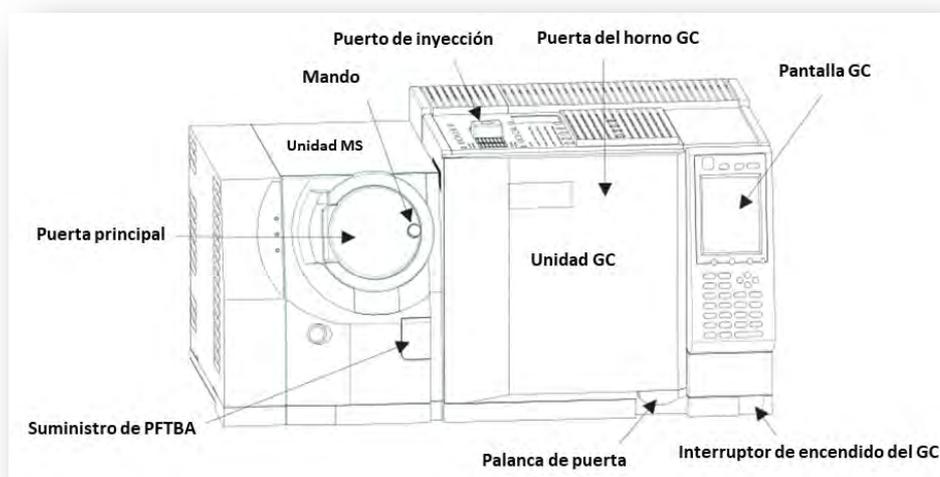


Figura 2.9 Esquema del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GCMS–QP2010 (vista frontal). (PFTBA= Perfluorotributilamina).

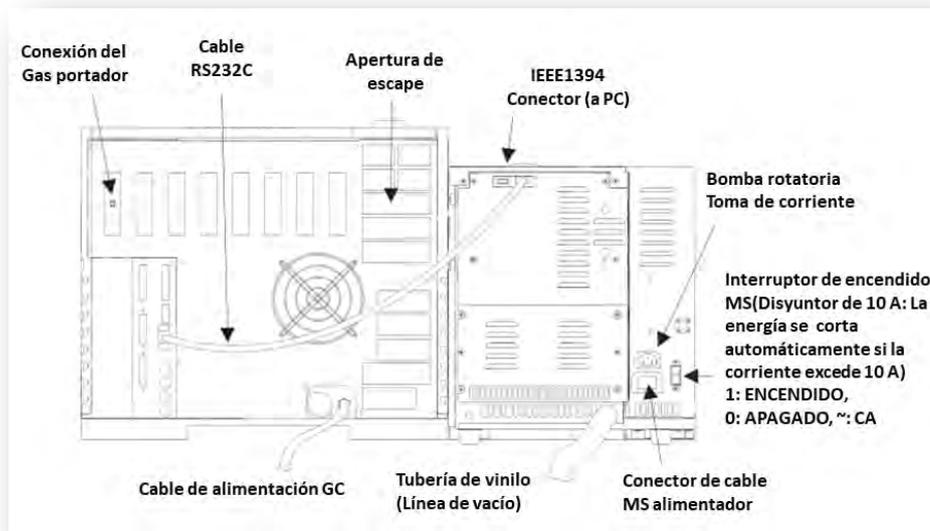


Figura 2.10 Esquema del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GCMS–QP2010 (vista posterior).



Figura 2.11 Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GCMS–QP2010).

2.10 Espectroscopia UV–visible

Para la medida de los espectros de absorción en la región UV–visible se empleó un espectrómetro Shimadzu UV–2600 (ver Figura 2.12) disponible en el CEQUINOR. Las muestras se midieron en fase gaseosa a temperatura ambiente, en una celda para gases con llave Young y ventanas de cuarzo. La técnica del espectro electrónico se utiliza en los capítulos 3 y 4.



Figura 2.12 Espectrofotómetro Shimadzu UV–2600.

2.11 Celda para levitación acústica

El dispositivo experimental para realizar experiencias de levitación consiste en acoplar un levitador acústico (ultrasónico) equipado con una célula ambiental (ver Figura 2.13) a un microespectrómetro Raman (RMS) (ver Figura 2.14). La teoría de la levitación acústica puede consultarse en las referencias bibliográficas 5 y 6. Consta de un levitador ultrasónico (APOS BA 10, Tec5, de Alemania), instalado dentro de una celda de levitación ambiental compuesta por 4 ventanas de cuarzo, que permiten la

exposición a la luz UV-Visible y el análisis de partículas. Se utilizan dos válvulas de entrada/salida para posibilitar una corriente de un gas que modifique el ambiente dentro de la celda, incluida la humedad relativa (HR). Se colocó un sensor (Sensirion, SHT75) en la celda para controlar los valores de HR y temperatura. El control de la humedad y la temperatura permite una limitación de la evaporación de las gotas y un monitoreo a largo plazo de las partículas.^{7,8}



Figura 2.13 Celda de levitación acústica (Universidad de Bordeaux).

Los trabajos utilizando esta celda se realizaron durante una estadía en el grupo de la Dra. Sophie Sobanska en la Universidad de Bordeaux, en la que se estudió un contaminante atmosférico (sulfuro de alilo y propilo, APS descrito claramente en el capítulo VIII).



Figura 2.14 Celda de levitación acústica acoplada al microespectrómetro Raman (Universidad de Bordeaux).

2.12 Química Computacional

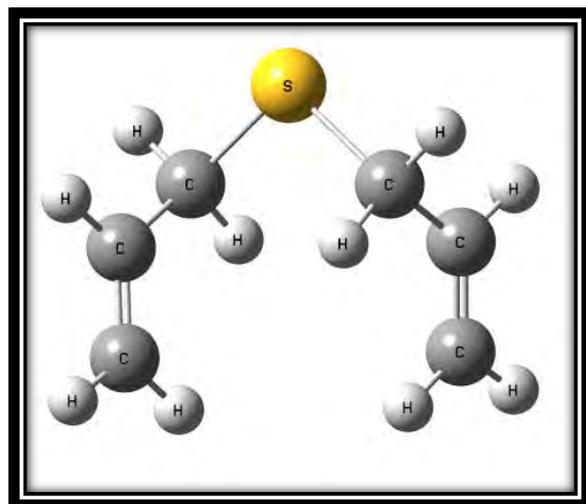
En la presente tesis se hizo uso de la química computacional con el fin de interpretar resultados experimentales, en los casos en que no se disponía de bibliografía. Se realizaron cálculos computacionales empleando el programa Gaussian03⁹ en el sistema operativo Linux y el programa Gauss View 5.0 que constituye la interfaz gráfica, con métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad, DFT (por sus siglas en inglés). Se emplearon diferentes métodos teóricos, aquellos provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, B3LYP y M06-2X; y el derivado de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset, MP2. Los conjuntos de funciones base utilizadas más frecuentemente fueron 6-311++G(d, p) y 6-311++G(3df, 2p). Los distintos estudios computacionales llevados a cabo en este trabajo se detallarán en cada uno de los capítulos con sus respectivos resultados.

Referencias

-
- ¹ Whittle, E.; Dows, D. A. y Pimentel, G. C. J. *Chem. Phys.* 22 (1954) 1943–1944.
- ² Norman, I. y Porter, G. *Nature* 174 (1954) 508–509.
- ³ Dunkin, I.; *Matrix–Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University press Inc.: New York, U.S.A. (1998).
- ⁴ *Gas Chromatograph, Mass Spectrometer (GCMS–QP2010) System User Guide (for GCMSsolution Ver. 2.3)*. Shimadzu Corporation, Analytical and measuring instruments division. Kyoto, Japan (2004).
- ⁵ Seaver, M.; Galloway, A. y Manuccia, T. J. *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989) 3452–3459.
- ⁶ King, L. V. *Proc. R. Soc. A* 147 (1934) 212–240.
- ⁷ Tobon, Y. A.; Seng, S.; Picone, L. A.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Romano, R. M.; Barbillat, J. y Sobanska, S. J. *Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1135–1137.
- ⁸ Seng, S.; Picone, A. L.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Ciuraru, R.; George, C.; Romano, R. M. Sobanska, S.; y Tobon, Y. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19416–19423.
- ⁹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al–Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

CAPÍTULO 3

Caracterización y estudio de reacciones fotoquímicas del sulfuro de dialilo



“Uno de los grandes regalos de la crisis es el hecho de que obliga a distinguir lo que es esencial de lo que no lo es.”

John Michael Greer

3.1 Introducción

El sulfuro de dialilo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, (DAS), es un compuesto que está presente en la atmósfera y se atribuye a diferentes fuentes que van desde procesos naturales hasta procesos industriales. Una de las fuentes principales es su emisión por algunas plantas, como por ejemplo el ajo, una planta herbácea perteneciente a la familia *Liliaceae*, compuesta por un 65% de agua, 30% de carbohidratos, y 5% restante por otros componentes, que consisten principalmente de compuestos conteniendo azufre.¹ De hecho, el término "alil" se deriva de la palabra latina para el ajo, *allium*, y en Química Orgánica, este término describe grupos funcionales del tipo $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.² También la cebolla y el *Allium Scorodoprasum L*, una especie estrechamente relacionada con la cebolla, desprenden sulfuro de alilo.³ Además, el DAS fue encontrado como contaminante de aguas residuales.^{4,5}

La estructura cristalina del DAS fue determinada a baja temperatura, por formación de un monocristal en un tubo capilar a 143 K empleando la técnica de fusión por zonas.⁶ La estructura molecular, excluyendo los átomos de H, se muestra en la Figura 3.1. Los autores de la publicación sugirieron que el empaquetamiento de la red cristalina parece satisfacer los postulados topoquímicos (referencias 7, 8, 9 y 10). En la red cristalina se encuentran presentes dos grupos de dobles enlaces casi paralelos, con distancias intermoleculares de 4.029 y 4.099 Å, lo que abre la posibilidad de reacciones fotoquímicas en las que participen estos dobles enlaces bajo condiciones topológicas. Además, se encontraron distancias intramoleculares aún más cortas entre dobles enlaces terminales casi paralelos (3.984 y 3.989 Å), por lo cual no puede descartarse la competencia de reacciones con control topoquímico intramoleculuar.⁶

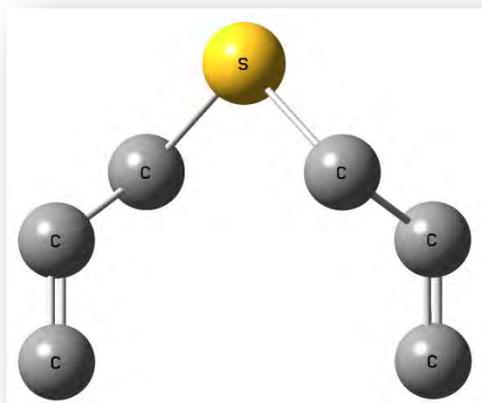


Figura 3.1 Estructura cristalina del DAS tomada de la Referencia 6. Solo se muestran los átomos diferentes de H.

Un trabajo anterior reporta los espectros Raman e IR del sulfuro de dialilo y del disulfuro de dialilo en estados líquido y sólido. Estos espectros fueron analizados para determinar las conformaciones más estables de estas moléculas, tanto en estado líquido como en estado sólido. Se propone que cada uno de los grupos alilo de ambas moléculas se encuentran en una conformación *gauche*, con un ángulo diedro entre el átomo de azufre y el átomo de carbono del grupo vinilo terminal con valores probables entre 105° y 120° .¹¹ Las bandas Raman se utilizaron como marcadores para correlacionar conformaciones en el sulfuro de dialilo, entre ellos algunos modos normales como el estiramiento y la deformación del grupo vinilo.

Los estudios de microondas^{12,13,14} y de difracción de electrones^{15,16} de haluros de alilo muestran que estas moléculas existen en dos conformaciones predominantes. En la conformación *cis*, el halógeno y el doble enlace de carbono vinílico terminal están eclipsados, mientras que en el conformero *gauche* forman un ángulo diedro de aproximadamente 120° . Además, los estudios de RMN indican que la población del conformero *gauche* aumenta a medida que la masa del halógeno aumenta.^{17,18} Al examinar los espectros Raman de los

haluros de alilo, varios de los modos de estiramiento y deformación del grupo vinilo han sido asignados tanto a los conformeros *cis* como a las formas *gauche* de estas moléculas.¹⁹

En este capítulo se evaluará tanto la estabilidad térmica como la fotoquímica del DAS, empleando diferentes rangos de energía de irradiación, que tendrá como objetivo evaluar su posible existencia en la atmósfera, en lo que respecta a las variables de temperatura y radiación. También se evaluará las reacciones, tanto químicas como fotoquímicas, del DAS con oxígeno molecular, el componente reactivo de la atmósfera más abundante. Estos estudios se llevarán a cabo en fase gaseosa y en condiciones de aislamiento en matrices de gases inertes. Como se discutió en el capítulo 2, esta técnica es ideal para el estudio de mecanismos de reacciones fotoquímicas, ya que permite la detección de especies reactivas e intermediarios de reacción. Los productos de las reacciones tanto químicas como fotoquímicas serán analizados mediante espectroscopia FTIR.

Como punto de partida resulta necesario garantizar la pureza de la muestra (especialmente para los estudios de matrices debido a la elevada sensibilidad de la técnica). Es por ello que la muestra se analizó por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. También es importante contar con una asignación vibracional confiable, antes de comenzar con los estudios de reacciones empleando la espectroscopia vibracional como técnica de detección. Una revisión bibliográfica previa reveló la ausencia de espectros IR del DAS tanto en fase gaseosa como aislado en matrices de gases inertes. Por tal motivo se encaró un estudio vibracional previo, que incluyó la medida de espectros IR en fase gaseosa a diferentes temperaturas en matrices de gases inertes en diferentes concentraciones del DAS con respecto al gas inerte y en fase líquida, así como también el espectro Raman en fase líquida. En paralelo se realizó un estudio del equilibrio conformacional teórico, que posibilitó la interpretación de los espectros experimentales en términos de 4 conformeros en equilibrio.

Estos resultados fueron publicados en el Journal of Molecular Structure, ²⁰ y se presentan en la primera parte de este capítulo.

3.2 Estudio teórico de equilibrio conformacional

Para poder interpretar correctamente los espectros vibracionales del DAS, especialmente los tomados en condiciones de matrices, en términos de posibles conformeros, se realizó un estudio conformacional empleando cálculos computacionales. En primer lugar, se consideraron los 4 ángulos de torsión que se muestran en la Figura 3.2.

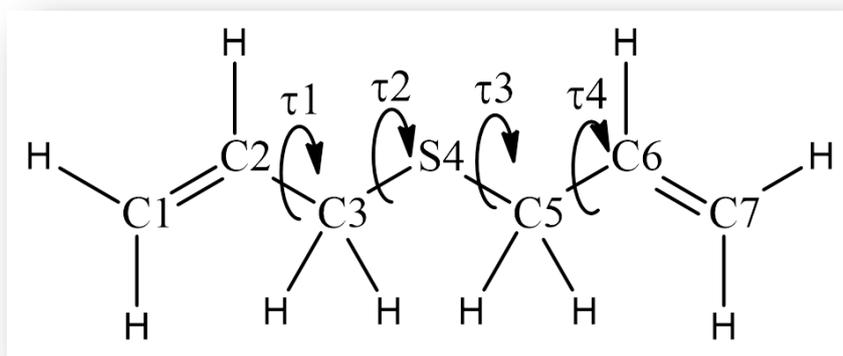


Figura 3.2 Definición de los ángulos de torsión del DAS considerados para el estudio conformacional.

Se comenzó el análisis considerando que cada ángulo de torsión puede presentar conformaciones *gauche* (90°) o *anti* (180°). La combinación de estos valores para cada ángulo de torsión origina 16 posibles conformaciones, como se muestra en la Tabla 3.1. Debido a que el DAS es un sulfuro simétrico, con dos sustituyentes alilo equivalentes, solo 10 de las 16 posibles conformaciones corresponden a estructuras diferentes. Estas 10 conformaciones, que se detallan en la Tabla 3.2 se emplearon como geometrías de entrada en los cálculos computacionales.

Tabla 3.1 Posibles conformeros del DAS considerando conformaciones *gauche* (90°) o *anti* (180°) para los ángulos diedros definidos en Figura 3.2.

Conformero	τ_1 (C1=C2-C3-S4)	τ_2 (C2-C3-S4-C5)	τ_3 (C3-S4-C5-C6)	τ_4 (S4-C5-C6=C7)
gggg	90	90	90	90
ggga	90	90	90	180
ggag	90	90	180	90
gaga	90	180	90	180
aggg	180	90	90	90
ggaa	90	90	180	180
gaag	90	180	180	90
aagg	180	180	90	90
agga	180	90	90	180
gaga	90	180	90	180
agag	180	90	180	90
aaag	180	180	180	90
aaga	180	180	90	180
agaa	180	90	180	180
gaaa	90	180	180	180
aaaa	180	180	180	180

Tabla 3.2 Posibles conformeros del DAS considerando conformaciones *gauche* (90°) o *anti* (180°) para los ángulos diedros definidos en la Figura 3.2, que corresponden a estructuras diferentes.

Conformero	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
	C1=C2-C3-S4)	C2-C3-S4-C5)	(C3-S4-C5-C6)	S4-C5-C6=C7)
gggg	90	90	90	90
ggga	90	90	90	180
ggag	90	90	180	90
ggaa	90	90	180	180
gaag	90	180	180	90
agga	180	90	90	180
gaga	90	180	90	180
aaag	180	180	180	90
aaga	180	180	90	180
aaaa	180	180	180	180

Tabla 3.3 Ángulos de torsión, energías con corrección de punto cero vibracional (en Hartrees), energías relativas con corrección de punto cero vibracional (en Kcal.mol⁻¹), energías libres (en Hartrees), energías libres relativas (en Kcal.mol⁻¹) de las estructuras obtenidas a partir de la optimización de los conformeros del DAS definidos en la Tabla 3.2, empleando el modelo B3LYP/6-31G (d, p).

Confórmero	$\tau 1^a$	$\tau 2^b$	$\tau 3^c$	$\tau 4^d$	E (Hartree)	ΔE° (Kcal.mol ⁻¹)	G ^o (Hartree)	ΔG° (Kcal.mol ⁻¹)
agga	-117,2	70,1	70,1	-117,2	-632,671214	0,00	-632,705278	0,00
gaga = aaga	113,8	167,7	65,5	-117,3	-632,669009	1,38	-632,704181	0,69
ggga	117,9	82,0	65,0	-116,3	-632,668979	1,40	-632,704028	0,78
gaag = aaag = aaaa	113,2	165,7	165,7	113,6	-632,667079	2,59	-632,702549	1,71
ggag = ggaa	115,7	74,6	160,3	113,5	-632,666599	2,89	-632,702176	1,95
gggg	117,0	78,4	78,4	117,0	-632,665730	3,44	-632,701497	2,37

^a $\tau 1$ (C1=C2-C3-S4)

^b $\tau 2$ (C2-C3-S4-C4)

^c $\tau 3$ (C3-S4-C5-C6)

^d $\tau 4$ (S4-C5-C6=C7)

Se optimizaron las 10 estructuras de la Tabla 3.2, usando el modelo B3LYP/6-31G (d, p). En todos los casos se obtuvieron mínimos en la hipersuperficie de energía potencial, con frecuencias positivas. Al analizar y comparar las geometrías optimizadas se comprobó que algunas de ellas corresponden a estructuras equivalente. En la Tabla 3.3 se presentan los valores de los cuatro ángulos de torsión definidos en la Figura 3.2, las energías con corrección de punto cero vibracional (en Hartrees), las energías relativas con corrección de punto cero vibracional (en Kcal.mol⁻¹), las energías libres (en Hartrees) y las energías libres relativas (en Kcal.mol⁻¹) para cada una de las estructuras optimizadas, ordenadas por energía creciente.

En la Figura 3.3 se presenta el modelo molecular optimizado del conformero más estable del DAS (agga, que en adelante se denominará conformero I). La geometría coincide con la estructura cristalina determinada por Rayos X (Figura 3.1 y Referencia 6). Este conformero presenta un eje de simetría C₂ y pertenece por lo tanto al grupo puntual de simetría C₂.

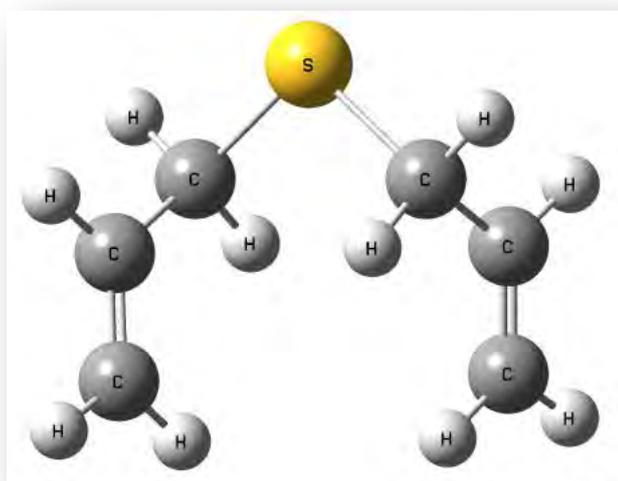


Figura 3.3 Modelo molecular del conformero más estable del DAS (conformero I) calculado con el modelo B3LYP/6-31G (d, p).

Partiendo de la estructura de mínima energía se calcularon las curvas de energía potencial por variación de cada uno de los ángulos de torsión definidos en el Figura 3.2, con el doble objetivo de investigar la posible existencia de otras estructuras no contempladas en la Tabla 3.2 y para calcular las barreras de rotación y los estados de transición entre los mínimos de menor energía. En primer lugar, se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_2 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el confórmero I ($\sim 70^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida.

En esta curva, que se presenta en la Figura 3.4, pueden observarse dos mínimos, con valores de τ_2 de aproximadamente 200° y 260° , que no concuerda con ninguna de las estructuras compiladas en la Tabla 3.3. Las geometrías correspondientes a estos mínimos fueron optimizadas y se obtuvieron estructuras estables, que por ahora se llamarán τ_2 -200 y τ_2 -260, con diferencias de energías libres con respecto al confórmero I de 0,59 y 1,21 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Se optimizaron también los tres estados de transición que conectan estos mínimos, lo que permitió el cálculo de las alturas de las barreras rotacionales. En la Figura 3.4 se observan las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición.

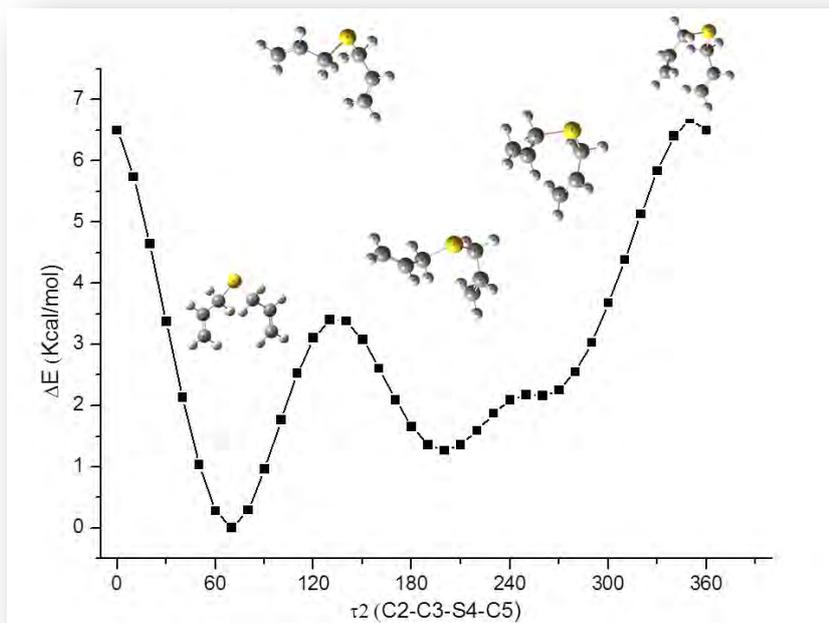


Figura 3.4 Curva de energía potencial del DAS calculada con el modelo B3LYP/6-31G (d, p) por variación de τ_2 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En segundo lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_1 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el conformero I ($\sim -117^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. La curva, que se presenta en la Figura 3.5, presenta dos mínimos adicionales al conformero I, con valores de τ_1 de aproximadamente 10° y 120° . El primero de estos mínimos no corresponde a ninguna de las estructuras listadas en la Tabla 3.3, mientras que el segundo concuerda con la conformación denominada ggga. La geometría correspondiente al mínimo con un valor de τ_1 de $\sim 10^\circ$ fue optimizada y se obtuvo una estructura estable, que por ahora se llamarán τ_1-9 , con una diferencia de energía libre con respecto al conformero I de $1,50 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Se optimizaron además los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición se presentan en la Figura 3.5.

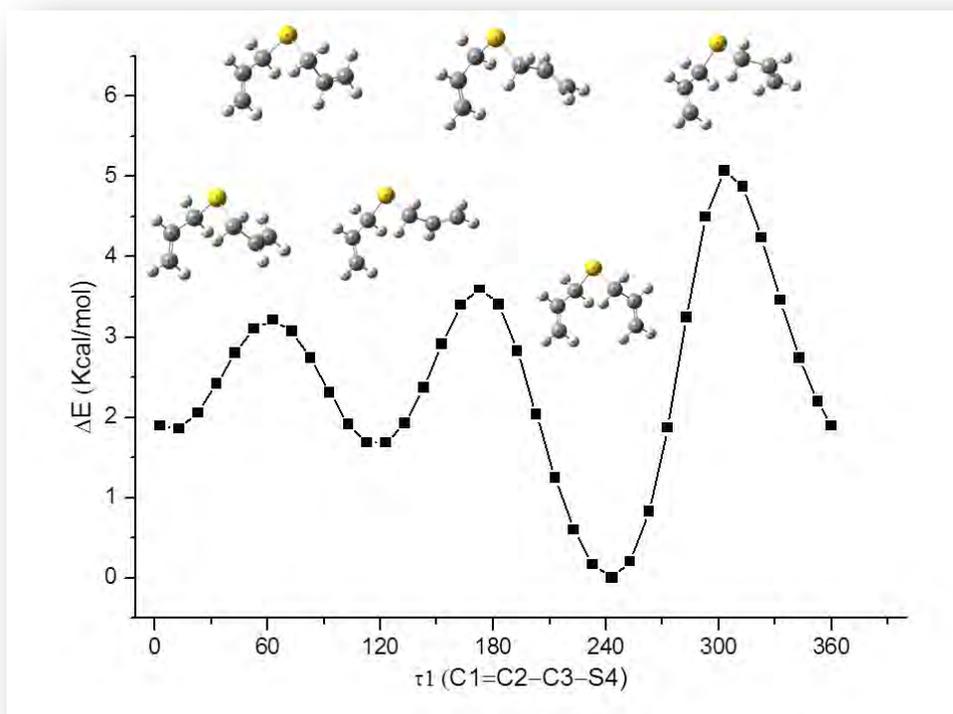


Figura 3.5 Curva de energía potencial del DAS calculada con el modelo B3LYP/6–31G (d, p) por variación de τ_1 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

Debido a la simetría del conformero I, no se realizó la variación de los ángulos de torsión τ_3 y τ_4 (ya que son simétricos a τ_2 y τ_1). A continuación se calcularon las curvas de energía potencial partiendo de la estructura gaga. La curva que se muestra en la Figura 3.6 corresponde a la variación de τ_2 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el conformero gaga ($\sim 168^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. Se encontraron dos mínimos adicionales, que fueron posteriormente optimizados. La estructura de uno de ellos concuerda con la correspondiente a la forma ggga. El segundo mínimo, que por ahora se llamará τ_2 -63, no coincide con ninguna de las estructuras optimizadas con anterioridad. Presenta una diferencia de energía libre con respecto al conformero I de $1,83 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Se optimizaron además los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales.

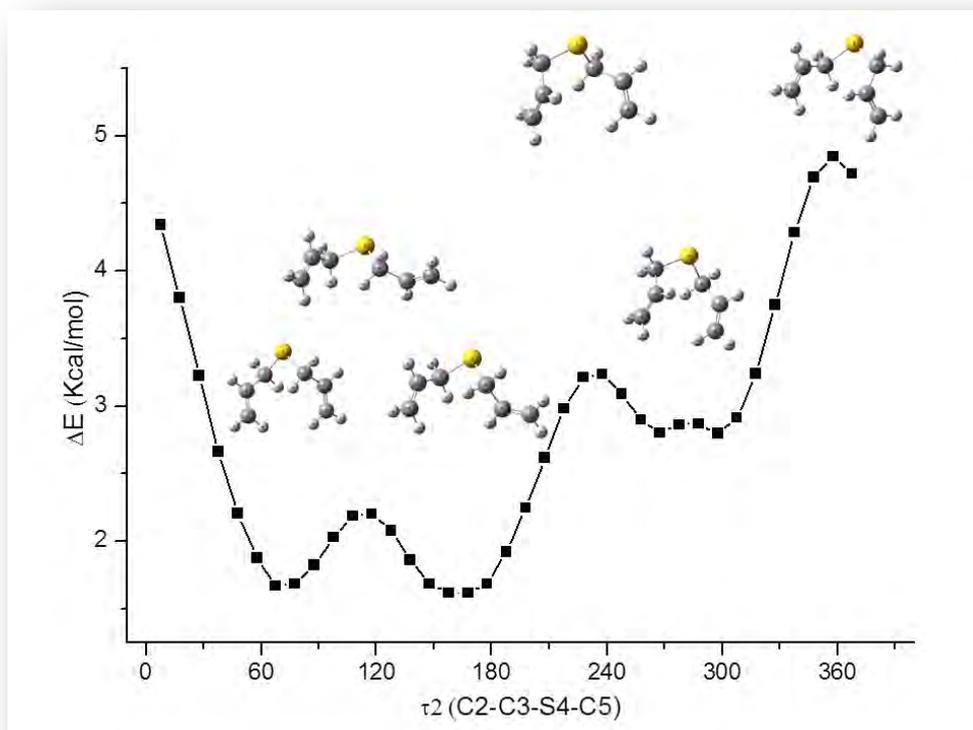


Figura 3.6 Curva de energía potencial del DAS calculada con el modelo B3LYP/6–31G (d, p) por variación de τ_2 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero gaga. Se incluyen los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

Por último, se calculó la curva de energía potencial partiendo del conformero τ_2-9 , variando τ_1 cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. Como puede verse en la Figura 3.7, esta curva presenta dos mínimos adicionales al conformero τ_2-9 . La estructura optimizada de uno de estos mínimos coincide con la forma ggga. El segundo mínimo, que por ahora se llamará τ_2-9 , corresponde a una nueva estructura, con una diferencia de energía libre con respecto al conformero I de $2,24 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Al igual que en los casos anteriores, se optimizaron los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales.

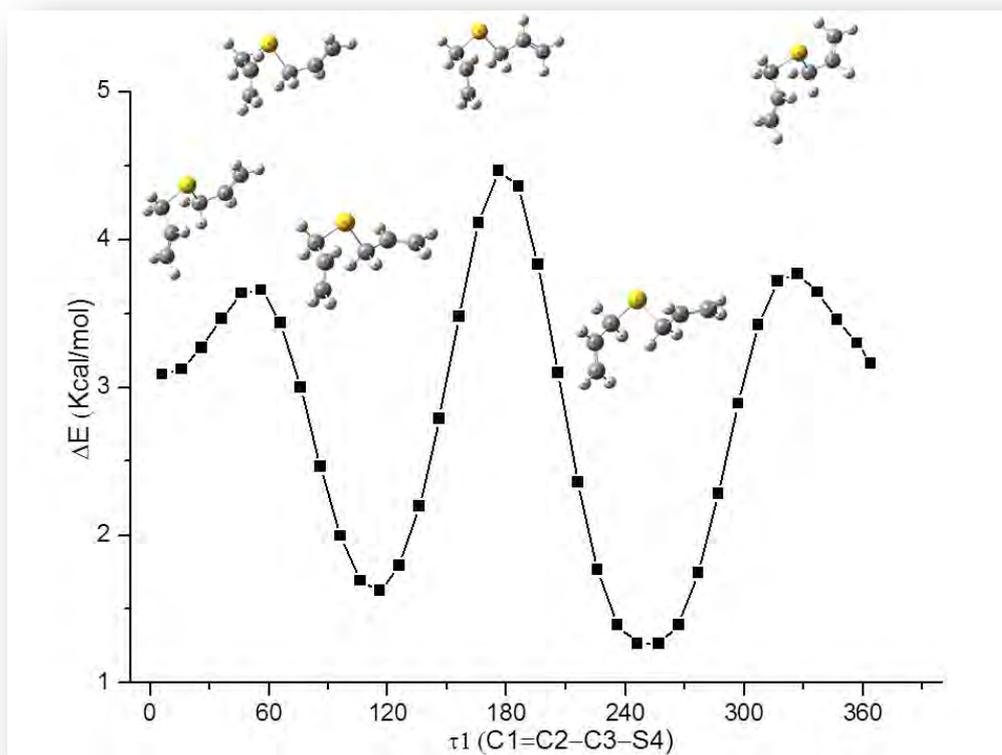


Figura 3.7 Curva de energía potencial del DAS calculada con el modelo B3LYP/6–31G (d, p) por variación de τ_1 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero gaga. Se incluyen los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

La Tabla 3.4 compendia los conformeros calculados con el modelo B3LYP/6–31G (d, p), ordenados según sus energías libres relativas. Se incluye además, en la segunda columna, la nomenclatura utilizada anteriormente para nombrar cada una de las estructuras. Para mayor claridad, se indicaron con diferentes colores los ángulos de torsión que fueron variados en cada una de las curvas de energía potencial de las Figura 3.4 – Figura 3.7. Por ejemplo, el valor de τ_2 señalado en color rojo corresponde a los 3 mínimos encontrados en la curva de la Figura 3.4 (se debe tener en cuenta que un valor del ángulo de torsión de 200° es equivalente a un valor de -160°). En la Tabla puede observarse claramente que las 3 estructuras en la que τ_2 está señalado en rojo (I, II y V) tienen valores aproximadamente iguales para los restantes 3 ángulos de torsión. Esto mismo puede extenderse al resto de las estructuras.

Tabla 3.4 Ángulos de torsión, energías con corrección de punto cero vibracional (en Hartrees), energías relativas con corrección de punto cero vibracional (en Kcal.mol⁻¹), energías libres (en Hartrees) y energías libres relativas (en Kcal.mol⁻¹) de los conformeros más estables del DAS calculados empleando el modelo B3LYP/6-31G (d, p).

Confórmero	Nomenclatura anterior	$\tau 1^a$	$\tau 2^b$	$\tau 3^c$	$\tau 4^d$	E(Hartree)	ΔE° (Kcal.mol ⁻¹)	G° (Hartree)	ΔG° (Kcal.mol ⁻¹)
I	agga	-117,2	70,2	70,2	-117,2	-632,671214	0,00	-632,705278	0,00
II	τ_2 -200	-114,0	-160,6	66,2	-116,2	-632,669474	1,09	-632,704344	0,59
III	gaga	113,8	167,7	65,5	-117,3	-632,669009	1,38	-632,704181	0,69
IV	ggga	118,0	82,0	65,0	-116,3	-632,668979	1,40	-632,704028	0,78
V	τ_2 -260	-116,0	-101,4	64,3	-118,4	-632,668173	1,91	-632,703353	1,21
VI	τ_1 -9	9,2	75,0	66,3	-114,6	-632,668577	1,65	-632,702887	1,50
VII	gaag	113,2	165,7	165,7	113,6	-632,667079	2,59	-632,702549	1,71
VIII	τ_2 -63	127,5	-63,3	90,1	-125,0	-632,667306	2,45	-632,702367	1,83
IX	ggag	115,7	74,6	160,3	113,5	-632,666599	2,89	-632,702176	1,95
X	τ_1 -6	9,0	-166,3	67,5	-117,4	-632,666751	2,80	-632,701721	2,24
XI	gggg	117	78,4	78,4	117	-632,665730	3,44	-632,701497	2,37

^a $\tau 1$ (C1=C2-C3-S4) (en azul y naranja las estructuras obtenidas de las curvas de la Figuras 3.5 y 3.7 respectivamente).

^b $\tau 2$ (C2-C3-S4-C4) (en rojo y verde las estructuras obtenidas de las curvas de la Figuras 3.4 y 3.6 respectivamente).

^c $\tau 3$ (C3-S4-C5-C6)

^d $\tau 4$ (S4-C5-C6=C7)

3.3 Población relativa de los diferentes confórmeros del DAS

Se calcularon los espectros vibracionales de cada uno de los confórmeros de la Tabla 3.4, obteniéndose en cada uno de los casos valores de números de ondas positivos, lo que caracteriza a estas estructuras como mínimos. Para continuar con el análisis, que será utilizado para interpretar los resultados experimentales, se considerarán solo las cuatro formas más estables (confórmeros I a IV).

En primer lugar se calculó la población relativa teórica de cada uno de los confórmeros. Para ello se empleó la Ecuación 1:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (\text{Ec.1})$$

en la que P_n es la proporción del confórmero n en el equilibrio a la temperatura T , A_n es la degeneración del confórmero n , G° la energía libre de Gibbs en cal.mol^{-1} , R es la constante de los gases ($R = 1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta en K. Considerando que cada uno de los cuatro confórmeros más estables presenta degeneración 2, se obtienen las poblaciones relativas teóricas que se presentan en la Tabla 3.5. Se calcularon las poblaciones relativas teóricas a tres temperaturas para su posterior comparación con diferentes resultados experimentales que se presentarán más adelante en este capítulo.

Tabla 3.5 Población porcentual de los conformeros I a IV a diferentes temperaturas calculadas empleando el modelo B3LYP/6–31G (d, p).

Conformeros	% (-130 °C)	% (24 °C)	% (150 °C)
I	79	51	43
II	9	20	21
III	7	16	19
IV	5	13	17

3.4 Estudio teórico vibracional

Se compararon los espectros IR y Raman de los cuatro conformeros más estables simulados teóricamente, con el objetivo de predecir la posibilidad de encontrar diferencias en los espectros que permitan determinar la presencia de dos o más formas, y en ese caso, cuál o cuáles serían las regiones con cambios más significativos, que podríamos considerar como sensores conformacionales. Las Figura 3.8 a Figura 3.9 muestran diferentes regiones de los espectros IR simulados para los cuatro conformeros de menor energía. Cada espectro fue multiplicado por un factor que tiene en cuenta el porcentaje teórico del conformero a 24 °C, con el fin de simular el aspecto que tendría el espectro en presencia de un equilibrio de los cuatro rotámeros. Para mayor claridad, se utilizó un color diferente para representar el espectro de cada conformero. Además, los números de ondas fueron escalados por el factor 0,961, de acuerdo a lo recomendado en la referencia 21. A continuación se analizarán cada una de estas regiones.

En la Figura 3.8 se grafican los espectros IR calculados para los cuatro conformeros en la región correspondiente a los estiramientos C–H. Para el conformero I, representado en color rojo, se esperan solo 5 bandas en esta zona del espectro IR. De los 5 modos vibracionales normales restantes, 4 presentan coeficientes de absortividad muy pequeños,

mientras que el quinto se encuentra solapado con otro modo más intenso. El espectro IR teórico del conformero II, representado en color azul, es coincidente con el del conformero I en esta zona, por lo que no se espera que el espectro IR experimental en esta región pueda brindar información sobre su presencia. Por otra parte, el espectro del conformero III, graficado en color verde, presenta diferencias significativas. Está compuesto por 6 bandas, dos de las cuales podrían observarse como hombros en el espectro del DAS. Por último, no se espera que el espectro IR en esta región permita la detección del conformero IV porque además de coincidir con el espectro del conformero I su intensidad es extremadamente baja.

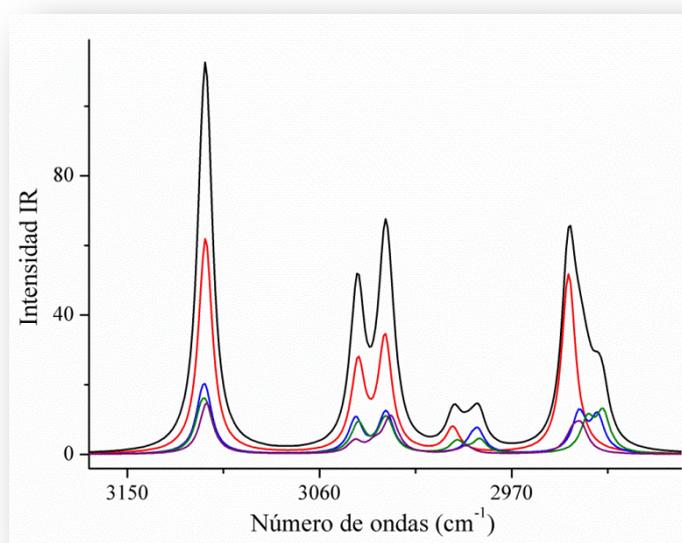


Figura 3.8 Espectros IR simulados entre 3200 y 2850 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

En la Figura 3.9 se presenta la región correspondiente al estiramiento C=C y las deformaciones ($-\text{CH}_2-$) y ($=\text{CH}_2-$). No se espera que el espectro IR en esta región permita la detección del conformero IV porque además de coincidir con el espectro de los conformeros II y III, las intensidades de los modos normales de la forma menos estable es muy baja. Por

otra parte, en la Figura 3.10 se observan los espectros IR calculados correspondiente a las deformaciones en fase y fuera de fase CCH y las torsiones en fase y fuera de fase para el grupo CH₂; no se espera que el espectro IR en esta región permita la detección del conformero IV porque además de coincidir con el espectro del conformero I su intensidad es baja. En la Figura 3.11 se observa la región correspondiente al balanceo y aleteo de los grupos CH₂ terminales, los estiramientos de los enlaces C–C y C–S–C y las deformaciones de los grupos CCH. Se espera que el espectro IR en esta región permita la detección de los conformeros II y III.

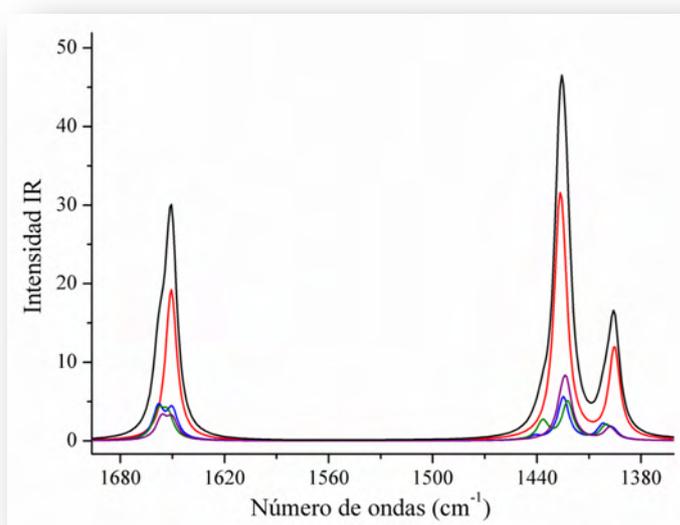


Figura 3.9 Espectros IR simulados entre 1700 y 1350 cm⁻¹ de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24 °C, calculados con la aproximación B3LYP / 6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalan con el factor 0,961 (Referencia 21).

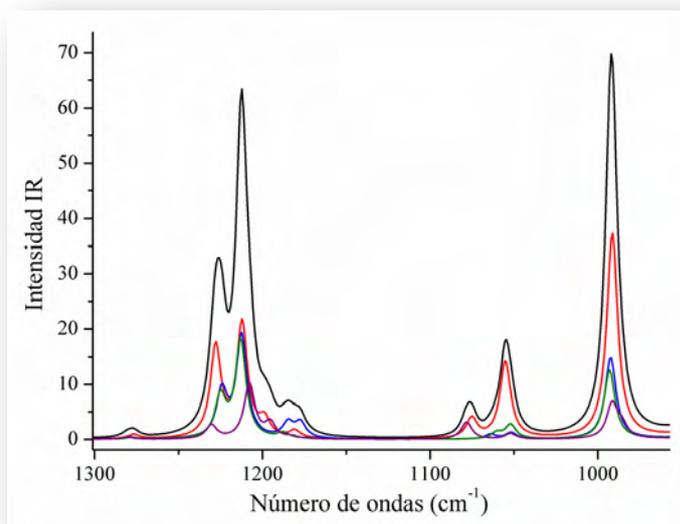


Figura 3.10 Espectros de IR simulados entre 1300 y 950 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

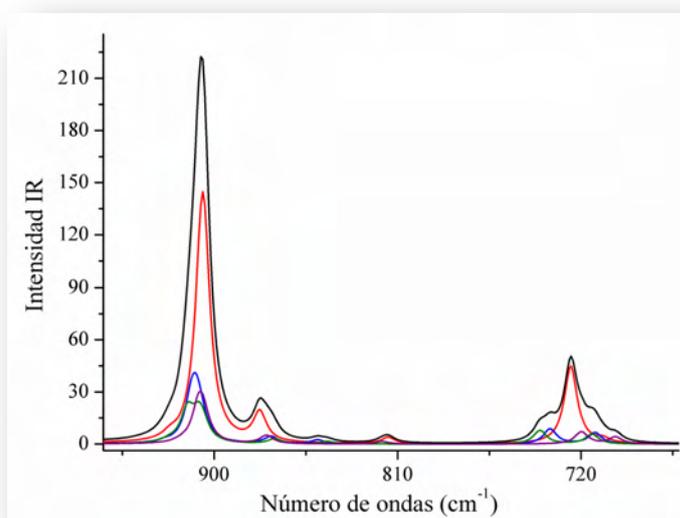


Figura 3.11 Espectros de IR simulados entre 970 y 620 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

En la Figura 3.12 se grafican los espectros IR calculados en la región correspondiente a las deformaciones en fase y fuera de fase del grupo C=C-C y los modos que representan la torsión en varias partes de la molécula. No se espera que el espectro IR en esta región permita la detección del conformero IV porque además de coincidir con el espectro del conformero I su intensidad es baja. En cambio las bandas características de los conformeros II y III podrían ser observadas en esta región. Más adelante se grafica la zona baja de los espectros IR calculados; como puede observarse en la Figura 3.13; en esta zona se presentan claras diferencias donde se identifican los conformeros II y III.

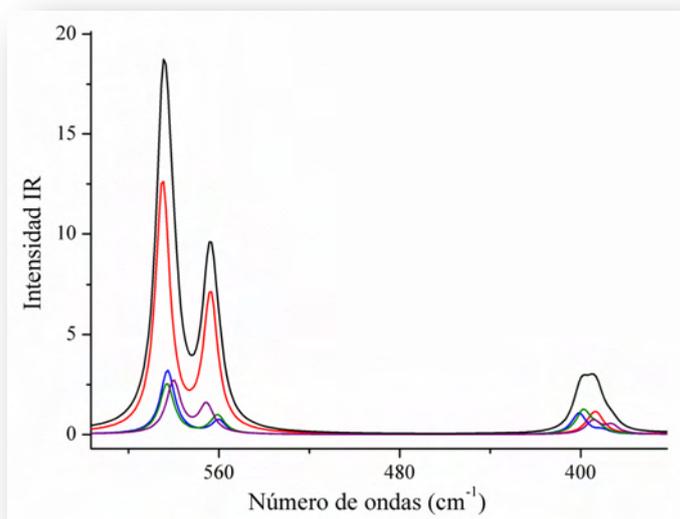


Figura 3.12 Espectros IR simulados entre 675 y 325 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

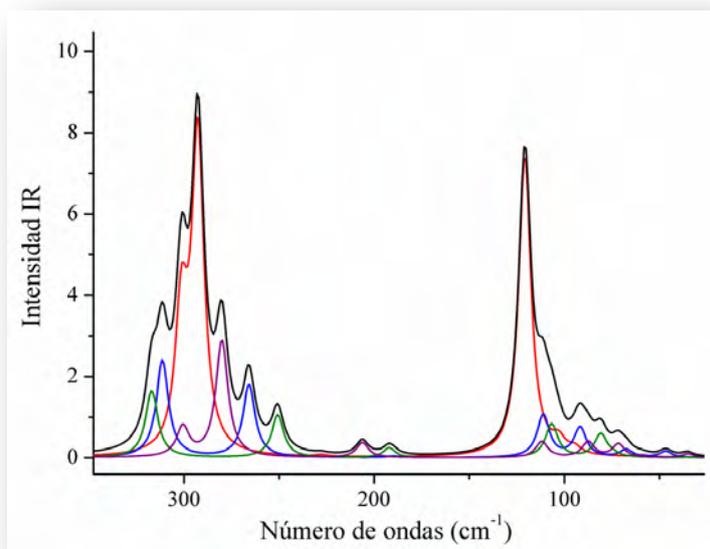


Figura 3.13 Espectros de IR simulados entre 370 y 20 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

También se grafican los espectros Raman, como se puede ver en las Figura 3.14 a Figura 3.19, donde al igual que en el caso de los espectros IR simulados, cada uno de ellos fue multiplicado por un factor que corresponde a su población calculada a 24 °C. En la Figura 3.14 se observa el espectro Raman simulado para el conformero I, representado en color rojo, en la zona correspondiente a los estiramientos C-H. Se predicen 5 bandas en esta región para el conformero más estable. Se identificaron claramente dos hombros en la envolvente de color negro originadas en los conformeros II y III, representados en color azul y verde respectivamente.

Por otra parte, en la Figura 3.15 se grafican los espectros en la región de los estiramientos C=C y las deformaciones ($-\text{CH}_2-$) y ($=\text{CH}_2-$). Desafortunadamente no se espera que el espectro Raman en esta región permita la detección del conformero IV ya que

se solapa con los hombros de los confórmeros II y III. Las bandas originadas en las deformaciones para el (CCH) y las torsiones para el (CH₂) en fase y fuera de fase, se pueden ver en la Figura 3.16. No se espera que el espectro Raman en esta región permita la detección del confórmero IV porque coincide con el espectro del confórmero I y además su intensidad es poco intensa. En cambio los confórmeros II y III presentan bandas que son perfectamente visibles para su identificación.

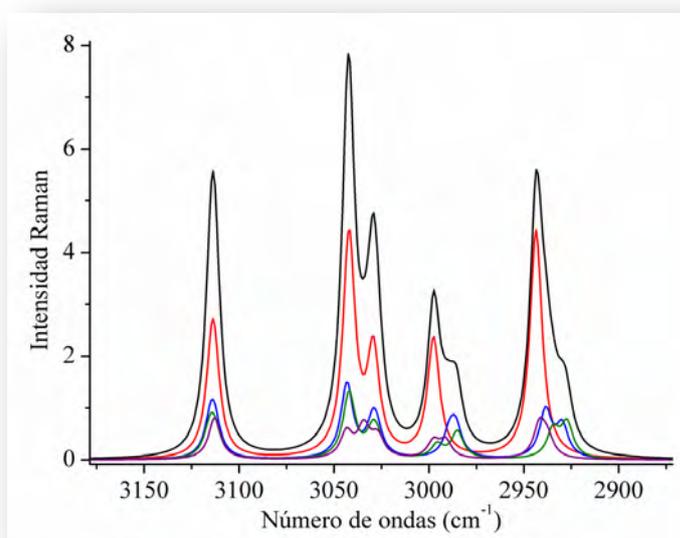


Figura 3.14 Espectros Raman simulados entre 3200 y 2850 cm^{-1} de los cuatro confórmeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Confórmero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Confórmero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Confórmero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Confórmero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro confórmeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

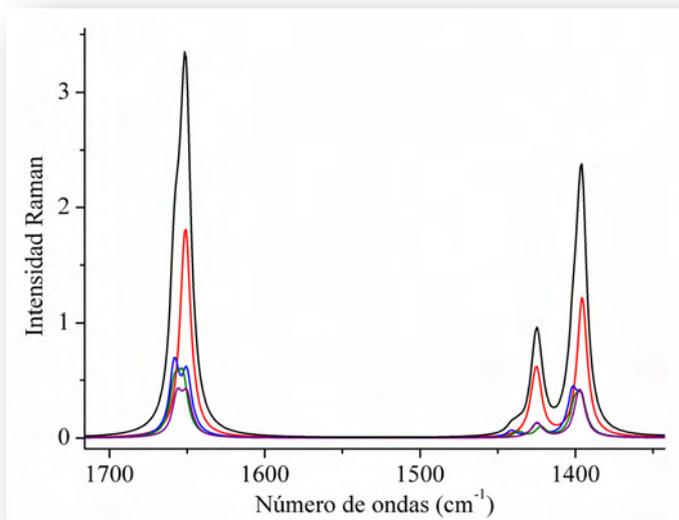


Figura 3.15 Espectros Raman simulados entre 1700 y 1350 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

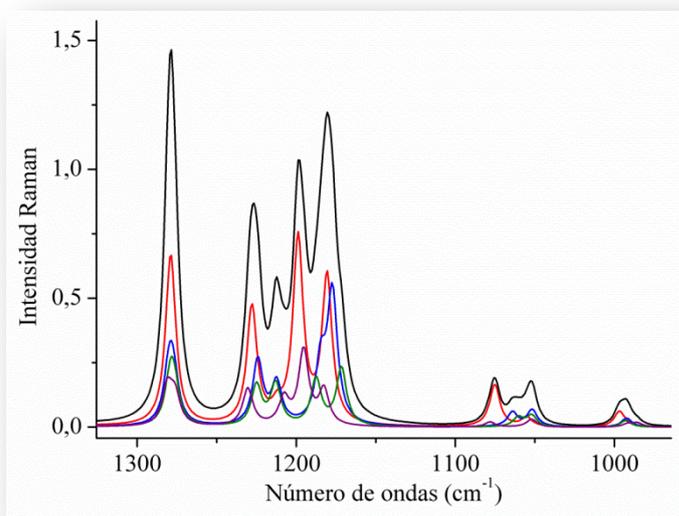


Figura 3.16 Espectros Raman simulados entre 1300 y 950 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; Conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; Conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; Conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; Suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

Para terminar con el análisis conformacional teórico en la Figura 3.17 se observan los espectros Raman en la región correspondiente a los modos $\rho(=CH_2)$, el $\omega(=CH_2)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-S-C)$ y las deformaciones del grupo (CCH). Se espera que el espectro Raman en esta región permita la detección de los conformeros II y III, con varias bandas plenamente visibles. Las deformaciones en fase y fuera de fase para los modos $\delta(C=C-C)$ y torsiones de la molécula DAS en los espectros Raman se observan en la Figura 3.18; se espera que el espectro Raman en esta región no permita la detección de los conformeros II, III y IV ya que sus bandas son solapadas por las del conformero I. En la Figura 3.19 se grafican los espectros Raman en la región correspondiente a la deformación (C-S-C) y modos de torsión. Como puede observarse en la figura, esta zona del espectro permite detectar en donde se la presencia de los conformeros II y III.

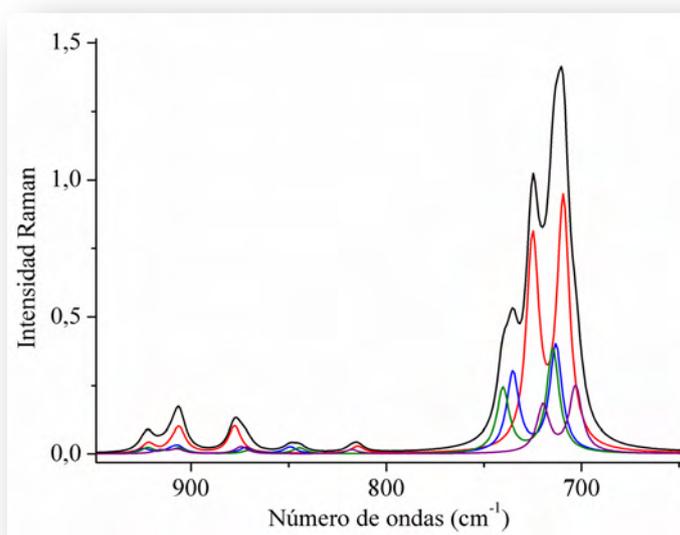


Figura 3.17 Espectros Raman simulados entre 970 y 620 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; conformero II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalan con el factor 0,961 (Referencia 21).

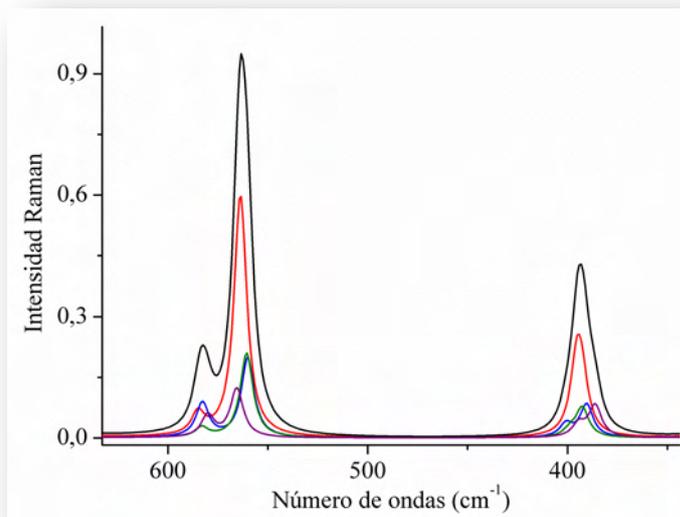


Figura 3.18 Espectros Raman simulados entre 675 y 325 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961 (Referencia 21).

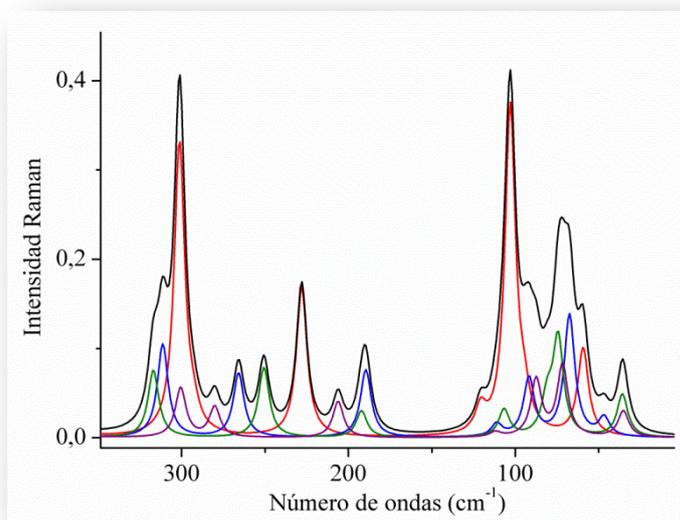


Figura 3.19 Espectros Raman simulados entre 370 y 20 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a 24°C, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Conformer I, espectro rojo escalado por el factor de 0,51; conformer II, espectro azul escalado por el factor de 0,20; conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; conformer IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; suma pesada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron con el factor 0,961(Referencia 21).

3.5 Espectros vibracionales experimentales del sulfuro de dialilo (DAS)

3.5.1. Espectros FTIR en fase vapor

No se encontró en la literatura referencias sobre el espectro IR del DAS en fase de vapor. Por ese motivo, en esta Tesis se estudiaron los espectros FTIR de esta especie en fase vapor en un rango de temperatura entre 293 y 423 K. El objetivo de estas experiencias variando la temperatura fue investigar la posibilidad de la presencia de un equilibrio conformacional. No se observaron signos de descomposición térmica de DAS en el rango de temperatura utilizado. En la referencia 22 se realizaron experimentos de pirólisis en el rango de 433–463 K del DAS en *n*-octano y en presencia de ciclohexeno como inhibidor de radicales libres. Los resultados demostraron que la descomposición fue unimolecular y siguió una cinética de primer orden. Como se mencionó en la introducción, la pirólisis del DAS a temperaturas más altas resultó en la formación de metiltiocetena y propeno, siendo el primero un compuesto inestable.^{3,4,5,6,7} La Figura 3.20 muestra el espectro FTIR en fase gaseosa del DAS tomado a temperatura ambiente, y la Tabla 3.6 lista los números de ondas IR observados en los espectros. Algunas de las absorciones presentan formas de bandas claras, que también se incluyen en la tabla. El espectro se interpretó por la presencia de solamente el conformero más estable. El ancho de las absorciones, debido a la estructura rotacional, no permite la observación de señales atribuibles a otros rotámeros. Este efecto es aún mayor a temperaturas más altas, debido al esperado ensanchamiento de las bandas IR con la temperatura, como puede observarse en la Figura 3.21 Estos espectros fueron tomados empleando la celda con camisa termostatizable descrita en el capítulo 2.

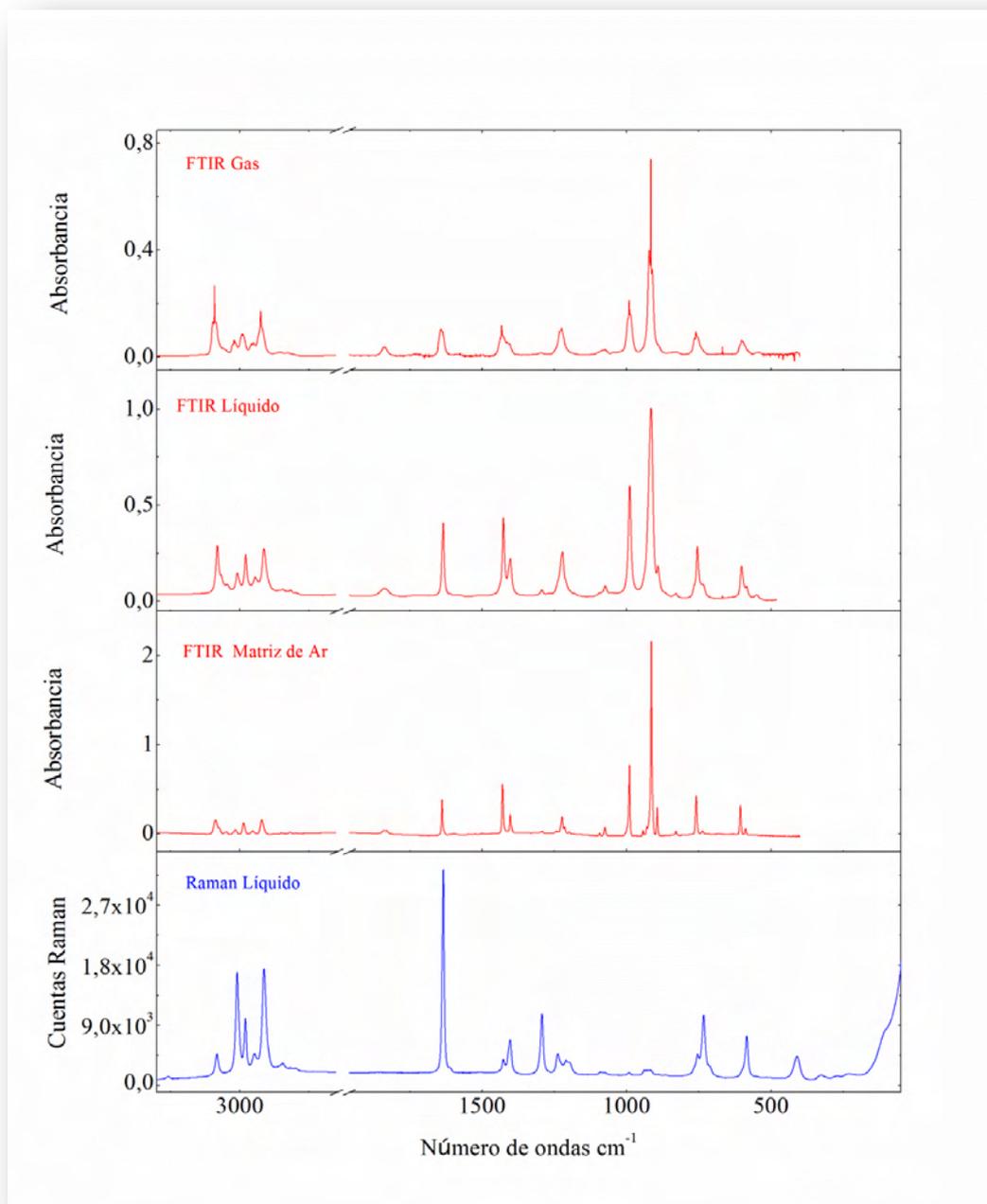


Figura 3.20 Espectros vibracionales del DAS. De arriba a abajo: espectro FTIR en fase gaseosa (presión 3 mbar, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos), espectro FTIR líquido (resolución 1 cm⁻¹, 128 barridos), espectro FTIR en matriz de argón (1:1000 DAS:Ar, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos) y espectro Raman (láser 514,5 nm 1 W, tiempo de acumulación 10 s, 16 barridos).

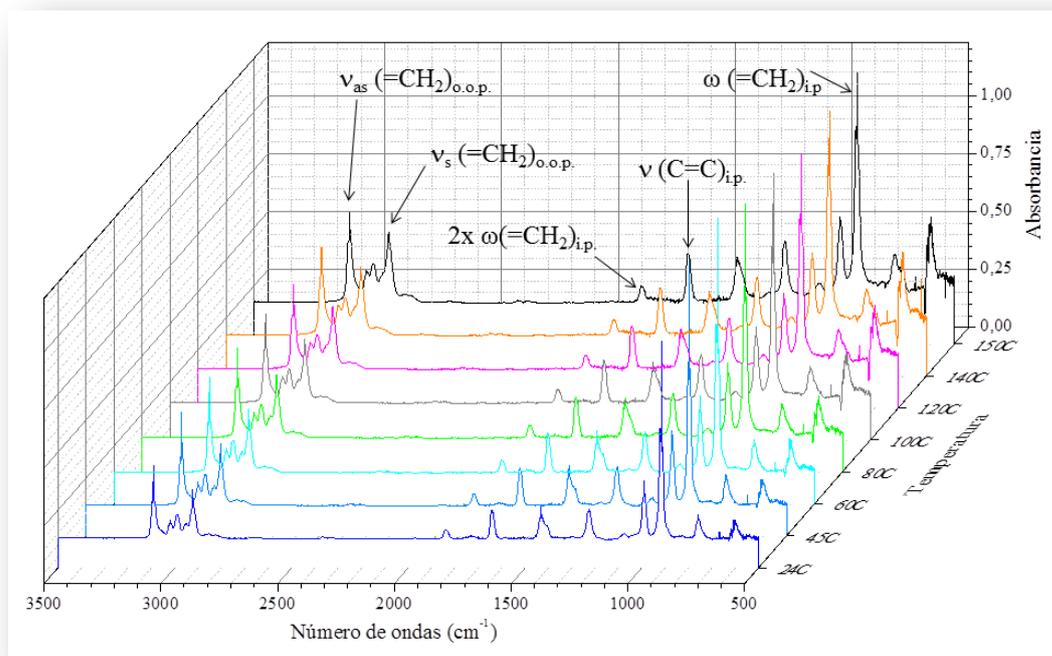


Figura 3.21 Espectros FTIR del DAS en fase gaseosa a diferentes temperaturas.

3.5.2. Espectros FTIR aislado en matriz de argón

Se registraron los espectros FTIR de matrices de DAS en Ar en diferentes proporciones (DAS:Ar 1:1250, 1:1000, 1:200). Los espectros son idénticos para las diferentes condiciones, lo que permite despreciar el aporte de especies diméricas en los espectros. No se observó fotoisomerización en los espectros FTIR de las matrices como consecuencia de la irradiación con luz UV–visible de amplio espectro. Tampoco se observó la descomposición como consecuencia de la fotólisis, por lo que se concluye que el DAS es fotoestable cuando se somete a radiación en el rango de longitudes de ondas de 200–800 nm. En la Tabla 3.6 también se compilan los números de ondas observados en los espectros IR del DAS aislado en matriz de Ar; el espectro se incluye en la Figura 3.20. Las bandas más intensas de los espectros se asignaron al conformero I. Algunas absorciones fueron interpretadas por la presencia de los conformeros II y III, como se discutirá en detalle más adelante. Esto se debe

a que cuando una especie se aísla en una matriz a bajas temperaturas, el ancho de las bandas IR disminuye debido a la desaparición tanto de la rotación, responsable de la forma de banda de los espectros IR en fase gaseosa, como de las interacciones intermoleculares, que son importantes en las fases condensadas. La espectroscopia IR de especies aisladas en matrices a temperaturas criogénicas aparece entonces como una técnica muy adecuada para el estudio del equilibrio conformacional.

3.5.3. Espectros FTIR en fase líquida

El espectro IR del DAS en fase líquida ya fue reportado.² Los números de onda de las bandas IR observadas en el espectro FTIR líquido tomados en esta Tesis, y asignados a la forma más estable, son completamente consistentes con los reportados (ver Tabla 3.6). Sin embargo, algunas pequeñas señales observadas en el espectro FTIR del líquido tomado en este trabajo pueden interpretarse como surgidas de la presencia de los conformeros II y/o III. En la Tabla 3.6 se presenta una asignación tentativa. Los cambios en los números de ondas en el espectro de IR del líquido puro con respecto al espectro de la fase gaseosa son muy pequeños, lo que indica que la interacción intermolecular en el líquido no es significativa.

3.5.4. Espectro Raman en fase líquida

El espectro Raman del DAS en fase líquida medido en esta Tesis, empleando un láser de 514.5 nm como radiación de excitación, se comparó con el reportado en la Referencia 11. Algunas bandas adicionales, no mencionadas en la referencia, fueron detectadas y asignadas a los conformeros II y/o III (ver Tabla 3.6). El espectro se presenta en la Figura 3.20. También se realizaron medidas de depolarización Raman para el DAS en estado líquido. Al presentar la molécula diferentes conformeros en equilibrio con bandas claramente solapadas, la

interpretación de los espectros medidos con polarización paralela y perpendicular resultó muy complicada, motivo por el cual no fueron incluidos en esta Tesis.

En la Tabla 3.6 también se incluye una asignación tentativa de las absorciones IR y las bandas Raman observadas en los espectros. Esta asignación se basó principalmente en los resultados de los cálculos teóricos y también en la comparación con moléculas relacionadas y la asignación propuesta anteriormente.¹¹

3.6 Interpretación de los espectros vibracionales experimentales

Los espectros vibracionales experimentales del DAS se interpretaron teniendo en cuenta la predicción teórica del equilibrio conformacional entre cuatro rotámeros (confórmeros I–IV). A partir del análisis de los espectros IR y Raman simulados, representados en la Figura 3.22 y Figura 3.23, se espera que la región espectral correspondiente a los modos de estiramiento C–S–C sea una de las más sensibles a la conformación adoptada por la molécula. Aunque las bandas que corresponden a los diferentes rotámeros no están completamente resueltas debido a los pequeños cambios de número de ondas entre los modos vibracionales, después de la deconvolución de los espectros experimentales, se puede observar claramente la presencia de equilibrio conformacional. La Figura 3.22 representa una comparación entre los espectros IR y Raman experimentales deconvolucionados para el líquido puro con los espectros simulados para los cuatro confórmeros usando la aproximación B3LYP/6–31G (d,p). Como se puede apreciar en la Figura, los espectros experimentales pueden explicarse satisfactoriamente por la contribución de los confórmeros I–IV.

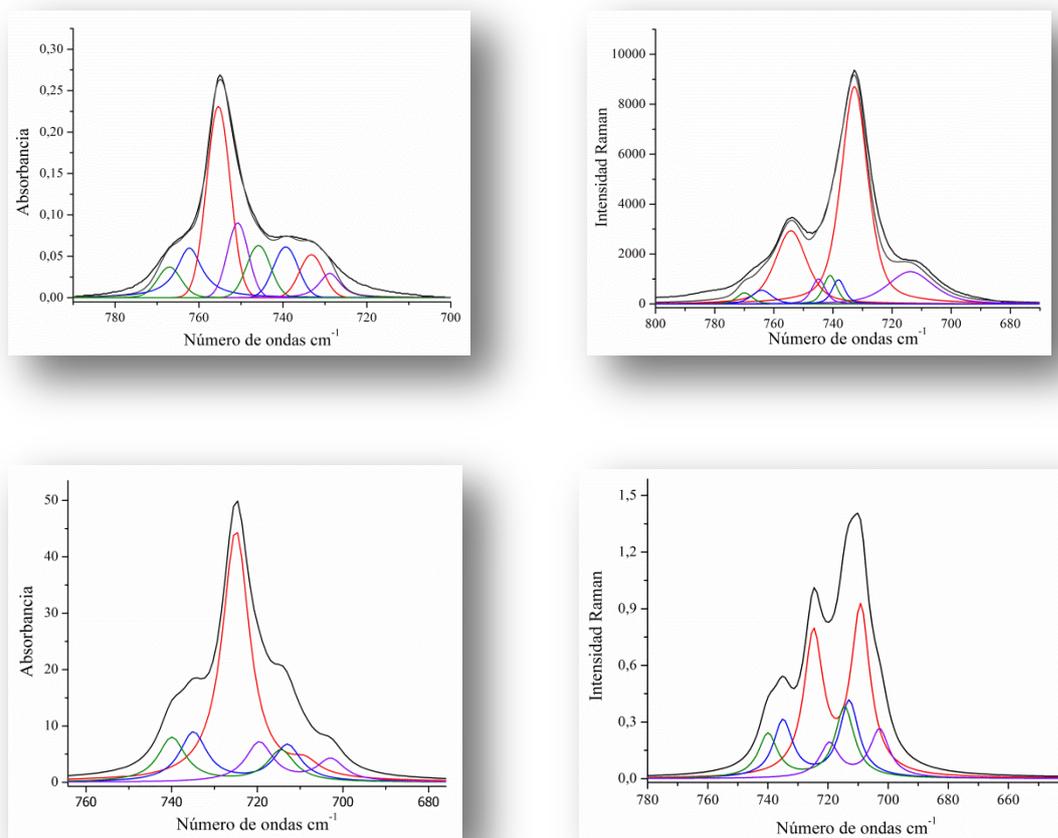


Figura 3.22 Arriba a la izquierda: espectro FTIR del DAS líquido (resolución 1 cm^{-1} , 128 acumulaciones) entre 800 y 700 cm^{-1} (línea negra) y picos individuales después de la deconvolución (líneas de color); arriba a la derecha: espectro Raman del DAS líquido (láser $514,5\text{ nm}$ 1 W , tiempo de adquisición de 10 s , 16 acumulaciones) entre 785 y 685 cm^{-1} (línea negra) y picos individuales después de la deconvolución (líneas de color); abajo: espectros IR simulados (izquierda) y Raman (derecha) entre 775 y 675 cm^{-1} de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, calculados con la aproximación B3LYP/6–31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor $0,52$; conformero II, espectro azul escalado por el factor de $0,19$; conformero III, espectro verde escalado por el factor de $0,16$; conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de $0,13$; suma ponderada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de onda están escalados por el factor $0,961$.²¹

Los espectros FTIR aislados en matriz de Ar del DAS también son indicativos de la presencia de equilibrio conformacional. En general, los espectros de una especie aislada en una matriz a temperaturas criogénicas se caracterizan por absorciones estrechas y bien definidas y, por esta razón, son ideales para la detección de conformeros. Sin embargo, en el presente caso la mayoría de las absorciones no se resuelven completamente debido a la

presencia de cuatro conformeros y también a las pequeñas diferencias de números de ondas entre los diferentes modos vibracionales de cada una de los rotámeros. La Figura 3.23 muestra la comparación entre el espectro FTIR deconvolucionado de la matriz 1:1000 DAS:Ar y los espectros simulados para los cuatro conformeros en tres regiones seleccionadas. No fue posible explicar completamente el espectro FTIR experimental del DAS aislado en Ar considerando solamente el conformero I, mientras que fue posible ajustarlo satisfactoriamente teniendo en cuenta una mezcla de los cuatro conformeros.

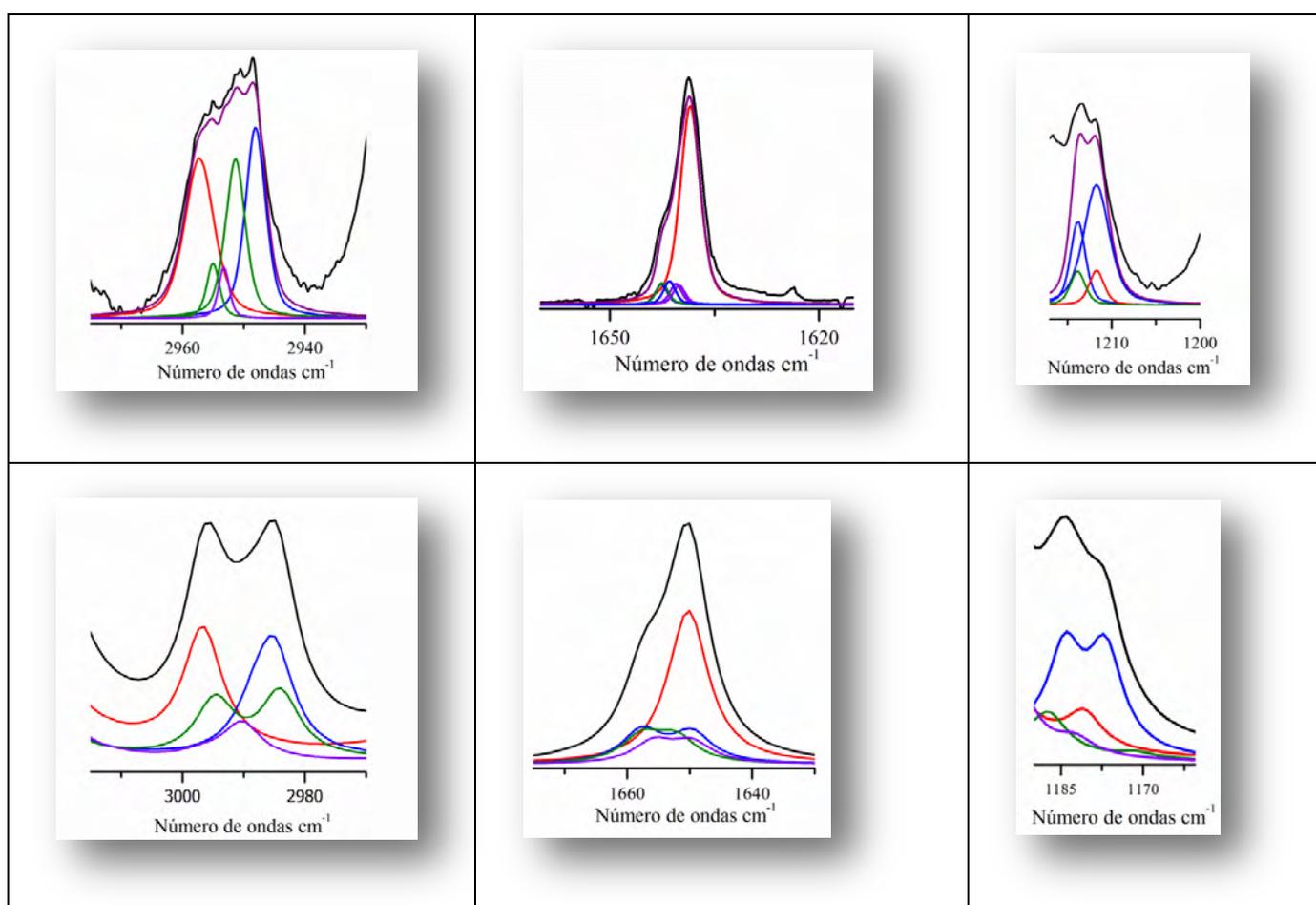


Figura 3.23 Parte superior: regiones seleccionadas del espectro FTIR de la matriz de argón del DAS (1:1000 DAS:Ar, temperatura 10 K, resolución $0,5 \text{ cm}^{-1}$, 128 acumulaciones, línea negra) y picos individuales después de la deconvolución (líneas de color); abajo: espectros IR simulados en las regiones seleccionadas de los cuatro conformeros más estables del DAS, escalados por sus abundancias relativas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Conformero I, espectro rojo escalado por el factor 0,52; conformero II, espectro azul escalado por el actor de 0,19; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,16; conformero IV, espectro violeta escalado por el factor de 0,13; suma ponderada de los espectros de los cuatro conformeros, espectro negro. Los números de ondas están escalados por el factor 0.961.²¹

Aunque con intensidad moderada, la banda a 860 (FTIR en fase vapor), 852 (FTIR en matriz de Ar), 866 (FTIR del líquido) y 865 cm^{-1} (Raman del líquido), que aparece en una ventana espectral libre de señales del conformero I, es indicativa de la presencia de otras formas conformacionales. De acuerdo con los espectros vibracionales calculados (ver Tabla 3.6, Figura 3.11 y Figura 3.17) estas señales pueden atribuirse a los modos vibracionales calculados a 849 (conformero II) y 844 (conformero III), asignados a la deformación CH_2 .

En la Tabla 3.6 se listan los números de ondas experimentales en (cm^{-1}) identificados en los espectros FTIR del sulfuro de dialilo en fase gaseosa, aislado en matriz de argón, en fase líquida y Raman del líquido: Se incluyen en la tabla los números de ondas, intensidades IR y actividades de dispersión Raman calculados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Se propone una asignación tentativa teniendo en cuenta, fundamentalmente, los resultados de los espectros calculados para los cuatro conformeros, junto con el análisis de la Figura 3.22 a la Figura 3.23.

Tabla 3.6 Números de ondas experimentales (cm^{-1}) observados en los espectros FTIR del vapor, en matriz de argón y de la fase líquida y Raman del DAS líquido, números de ondas, intensidades I IR (km/mol), actividades de dispersión Raman, I Ra ($\text{Å}^4/\text{amu}$), calculados y asignación tentativa.

FTIR		Raman		Referencia 11		B3LYP/6-31G(d,p)			Asignación tentativa		
Vapor	Matriz-Ar	Líquido	Líquido	IR Líquido	Raman Líquido	$\nu(\text{cm}^{-1})^a$	I IR	I Ra			
1	}C	}1	3081	3082	3083 s	3082 (11) dp	3113,6	<1	43	$\nu_{\text{as}} (=CH_2)_{i.p.}$	
							3112,6	34	96	$\nu_{\text{as}} (=CH_2)_{o.o.p.}$	
1	}A	}1		3009		3010 (36) p	3041,5	<1	171	$\nu_s (-CH-)_{i.p.}$	
			3015,5	3009	3009 m		3041,4	14	42	$\nu_s (-CH-)_{o.o.p.}$	
1	}B	}1	2985,3	2979	2979 s	2980 (18) p	3028,7	14	86	$\nu_s (=CH_2)_{i.p.}$	
							3028,1	3	15	$\nu_s (=CH_2)_{o.o.p.}$	
1	}B	}1	2957,0	2944	2947	2944 m	2948 (11) dp	2996,8	3	43	$\nu_{\text{as}} (-CH_2-)_{i.p.}$
			2948,5					2996,6	<1	70	$\nu_{\text{as}} (-CH_2-)_{o.o.p.}$
1	}A	}1		2912		2912 (38) p	2985,0	9	76	Confórmero II	
							2984,0	7	84	Confórmero III	
1	}A	}1	2912	2912	2912 s		2942,8	<1	178	$\nu_s (-CH_2-)_{i.p.}$	
1838			1829	1838	1838		2942,5	29	38	$\nu_s (-CH_2-)_{o.o.p.}$	
										$\times \omega (=CH_2)_{i.p.}$	
							1657,5	6	58	Confórmero II	
							1657,5	6	46	Confórmero III	
							1651,9	<1	15	$\nu (C=C)_{o.o.p.}$	
1	}B	}1	1638,7	1634	1635 m	1635 (100) p	1650,1	10	51	$\nu (C=C)_{i.p.}$	
1											

FTIR Vapor	Matriz-Ar		Raman	Referencia 11		B3LYP/6-31G(d,p)			Asignación tentativa
	Matriz-Ar	Líquido	Líquido	IR Líquido	Raman Líquido	$\nu(\text{cm}^{-1})^a$	I IR	I Ra	
860	892,7	890	890	890 w	890 (4) p	877,6	10	3	ρ ($=\text{CH}_2$) _{i.p.}
	852	866	865			848,9	3	2	Confórmero II
826						844,1	2	2	Confórmero III
	828,5	829	831			814.4	2	1	ρ ($=\text{CH}_2$) _{o.o.p.}
54) } A	767,3	766	766			740,0	14	22	Confórmero III
	761,0					735,0	13	23	Confórmero II
	757,8	755	754	754 m	757 (27) p?	725,0	25	22	ν_{as} (C-S-C)
	737,2	739				714,5	10	35	Confórmero III
						713,0	10	30	Confórmero II
600	735,1	733	732	736 w	732 (45) p	708,9	1	25	ν_s (C-S-C)
		601		601 m	603 (5) p	584,7	7	1	τ
	1) } 1)								
	587,0	584	583	584 w	588 (31) p	564,0	4	16	τ
			410	417 vw	409 (18) p	395,8	<1	5	δ (C=C-C) _{i.p.}
						391,4	<1	3	δ (C=C-C) _{o.o.p.}
			326		323 (5) p	301,9	2	8	δ (C-S-C)
						292,0	4	<1	τ
			271			265,7	3	5	Confórmero II
						250.6	2	6	Confórmero III
			230		237 (7) p	226,4	<1	4	τ
						122,8	4	1	τ
			117			97,7	<1	9	τ
						91,5	<1	1	τ
						61,3	<1	2	τ

3.7 Determinación de la pureza del DAS mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

El sulfuro de dialilo fue obtenido de fuentes comerciales (Alfa Aesar *A Johnson Matthey Company*, 98% de pureza) y posteriormente purificado por sucesivas destilaciones trampa a trampa en línea de vacío. Es un líquido incoloro y con olor característico del ajo, con una presión de vapor de 2,9 mbar a 20 °C y una densidad de 0,888 g/cm³ a 20 °C²³. Se determinaron los puntos de solidificación y fusión del DAS, obteniéndose valores de -118 y -78 °C, respectivamente.

Con el objeto de confirmar la identidad de la muestra y determinar su pureza se realizó una cromatografía gaseosa con detección mediante espectrometría de masas. Para ello se preparó una solución de DAS en acetona (CH₃C(O)CH₃) de aproximadamente 200 ppm. El solvente fue previamente secado con tamiz molecular. Los parámetros empleados en la determinación se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Parámetros utilizado en la determinación de Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas, GS-MS, de una solución de 200 ppm de DAS en acetona.

Gas portador	He
Columna	19091J-433 HP-5
Longitud de la columna	30 m
Diámetro interno de la columna	0,25 mm
Espesor de la película	μ m
Volumen inyectado	1 μl
Temperatura de la columna	70 °C
Temperatura de inyección	200 °C
Modo de inyección	Split
Modo de control de flujo	Presión
Presión	100,6 kPa
Flujo total	41,8 ml/min
Flujo en la columna	1,85 ml/min
Velocidad lineal	54,6 cm/s

Flujo de purga			3,0 ml/min
Split ratio			20,0
Programa de temperatura del horno			
Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	
–	70,0	3,00	
5,00	150,0	1,00	
Programa de presión			
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo (min)	
–	100,6	2,00	
7,0	250,0	7,00	
Temperatura de la fuente de iones			200,0 °C
Temperatura de la interfase			250,0 °C
Tiempo de corte del solvente			3 min
Rango de masas			10–500
Energía de ionización			70 eV

En la Figura 3.24 muestra el cromatograma obtenido empleando las condiciones especificadas en la Tabla 3.7. Como puede observarse en la Figura, el cromatograma presenta un único pico con un tiempo de retención de 6,65 minutos. Según pudo determinarse mediante el análisis del espectro de masas, este pico corresponde a la elusión del DAS.

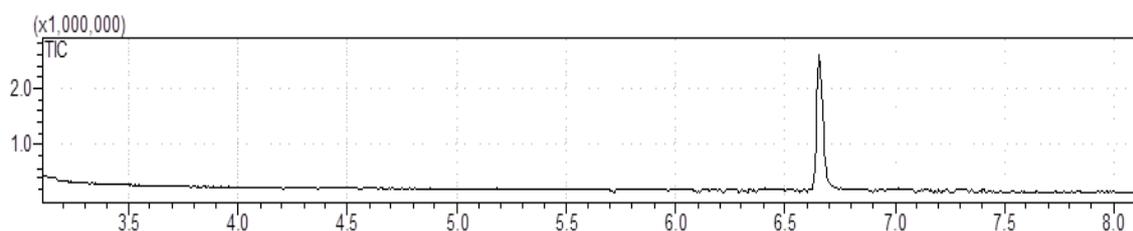


Figura 3.24 Cromatograma de una solución de 200 ppm de DAS en acetona empleando los parámetros de la Tabla 3.7.

La Figura 3.25 presenta el espectro de masas obtenido para el pico del DAS, luego de restar el espectro de masas de la línea de base del cromatograma. La Tabla 3.8 lista la

relación masa/carga (m/z) de los fragmentos observados en el espectro de masas del DAS, la abundancia relativa de cada fragmento, una asignación tentativa. Solo se incluyen en la tabla aquellos iones con intensidades relativas porcentuales mayor que el 1 %.

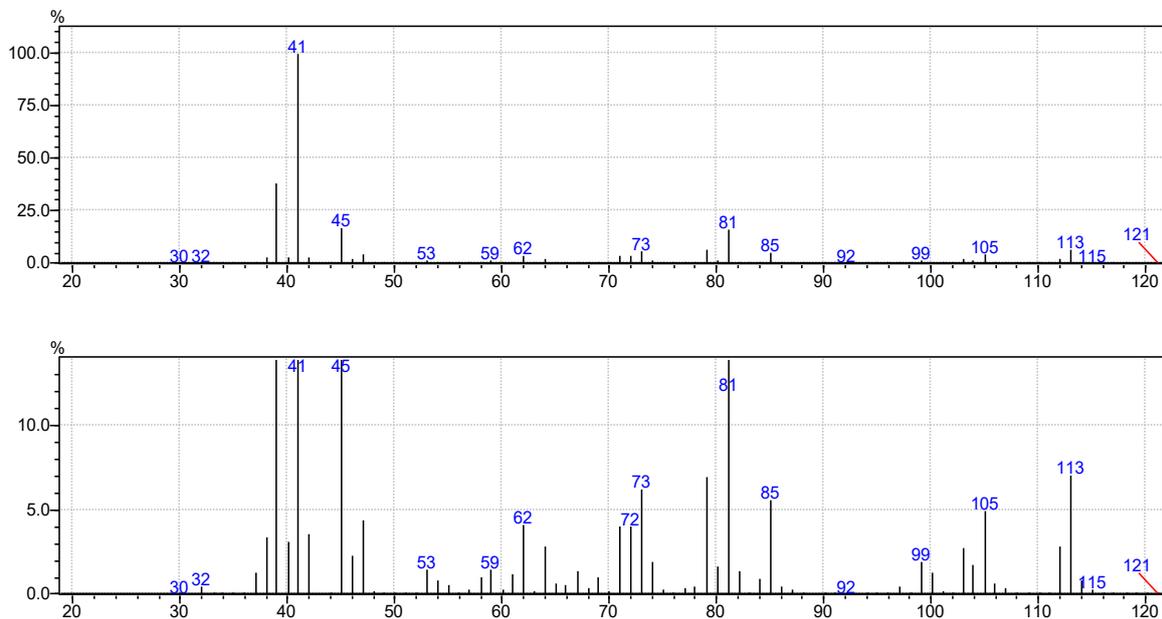


Figura 3.25 Espectros de masas por impacto electrónico del DAS. En el espectro inferior se amplió la escala de intensidades para que puedan observarse los iones menos intensos.

Numerosos trabajos publicados informan la utilización de cromatografía gaseosa para la detección de DAS a partir de mezclas de compuestos. Se ha utilizado fundamentalmente para la investigación de los volátiles del ajo,²⁴ la detección de esta y otras especies relacionadas en leche materna,²⁵ y su efecto quimioprotector contra la mutagénesis.²⁶ En algunos caso se emplea la espectrometría de masas como método de detección, sin embargo son escasos los trabajos en los que se presenta en espectro de masas del DAS. Solo se han encontrado dos referencias en las que se informan los fragmentos iónicos más abundantes del espectro de masas del DAS, medidos en ambos casos a partir de mezclas, y en las mismas condiciones que se utilizaron en esta Tesis, es decir con una energía de ionización de 70 eV, una temperatura para la fuente de iones de 200 °C, y He como gas portador. Sin embargo, los resultados son diferentes a los que se presentan en la Tabla 3.8, y además muy distintos entre

sí. El más reciente de estos trabajos, publicado en el año 2003, realiza un estudio comparativo de técnicas de extracción de los componentes del ajo, mediante determinaciones de GC-MS.²⁷ El pico base, correspondiente a una abundancia relativa del 100 %, aparece a una relación de $m/z = 69$. En el espectro medido en esta Tesis este pico presenta una abundancia de solo 1 %, y podría ser asignado tanto al fragmento $[SC_3H]^+$ como a la especie $[C_5H_9]^+$. En el segundo caso, el fragmento iónico formado proviene de un reordenamiento que involucra al menos la ruptura de tres enlaces y la formación de un nuevo enlace. El resto de los fragmentos reportados en la referencia 27 se observaron a una relación masa/carga de 99 (27,9), 73 (27,8), 113 (21,6), 79 (19,6) y 85 (16,7) (entre paréntesis se indica la abundancia relativa porcentual). Como puede apreciarse en la Tabla 3.8, estos fragmentos fueron detectados en este trabajo, aunque en todos los casos presentaron abundancias relativas porcentuales menores o iguales que 7 %. Por otra parte, los fragmentos más abundantes de la Tabla 3.8 no se reportan en la referencia 27. Por el contrario, en un trabajo anterior en el que se estudian los volátiles del ajo,²⁶ los fragmentos más abundantes en el espectro de masas del DAS fueron: 45 (100), 39 (60), 41 (46), 114 (40), 99 (31), (25), 47 (22) y 71 (13). Comparando estos valores de m/z , y sus abundancias relativas indicadas entre paréntesis, y el espectro de masas medido en esta Tesis puede concluirse que, a pesar de diferir en las intensidades relativas, ambos espectros coinciden en los 3 fragmentos más abundantes.

Tabla 3.8 Fragmentos observados en el espectro de masas por impacto electrónico del DAS, intensidad relativa porcentual y asignación tentativa.

m/z	Abundancia relativa (%) ^a	Asignación tentativa
37	1	$[C_3H]^+$
38	3	$[C_3H_2]^+$
39	38	$[C_3H_3]^+$
40	3	$[C_3H_4]^+$

m/z	Abundancia relativa (%) ^a	Asignación tentativa
41	100	CH ₂ =CHCH ₂ ⁺
42	3	[¹³ CC ₂ H ₅] ⁺
45	17	HCS ⁺
46	2	H ₂ CS ⁺
47	4	H ₃ CS ^{+ b}
53	2	C ₄ H ₅ ^{+ b}
58	1	[C ₂ H ₂ S] ⁺
59	1	CHCH ₂ S ⁺
61	1	[C ₂ H ₅ S] ^{+ b}
62	4	[C ₂ H ₆ S] ^{+ b}
64	3	[C ₅ H ₄] ^{+ b}
67	1	[C ₅ H ₇] ^{+ b}
69	1	[SC ₃ H] ⁺ / [C ₅ H ₉] ^{+ b}
71	4	[C ₃ H ₃ S] ⁺
72	4	[C ₃ H ₄ S] ⁺
73	6	CH ₂ CHCH ₂ S ⁺
74	2	[C ₃ H ₆ S] ^{+ b}
79	7	[C ₆ H ₇] ^{+ b}
80	2	[C ₆ H ₈] ^{+ b}
81	17	[C ₆ H ₉] ^{+ b}
82	1	[C ₆ H ₁₀] ^{+ b}
84	1	[C ₄ H ₄ S] ^{+ b}
85	6	[C ₄ H ₅ S] ^{+ b}
99	2	[C ₅ H ₇ S] ^{+ b}
100	1	CH ₂ CHCH ₂ SCH ₂ CH ⁺
105	3	[C ₆ HS] ⁺
112	3	[C ₆ H ₈ S] ⁺ / [M-2H] ⁺
113	6	[C ₆ H ₉ S] ⁺ / [M-H] ⁺
114	1	CH ₂ CHCH ₂ SCH ₂ CHCH ₂ ⁺ / M ⁺

^[a] Solo se incluyen los fragmentos con abundancias relativas porcentuales ≥ 1 %.

^[b] Fragmentos producidos por reordenamientos atómicos.

3.8 Reacción fotoquímica entre DAS y O₂ en fase gaseosa

Se estudiaron las reacciones fotoquímicas entre el DAS y oxígeno molecular en fase gaseosa. En primer lugar se verificó que el vapor del DAS es estable a la radiación de longitudes de ondas entre 200 y 800 nm. Se realizaron varias experiencias de reacciones fotoquímicas en fase gaseosa entre DAS y oxígeno molecular, O₂, partiendo de diferentes presiones y proporciones de los reactantes (entre DAS:O₂ 1:1 y 1:100) y empleando luz de diferentes rangos de longitud de onda (200–800, 400–800, 350–450 o 280–320 nm). Los fotoproductos producidos durante las reacciones fotoquímicas en fase gaseosa se identificaron inequívocamente a través de los espectros de IR, debido a las estructuras de vibrorrotación características o formas de bandas de las absorciones.

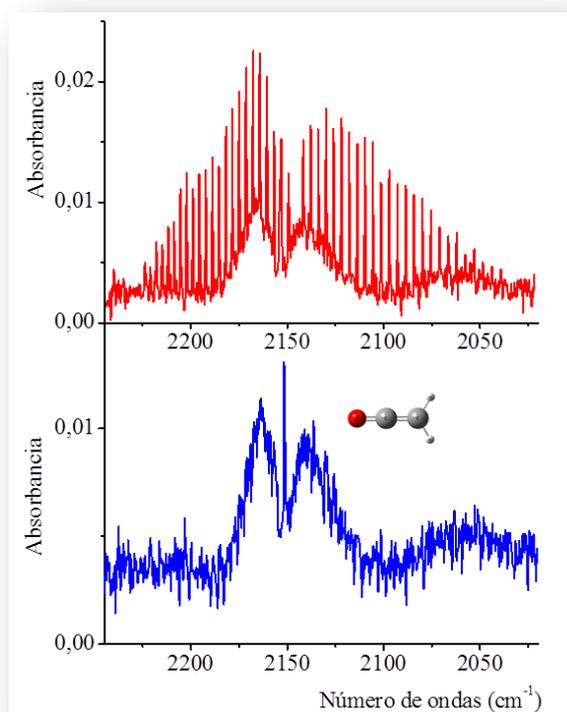


Figura 3.26 Espectro FTIR de la mezcla gaseosa de 1,9 mbar de DAS y 190,0 mbar de O₂ durante la irradiación con luz de 200–800 nm después de 4 min. de irradiación, resolución 0,5 cm⁻¹, 4 barridos (arriba); Espectro FTIR después de restar el espectro de CO (abajo).

La molécula de cetena, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, se detectó en los espectros FTIR como una especie intermedia cuando la mezcla gaseosa se irradió con luz en el intervalo de longitud de onda de 200–800 nm. Como se puede observar en la Figura 3.26, la banda más intensa de cetena aparece en la misma región espectral que el monóxido de carbono, que también se produce en la reacción fotoquímica. La Figura 3.26 también muestra el espectro FTIR después de la sustracción del espectro de CO, que revela la forma de banda típica del modo vibracional asignado al estiramiento C=O de la cetena, con una absorción Q alrededor de 2151 cm^{-1} . No se detectaron otras bandas asociadas con esta especie en los espectros, lo cual está de acuerdo con el espectro IR reportado de cetena que presenta la absorción de ν (C=O) como la banda más intensa del espectro IR. No fue posible detectar cetena en los casos en que el rango de energía de irradiación fue reducido mediante el uso de espejos dicróicos o el filtro de vidrio.

La molécula de acroleína, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$, se identificó principalmente por su absorción IR característica con contorno de banda A centrada en 1724 cm^{-1} , como se puede observar en la Figura 3.27. Se detectaron un total de 11 bandas de este compuesto, listadas en la Tabla 3.9, en comparación con los valores de literatura del espectro IR en fase gaseosa (ver referencia 28). La acroleína es el compuesto carbonílico formado en primer lugar en la reacción fotoquímica, con la única excepción de la cetena. Cuando la mezcla de DAS y O_2 se irradió con luz en el rango de longitud de onda de 350–450 nm, la acroleína permaneció como fotoproducto estable, aún a tiempos prolongados de irradiación. En cambio, cuando la reacción fotoquímica se realizó con luz más energética, ya sea en los rangos de 280–320 o 200–800 nm, la acroleína se comporta como un fotoproducto intermediario, que primero se forma y luego se consume a medida que transcurre la reacción. En la Figura 3.28 se observa los espectros completos en diferentes tiempos de irradiación con energía en el rango de 200–800 nm, en la zona de 3500 y 400 cm^{-1} .

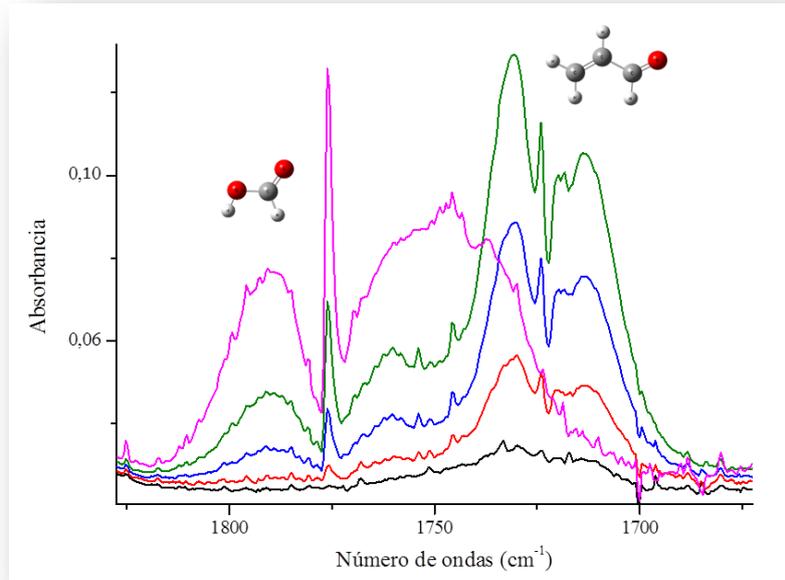


Figura 3.27 Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de 1,9 mbar de DAS y 190,0 mbar de O₂ durante la irradiación con luz de 200–800 nm antes (línea negra) y después de 3 (línea roja), 5 (línea azul), 7 (línea verde) y 9 min. de fotólisis (línea rosa), resolución 0,5 cm⁻¹, 4 barridos.

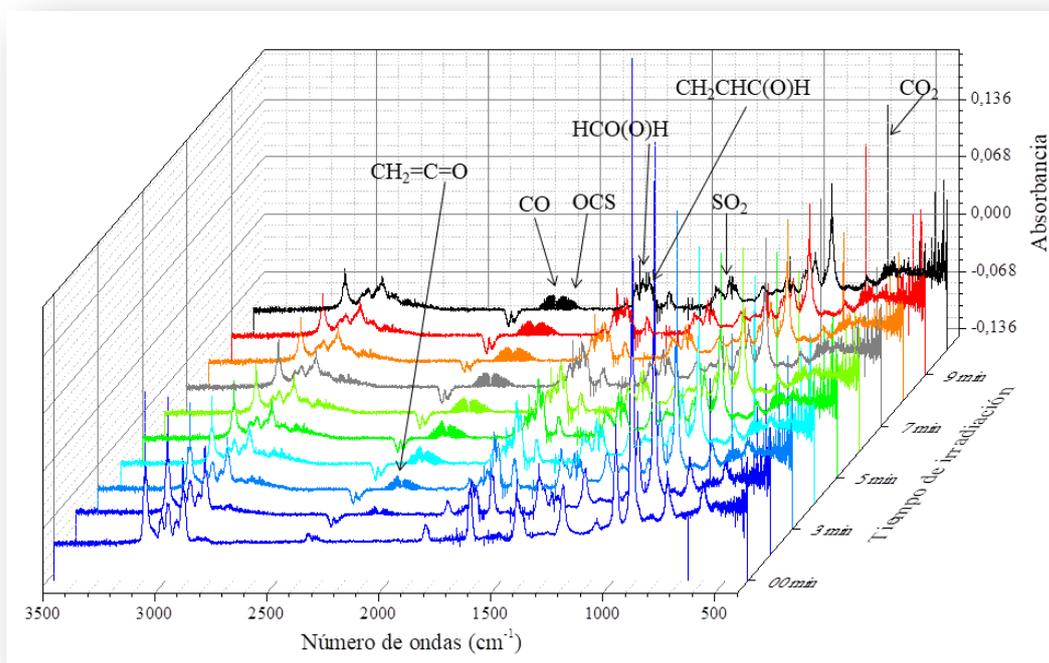


Figura 3.28 Espectros FTIR en fase gaseosa de la mezcla DAS:O₂ en proporción de 2,7 milibar de DAS y 2,5 milibar de O₂ medidos a diferentes tiempos de irradiación en la zona de 3500 y 400 (cm⁻¹).

Tabla 3.9 Números de ondas (cm^{-1}), asignación y valores de la literatura de los fotoproductos observados en la reacción fotoquímica en fase gaseosa entre DAS y O_2 utilizando energía de 200–800 nm.

$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Asignaciones		Número de ondas reportadas (cm^{-1})
	Modo vibracional	Molécula	
1 } B	$\nu (\text{O-H})$	HC(O)OH	3570 ²⁹
1 } A	$2 \nu (\text{C=O})$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	3422 (m) A/B ³⁰
11 }			
3019 A	$\nu (\text{C-H})$	CH_4	3019,6 ^{31, 38}
2989	$\nu_s (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2989 ⁴⁰
2800 B	$\nu (\text{C-H})$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	2800 (s) B ³⁰
2754 B	combinación	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	2754 (s) B ³⁰
2693 B	combinación	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	2693 (m) B ³⁰
1 } C	$\nu (\text{C=O})$	$\text{CH}_2=\text{C=O}$	1 } C ³²
1 1 }			
1 }			
2143	$\nu (\text{C=O})$	CO	2143 ³³
2062	$\nu (\text{C=O})$	OCS	2062 ³⁴
1 } A	$\nu (\text{C=O})$	HC(O)OH	1770 ²⁹
1 }			
1754	$\nu (\text{C=O})$	HC(O)OCH ₃	1754 ³⁵
1 } A	$\nu (\text{C=O})$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$	1761 } A ³⁶
1 1 }			
1 1 }			
1 } A	$\nu (\text{C=O})$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	1724 (vs) A ³⁰
1 1 }			
1420	$\delta (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	1420 (2) A ³⁰
1360	$\nu_{\text{as}} (\text{SO}_2)$	SO_2	1360 ³⁷
1306 C	$\delta (\text{H-C-H})$	CH_4	1306 ^{38,31}
11 } A	$\nu (\text{C-C})$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	1158 (s) A ³⁰
11 1 }			
11 } A	$\nu (\text{C-O})$	HC(O)OH	1105 ²⁹
1 1 }			
1 } A	$\delta (\text{CH}_2)$	HC(O)OH	1033 ²⁹
1 1 }			
993	$\tau (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	993 (s) C ³⁰
959	$\omega (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	959 (s) C ³⁰
949	$\omega (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	949.3 ⁴⁰
912	$\rho (\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	912 (s) A/B ³⁰
721			?
642/638	$\delta (\text{COH})$	HC(O)OH	636 ²⁹
593	τ	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$	593 (s) C ³⁰

Se identificó la forma monomérica del ácido fórmico, HC(O)OH , por su banda A centrada en 1776 cm^{-1} , que se muestra en la Figura 3.27. En la Tabla 3.9 se presenta una lista completa de las absorciones observadas en los espectros FTIR y se compara con los valores de la literatura en fase gaseosa.²⁷ El ácido fórmico se produce solo en los experimentos en los que se consumió la acroleína, y permanece como un fotoproducto estable durante y después de la irradiación.

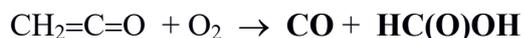
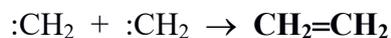
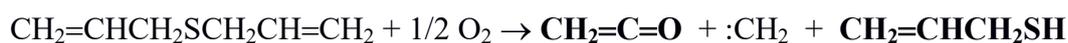
En la zona carbonílica del espectro se observan bandas atribuibles a otros dos compuestos, aunque sus intensidades son mucho menores que en el caso de los dos productos antes mencionados, y que por lo tanto quedan parcialmente solapados. La banda a 1754 cm^{-1} se asignó al formiato de metilo, HC(O)OCH_3 , por comparación con los valores reportados para esta especie. Este fotoproducto tiene comportamiento intermediario. Por el contrario, el cuarto compuesto carbonílico detectado, el acetaldehído ($\text{CH}_3\text{C(O)H}$) se forma y permanece como una especie estable al final de la fotólisis.

Se puede proponer la formación de alilmercaptano, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$, en el primer paso de la reacción fotoquímica. El espectro IR de esta especie es muy similar al del DAS, ya que la mayoría de las absorciones de ambos compuestos prácticamente se superponen. Además, no se espera que se observe el modo vibracional $\nu(\text{S-H})$, característico del grupo tiol, en estos experimentos debido a su muy baja intensidad IR. Se identificaron varias bandas de alilmercaptano, en una reacción fotoquímica con muy baja presión de DAS (2 mbar), en una proporción 1:30 DAS: O_2 . En esta experiencia se logró una notable disminución de las bandas IR del DAS, que revelaron la presencia del alilmercaptano.

Se observó que el monóxido de carbono se formaba desde el comienzo de la irradiación (ver Figura 3.28) y crecía continuamente con la fotólisis hasta alcanzar un

valor constante. El sulfuro de carbonilo, OCS, fue detectado por su absorción característica y más intensa con contorno B centrada en 2062 cm^{-1} como fotoproducto intermediario. El SO_2 fue el único producto identificado conteniendo un átomo de azufre, que persiste como producto estable al final de la irradiación.

El aumento de la proporción de oxígeno molecular en la mezcla posibilita una mayor molecularidad para la reacción, y por lo tanto se favorece la formación de moléculas como SO_2 , CO_2 , y CO , este último proveniente de diferentes procesos. En base al análisis de los fotoproductos formados pueden proponerse los siguientes mecanismos tentativos para explicar los productos más abundantes:



El resto de los productos formados, que aparecen a mayores tiempos de irradiación, pueden originarse en mecanismos diversos, ya sea por descomposición fotoquímica de las moléculas formadas originalmente, así también como por procesos de oxidación de estos productos, especialmente en condiciones de exceso de oxígeno.

3.9 Estudio de reacciones fotoquímicas entre DAS y O_2 aislados en matriz de argón a temperaturas criogénicas

La fotoquímica en matrices de gases inertes es una valiosa herramienta que permite estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos, identificando incluso intermediarios reactivos. A su vez las reacciones fotoquímicas en

matrices de gases inertes permite el aislamiento de nuevas especies moleculares, inestables termodinámicamente o especies cuyas rutas de síntesis sean aún desconocidas.

A través de esta técnica en el grupo de trabajo se han preparado y estudiado diversas familias de compuestos, en su mayoría nuevos, detectando la formación de complejos moleculares entre los reactantes en los depósitos de matrices de gases inertes antes de irradiar. En general, a la temperatura de trabajo, las especies quedan confinadas a un sitio de la matriz rígido, de manera que los productos fotoquímicos formados provienen exclusivamente de los átomos presentes en ese espacio. Considerando que los reactivos se encuentran altamente diluidos respecto del gas de matriz, la mayor parte de los sitios de matriz estarán ocupados por una sola molécula “aislada” y sólo algunos de ellos son ocupados por ambos reactantes. Es posible que dichas especies, confinadas en un mismo sitio de matriz, interaccionen para formar complejos moleculares. Si esto sucede, las reacciones fotoquímicas en matrices tienen lugar a través de dichos complejos moleculares “pre-reactivos” de manera que estos juegan un rol fundamental en los mecanismos y productos de reacción.^{41, 42}

Se depositaron mezclas de DAS:O₂:Ar en proporciones 1:1:200 (3 mbar de DAS, 3 mbar de O₂ y 600 mbar de argón), 1:2:300 (3 mbar de DAS, 6 mbar O₂ y 1000 mbar de argón) y 1:10:200 (3 mbar de DAS, 30 mbar de O₂ y 600 mbar de argón) empleando la técnica de depósitos por pulsos. En todos los casos se registraron los espectros IR luego de cada depósito. Las matrices fueron irradiadas con luz de energías 280–320, 350–450, 400–800 y 200–800 nm.

Al comienzo de la irradiación de la muestra de DAS:O₂:Ar en diferentes proporciones con una energía de amplio espectro (200–800 nm) se observó el crecimiento de nuevas bandas de absorción. La aparición de estas nuevas bandas de absorción coincide con el

decaimiento de las bandas asignadas al DAS, dando lugar a la propuesta de una reacción fotoquímica entre los reactantes.

Todas las bandas nuevas detectadas en los espectros de matriz a partir de la exposición a la irradiación se listan en la Tabla 3.10 junto con las asignaciones realizadas. En la Figura 3.29 se grafican los espectros en función del tiempo de irradiación, indicándose la asignación de las bandas más intensas en los espectros FTIR a los productos formados.

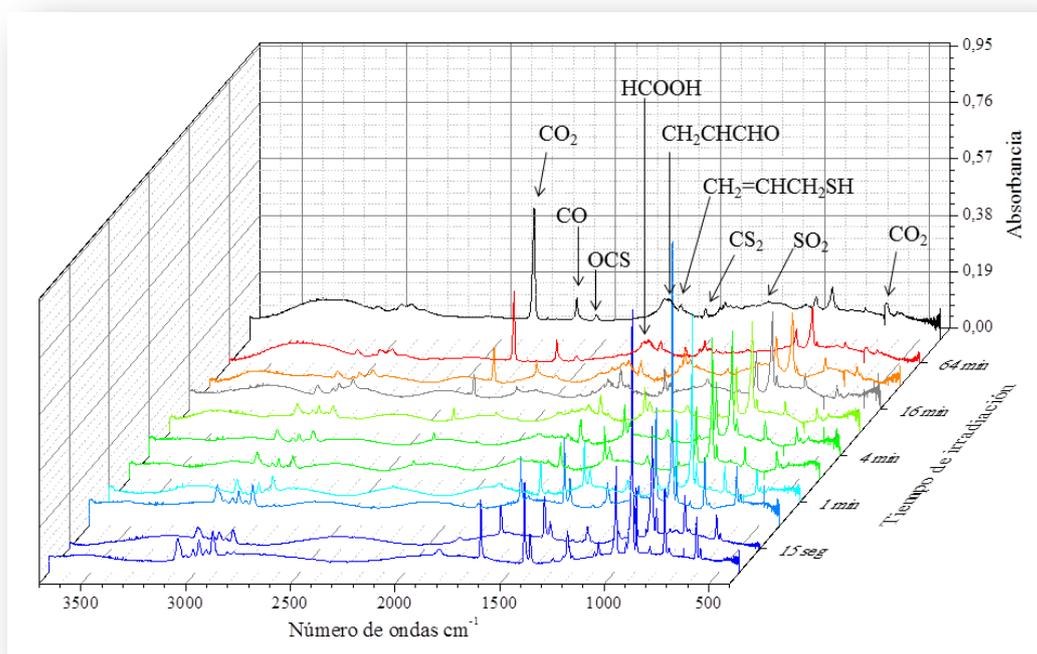


Figura 3.29 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de amplio espectro (λ 200–800 nm) en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

Además de la identificación de las bandas de absorción correspondientes a las especies encontradas después de irradiar la muestra DAS:O₂:Ar con proporciones 1:2:300, se observa la disminución de las bandas asignadas al DAS en aproximadamente un 55 % a los 64 minutos y alcanzando una disminución aproximada del 80 % luego de 128 minutos de irradiación con luz de amplio espectro. A continuación se presentan zonas seleccionadas de

los espectros FTIR, así como también las gráficas de las intensidades de algunas de las absorciones que aparecen con la irradiación en función del tiempo de irradiación.

El CO_2 generado por la reacción de DAS y O_2 se observa como una banda ancha centrada en $2340,6 \text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 3.30). En la Figura 3.31 se presenta la absorbancia de esta banda a medida que transcurre la fotólisis.

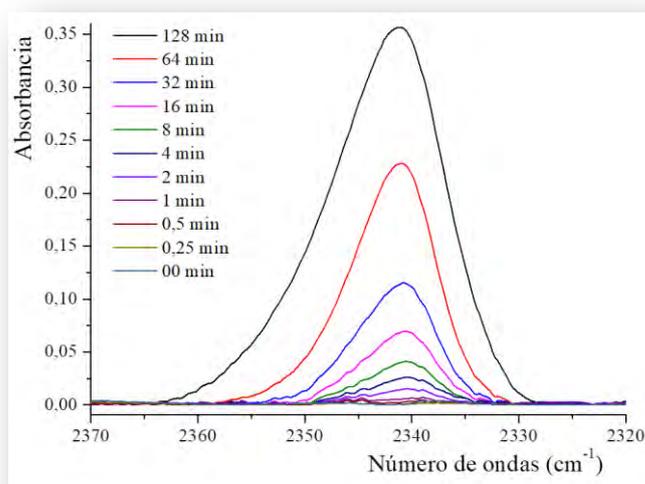


Figura 3.30 Espectros FTIR de la matriz $\text{DAS}:\text{O}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 2370 a 2320 cm^{-1} .

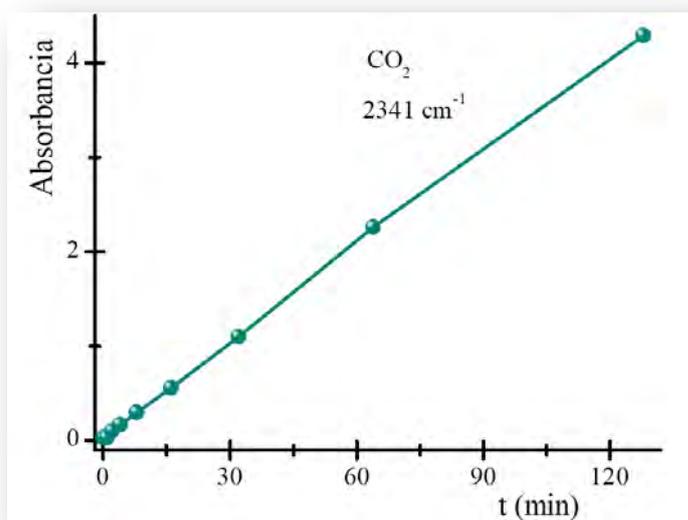


Figura 3.31 Absorbancia integrada de las bandas asignadas al $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ del CO_2 en los espectros FTIR de la matriz $\text{DAS}:\text{O}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

En la Figura 3.32 se observa la aparición de una banda en $2136,9 \text{ cm}^{-1}$, que fue asignada a la formación de una molécula de CO .⁴⁷ A menores números de ondas ($2125,6 \text{ cm}^{-1}$), y con una cinética diferente, se aprecia una segunda absorción. Por comparación con valores de bibliografía esta señal se asigna a la formación de la metilcetena. Se detecta la formación de sulfuro de carbonilo, reconocible por su absorción característica a $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$,^{41,42} (ver Figura 3.33). En la Figura 3.34 se grafican los comportamientos de cada una de estas bandas en función del tiempo de irradiación. Mientras que el CO y el OCS aumentan monótonamente con la exposición a la radiación, la metilcetena tiene un comportamiento de especie intermediaria. Luego de 128 minutos de fotólisis se observa también la formación de sulfuro de carbono, presumiblemente por fenómenos de difusión en la matriz.

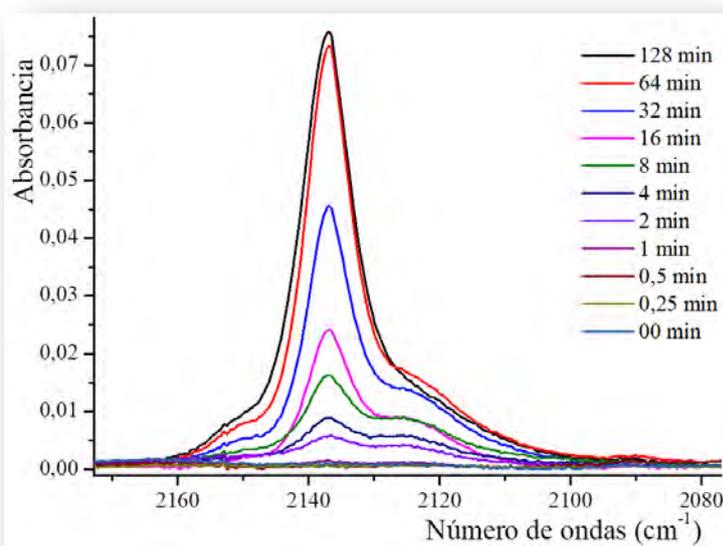


Figura 3.32 Espectros FTIR de la matriz $\text{DAS}:\text{O}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 2172 a 2177 cm^{-1} .

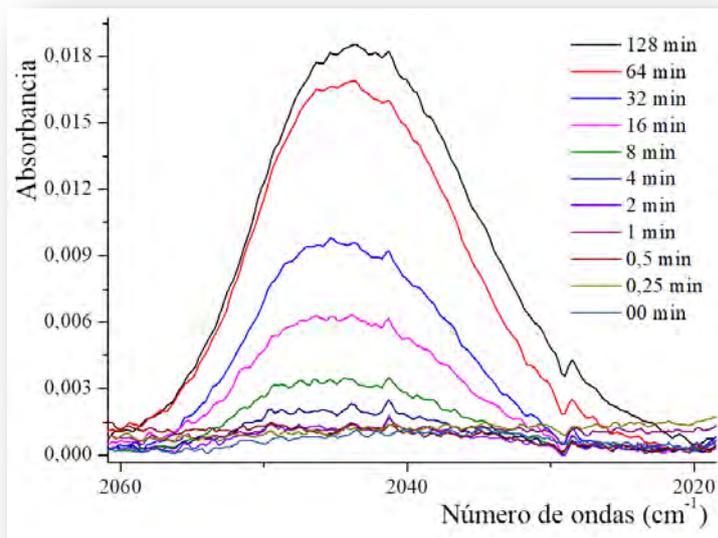


Figura 3.33 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 2061 a 2018 cm⁻¹.

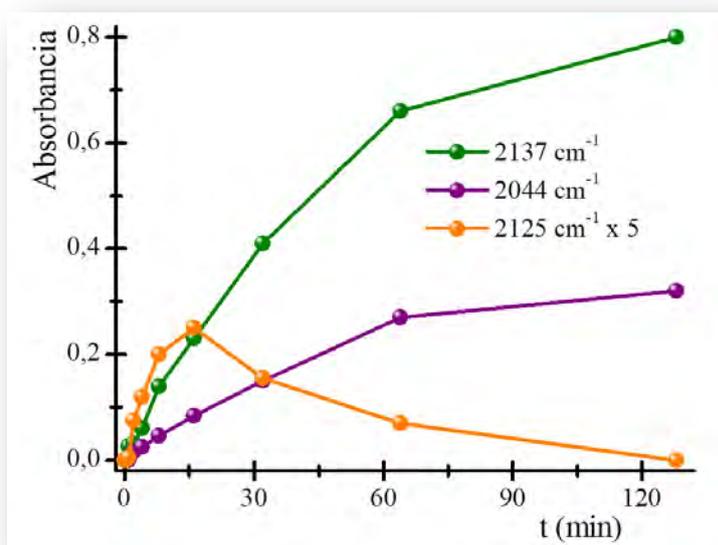


Figura 3.34 Absorbancia integrada de las bandas asignadas a $\nu(\text{CO})$ del CO (línea verde), $\nu(\text{CO})$ del OCS (línea púrpura) y $\nu(\text{CO})$ de la $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ (línea naranja) en los espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

Al menos tres bandas de absorción se observan en la región del estiramiento carbonílico en los espectros FTIR tomados después de la irradiación. Una de ella corresponde

a la formación del ácido fórmico (HC(O)OH), reconocible por su absorción característica a $\sim 1775 \text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 3.35).⁵⁰ Dos de estas tres nuevas absorciones, a 1724 y 1695 cm^{-1} , se asignaron a acroleína (ver Figura 3.36). Existen en la literatura algunos reportes sobre el espectro IR de la acroleína aislada en Ar sólido. Krantz y colaboradores estudiaron la fotoisomerización del isómero trans de la acroleína al isómero cis.⁵¹ Asignaron la banda a 1690 cm^{-1} al isómero trans y la señal a 1710 cm^{-1} a la forma cis. Blom y colaboradores también estudiaron el equilibrio entre los isómeros trans y cis de la acroleína depositados en matrices de Ar, y el efecto de la irradiación con luz ultravioleta sobre este equilibrio.⁵² Desafortunadamente, no se presentan en este artículo los valores de los números de ondas de las bandas carbonílicas. Sin embargo, en la figura del espectro publicado es posible ver que el $\nu(\text{C=O})$ del isómero cis aparece en números de ondas más altos que el de la forma trans. En una publicación más reciente, se presentan los espectros de IR de los isómeros trans y cis de la acroleína calculados con diferentes aproximaciones teóricas.⁴³ Las diferentes aproximaciones empleadas no presentan acuerdo en cuál de los isómeros presenta un valor mayor para el número de ondas del modo vibracional asignado al carbonilo. De acuerdo a los reportes previos de la acroleína aislada en matriz de Ar, la banda a 1695 cm^{-1} se asignó al isómero trans de la acroleína, mientras que la absorción a 1724 cm^{-1} se atribuyó a la forma cis de la acroleína. Como se verá más adelante en este capítulo, en los experimentos en los que se irradió la matriz con luz en rangos acotados de energía, $350\text{--}450$ y $280\text{--}320 \text{ nm}$, se observó que la intensidad de la banda asignada a la forma trans fue mayor que la del isómero cis. Cuando las matrices se irradiaron con luz UV–visible de banda ancha (Figura 3.36) la relación de intensidad al final de la experiencia se invirtió, siendo la banda de 1724 cm^{-1} más intensa que la de 1695 cm^{-1} . Este comportamiento está de acuerdo con la conversión informada del isómero trans en la forma cis acroleína bajo irradiación UV.⁵² En la Figura 3.37 se muestra el comportamiento de estas tres absorciones IR en función del tiempo de

irradiación. En esta Figura puede observarse que a medida que transcurre la fotólisis la *cis*-CH₂=CHC(O)H y *trans*-CH₂=CHC(O)H se mantienen como productos finales, a diferencia del HC(O)OH que se comporta como un intermediario, que decae en el tiempo luego de los 16 minutos de fotólisis.

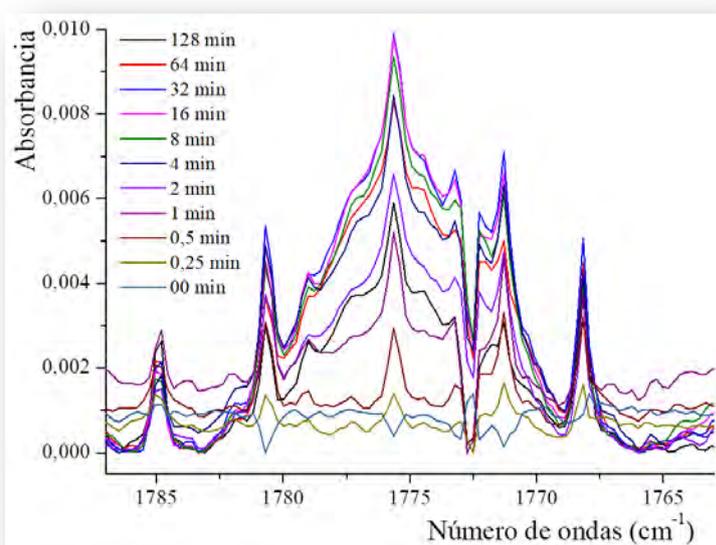


Figura 3.35 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 1778 a 1763 cm⁻¹.

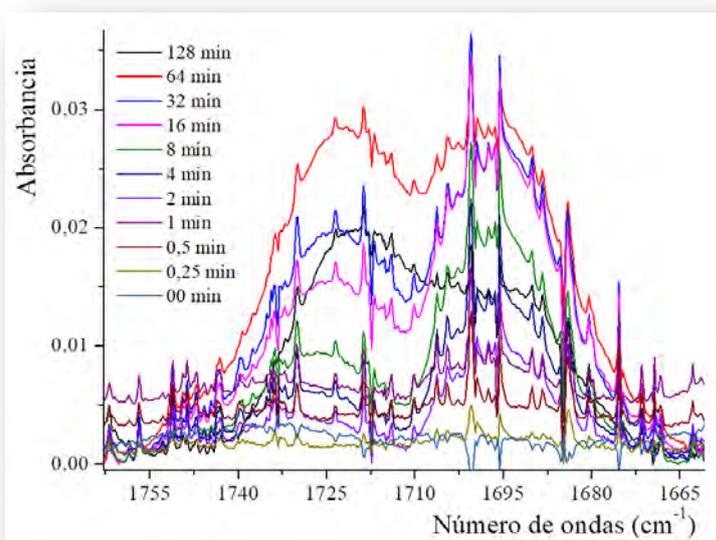


Figura 3.36 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 1762 a 1660 cm⁻¹.

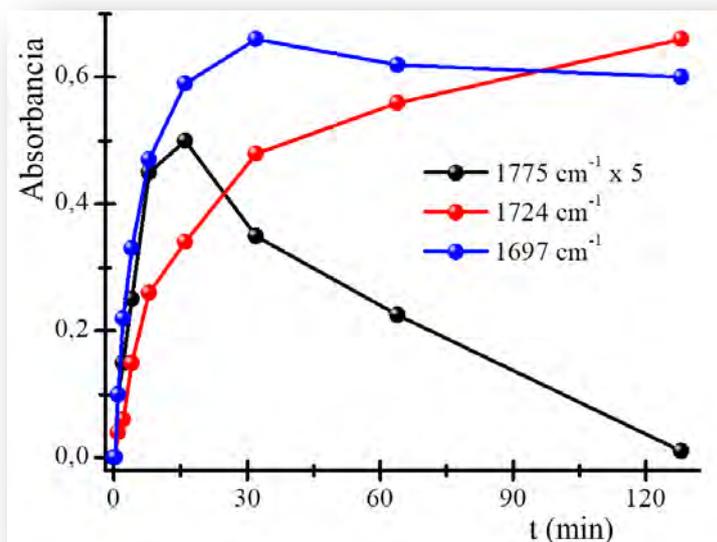


Figura 3.37 Absorbancias integradas de las bandas asignadas a $\nu(\text{CO})$ del $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ (negro), del isómero *cis* de la $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$ (rojo) y del isómero *trans* de la $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{H}$ (azul) en los espectros FTIR de la matriz $\text{DAS}:\text{O}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

En los espectros representados en la Figura 3.38 se perciben una banda a mayores números de ondas que la absorción asignada al estiramiento $\nu(\text{C}=\text{C})$ del DAS, ubicada a 1638 cm^{-1} . Esta señal presenta un comportamiento con el tiempo de irradiación correspondiente a un intermediario, consumiéndose por completo al terminar la irradiación, luego de 128 min. Esta banda, a 1643 cm^{-1} , se atribuye al alilmercaptano ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$) por comparación con valores de literatura.⁴⁵ Además de la absorción correspondiente al $\nu(\text{C}=\text{C})$ se identificaron otras ocho bandas de esta especie, que se listan en la Tabla 3.10, lo que refuerza la asignación propuesta. El $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$ aumenta a medida que transcurre la fotólisis con un máximo de producción a aproximadamente los 8 minutos, tiempo a partir del cual su concentración empieza a decaer, como puede observarse en la Figura 3.39, en la que se grafica el comportamiento de esta banda en función del tiempo de irradiación.

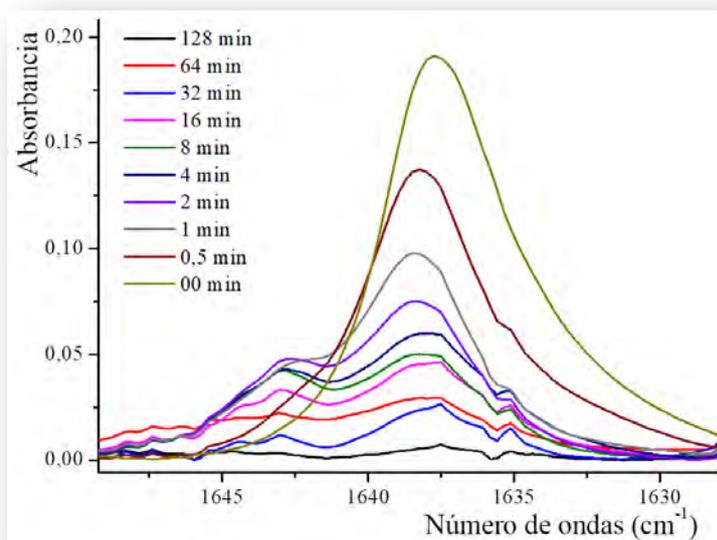


Figura 3.38 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 1649 a 1627 cm⁻¹.

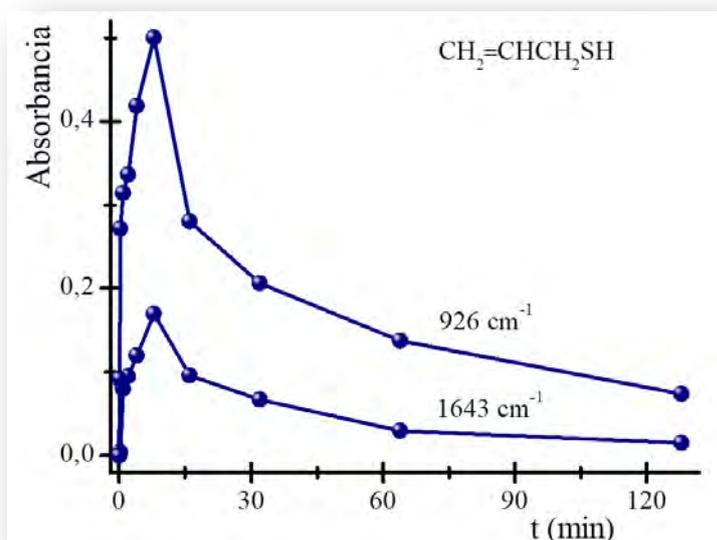


Figura 3.39 Absorbancia integrada de las bandas asignadas al CH₂=CHCH₂SH en los espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

En la Figura 3.40 y Figura 3.41 se grafican las absorciones asignadas al H₂O y al SO₂, respectivamente. Estas dos especies tienen un claro comportamiento como intermediarios,

con un máximo a aproximadamente 8 minutos de irradiación. Como puede apreciarse en las Figuras, hasta ese tiempo las cinéticas de formación son comparables, reaccionando posteriormente por dos mecanismos diferentes.

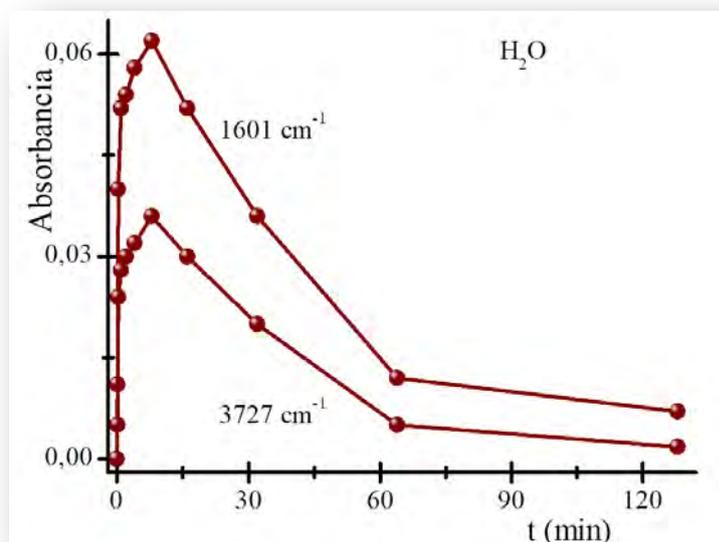


Figura 3.40 Absorbancia integrada de las bandas asignadas al H₂O en los espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

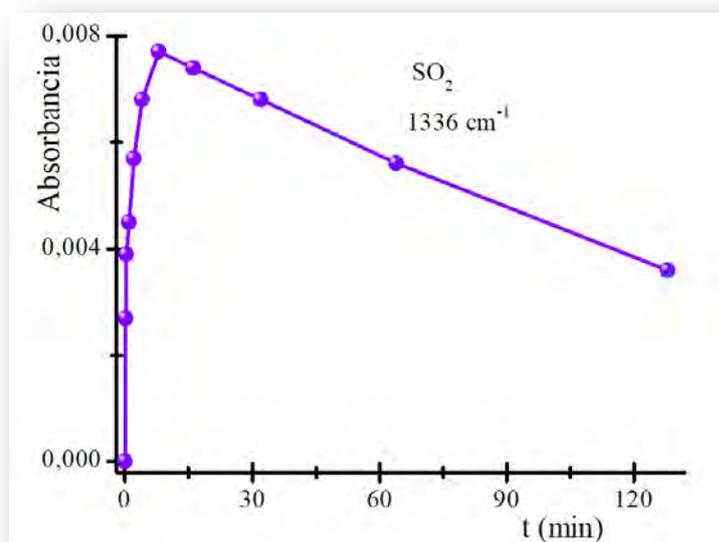


Figura 3.41 Absorbancia integrada de las bandas asignadas al SO₂ en los espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:2:300 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

En las Tabla 3.10 se presentan los números de ondas y las asignaciones realizadas para las bandas de absorción halladas en los espectros de la matriz de la muestra de DAS:O₂:Ar después de irradiar con luz de amplio espectro detectadas con un espectrofotómetro FTIR. Se incluyen además los valores de bibliografía para las especies propuestas.

Tabla 3.10 Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen luego de la irradiación de la matriz DAS:O₂:Ar con una energía de 200 a 800 nanómetros.

$\nu_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Asignaciones		Número de ondas reportado (cm ⁻¹)
	Molécula	Modo vibracional	
3726,9	H ₂ O	ν_{as} (HOH)	3733 ⁴⁴
3092,0 (m)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	ν_{as} (CH ₂)	3098 (m) Q ^{45,*}
2973,9	CH ₂ =CHCH ₂ SH	ν (CH ₂) _{vinil}	2973 (s) Q ^{45,*}
2863,8	CH ₂ =CHCH ₂ SH	δ (CH ₂)	2860 ^{45,*}
2341,0	CO ₂	ν_{as} (OCO)	2344,7 (s1) ⁴⁶
2277,2	CO ₂	ν_{as} (O ¹³ CO)	2277,0 ⁴⁶
2136,8	CO	ν_{as} (CO ₂)	2138,2 ⁴⁷
2125,5	CH ₃ CH=C=O	ν (CO)	2125,4 ⁴⁸
2046,0	OCS	ν (CO)	2049,8 ⁴⁹
1775,0	HC(O)OH	ν (C=O)	1766,0 ⁵⁰
1724,0 (m)	cis-CH ₂ =CHC(O)H	ν (C=O)	1724 (vs) ^{51, 52}
1697,0	trans-CH ₂ =CHC(O)H	ν (C=O)	1690 ^{51, 52}
1643,0 (m)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	ν (C=C)	1646 (m) Q ^{45,*}
1602,2	H ₂ O	δ (HOH)	1589,1 ⁴⁴
1523,1	CS ₂	ν_{as} (CS ₂)	1521,1; ⁵³
1456,7(mw)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	2 ν_{18}	1456 (m) Q ^{45,*}

$\nu_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Asignaciones		Número de ondas reportado (cm ⁻¹)
	Molécula	Modo vibracional	
1447,9	CH ₃ CH=C=O	δ (CH ₃)	1447,3 ⁴⁸
1412,5 _(w)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	vinil δ (CH ₂)	1413 _(m) Q ^{45,*}
1378,0	HC(O)OH	δ (CH)	1379,0 ⁵⁰
1361,0 _(m)	trans-CH ₂ =CHC(O)H	δ CH(CC)	1360 _(m) ⁵¹
1336,6	SO ₂	ν_{as} (SO ₂)	1355,5 ⁵⁴
1276,1 _(w)	CS	ν (CS)	1276 ⁵⁵
1152,4	SO ₂	ν_{s} (SO ₂)	1152,3 ⁵⁴
996,0 _(w)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	δ (CCH) _{o.o.p.}	995 _(ms) Q ^{45,*}
994,4 _(w)	trans-CH ₂ =CHC(O)H	τ (C=C)	993 _(s) ⁵¹
925,0 _(mw)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	ω HC(CC)	929 _(sh) Q ^{45,*}
917,0 _(w)	CH ₂ =CHCH ₂ SH	ν (C-C)	918 _(s) Q ^{45,*}
661,8	CO ₂	δ (OCO)	662,0 ⁴⁶
656,0	CS ₂	ν_{s} (CS ₂)	654,5 ⁵³
550,0	trans-CH ₂ =CHC(O)H	CCO	564 _(m) ⁴³

* En fase gaseosa.

A medida que se aumenta la proporción de O₂ en la matriz se observa que al irradiar con luz de 200–800 nm aumenta la proporción de las especies con mayor contenido de oxígeno, como el CO, OCS, CO₂ y SO₂.

Al irradiar la muestra de DAS:O₂:Ar en proporciones de 1:20:200 (3 mbar de DAS, 60 mbar de O₂ y 600 mbar de argón) con una energía de 350–450 nm, se observó el crecimiento de las mismas bandas ya identificadas al irradiar con la luz de amplio espectro. La diferencia fundamental corresponde a la menor concentración de los productos, como se puede ver en la Figura 3.42. En la Figura 3.43 se puede apreciarse la baja concentración de

los productos carbonílicos en una zona ampliada del espectro. En la Figura 3.44 se presentan los gráficos de la intensidad de algunas de las bandas que aparecen en los espectros luego de la irradiación en función del tiempo de exposición. A diferencia de lo observado cuando se irradió con luz de amplio espectro, con esta energía la totalidad de las especies formadas son fotoestables, al menos en el rango temporal analizado.

Estas experiencias fueron completadas irradiando consecutivamente con energía de amplio espectro (200–800 nm); los espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación se muestran en la Figura 3.45. Puede observarse claramente el cambio en la proporción de los productos que ocurre en función de la energía de la radiación incidente. Para mayor claridad, los espectros FTIR obtenidos con luz de amplio espectro, tomando como espectro inicial el correspondiente a 128 minutos de irradiación con luz de 350–450 nm, se muestran en la Figura 3.46.

En la Figura 3.47 se muestra la zona del espectro correspondiente a los isómeros trans y cis de la acroleína, y el gráfico de la intensidad relativa en función del tiempo de irradiación se puede ver en la Figura 3.48. Puede observarse claramente el cambio de proporción de estos dos isómeros cuando se emplea radiación de amplio espectro, lo que puede interpretarse a partir de la isomerización trans \rightarrow cis. En la Figura 3.49 se muestra la variación de las absorbancias de bandas seleccionadas en función del tiempo de irradiación. Se observa el cambio de pendiente en las gráficas al irradiar con luz de amplio espectro, así como también la disminución e incluso desaparición de las especies que reaccionan fotoquímicamente en estas condiciones.

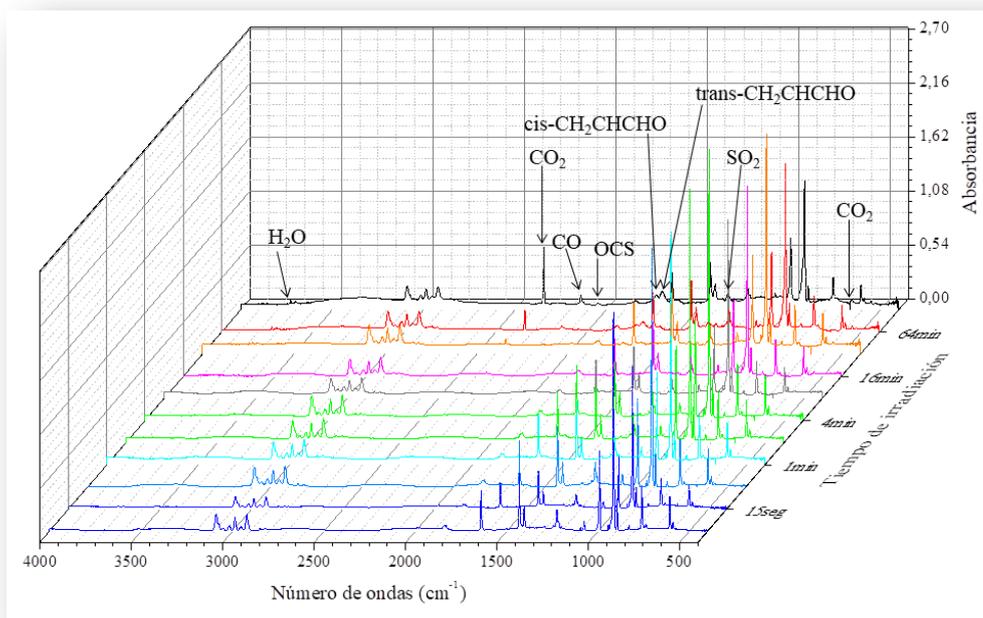


Figura 3.42 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350 a 450 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

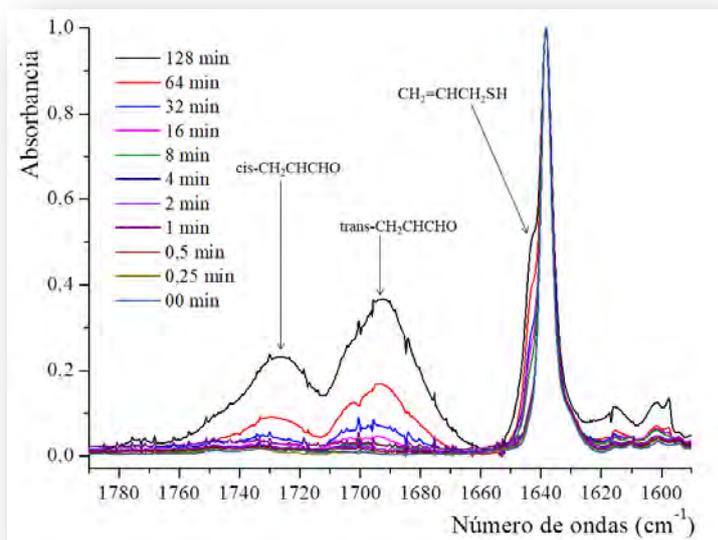


Figura 3.43 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350 a 450 nm en la zona de 1790 y 1590 cm⁻¹.

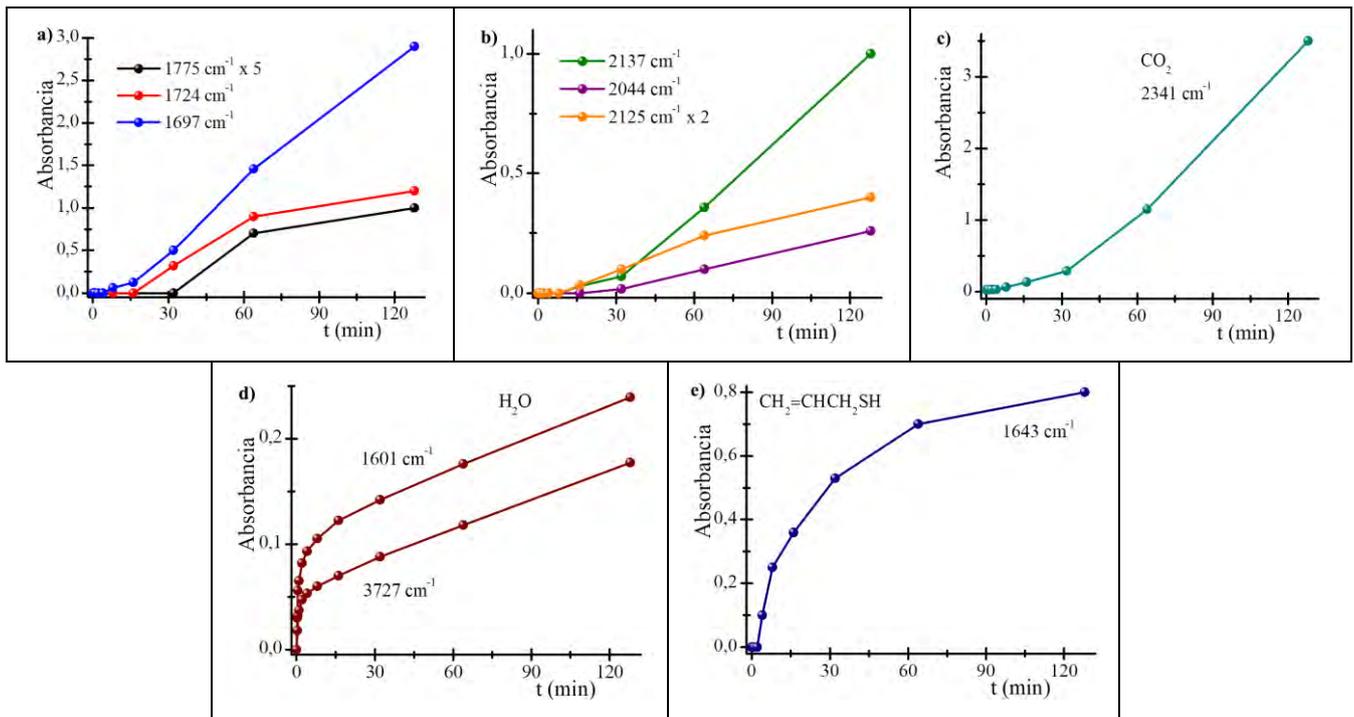


Figura 3.44 Intensidades de algunas de las absorciones que aparecen en la fotólisis del DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 con el tiempo de irradiación con luz de 350 a 450 nm, asignadas a diferentes especies: a) HC(O)OH (línea negra), cis-CH₂=CHC(O)H (línea roja), trans-CH₂=CHC(O)H (línea azul); b) CO (línea verde), OCS (línea púrpura), CH₃CH=C=O (línea naranja); c) CO₂; d) H₂O y e) CH₂CHCH₂SH.

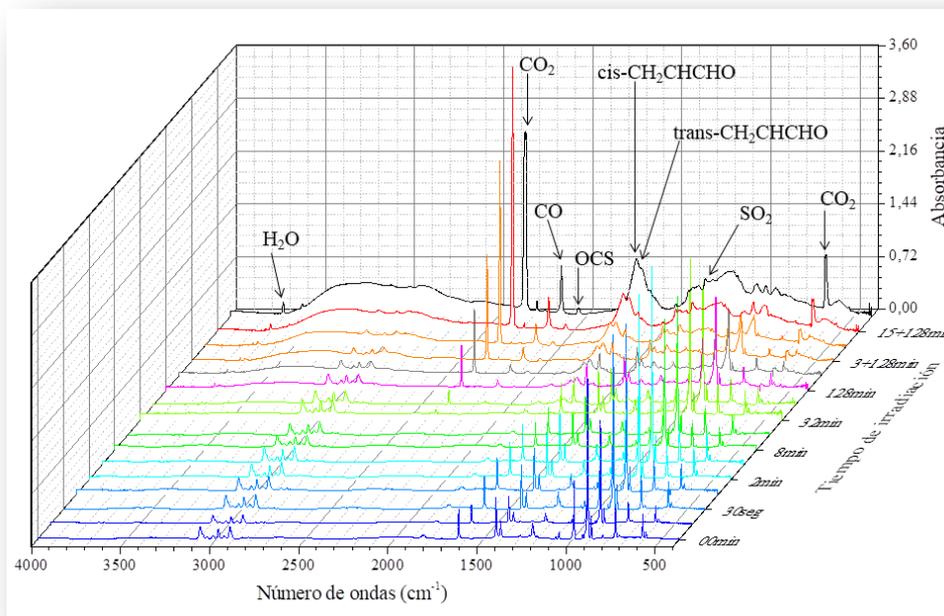


Figura 3.45 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 350 a 450 nm y posteriormente con luz de amplio espectro (200–800 nm) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

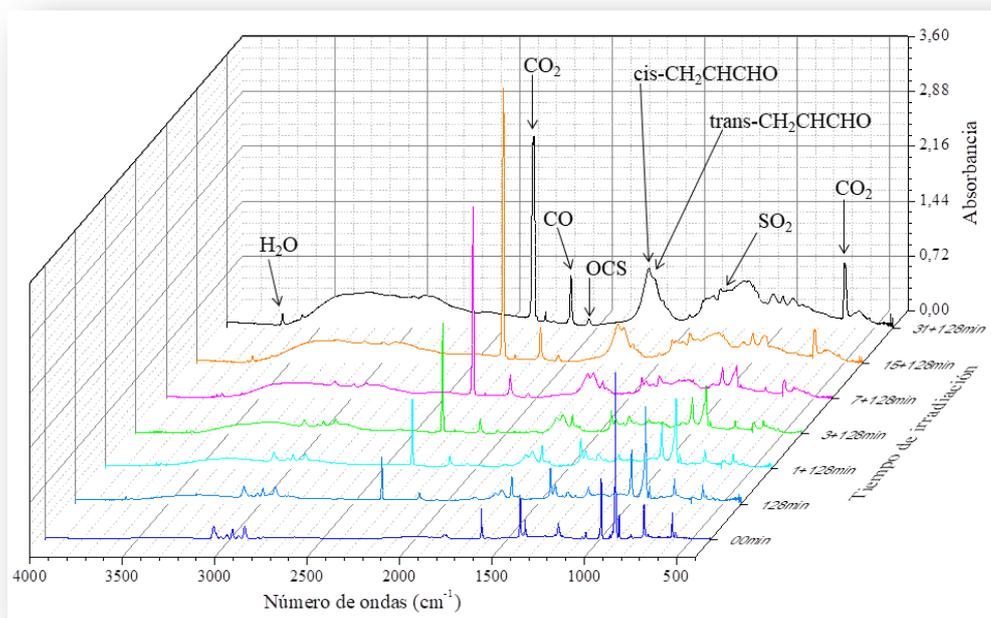


Figura 3.46 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm partiendo de la última irradiación de 128 minutos con energía de 350 a 450 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

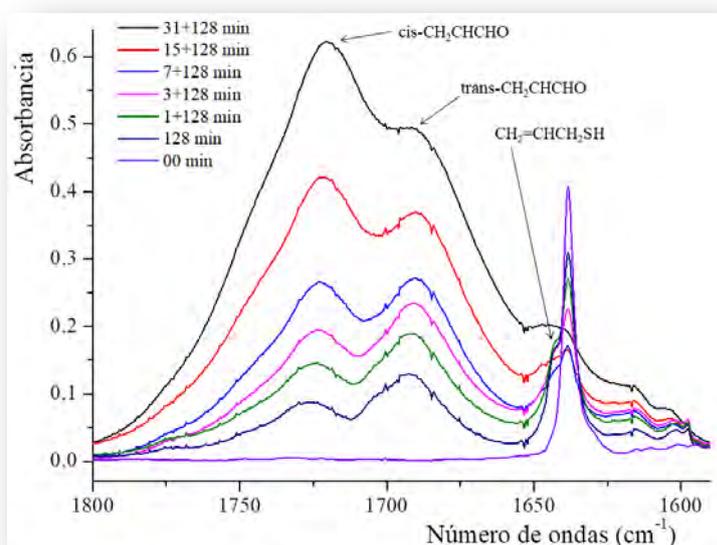


Figura 3.47 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm partiendo de la última irradiación de 128 minutos con energía de 350 a 450 nm, en la zona de 1800 y 1590 cm⁻¹.

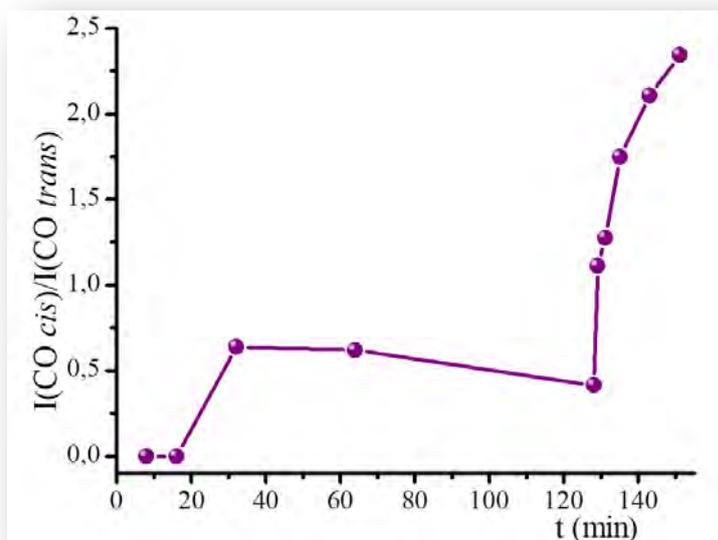


Figura 3.48 Curva de intensidad relativa en función del tiempo de irradiación de la absorción correspondiente al estiramiento C=O del isómero cis con respecto al isómero trans de la acroleína aislada a partir de la fotólisis del DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 con luz de 350 a 450 nm hasta los 128 min y posteriormente con luz de 200 a 800 nm.

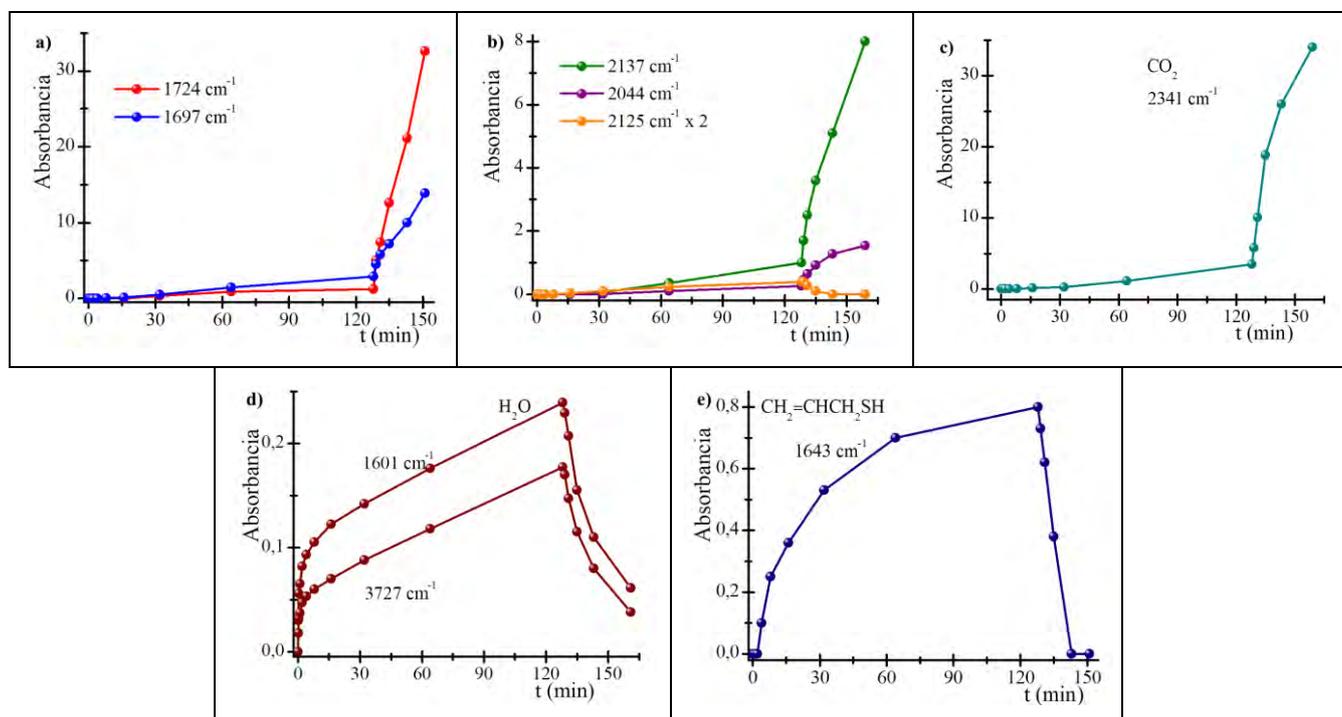


Figura 3.49 Intensidades de algunas de las absorciones que aparecen en la fotólisis del DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 con el tiempo de irradiación con luz de 350 a 450 nm hasta los 128 min y posteriormente con luz de 200 a 800 nm, asignadas a diferentes especies: a) HC(O)OH (línea negra), cis-CH₂=CHC(O)H (línea roja), trans-CH₂=CHC(O)H (línea azul); b) CO (línea verde), OCS (línea púrpura), CH₃CH=C=O (línea naranja); c) CO₂; d) H₂O y e) CH₂CHCH₂SH.

En la Figura 3.50 se presentan los espectros FTIR tomados luego de diferentes tiempos de irradiación de una muestra de DAS:O₂:Ar en proporciones de 1:20:200 (3 mbar de DAS, 60 mbar de O₂ y 600 mbar de argón) con radiación en el rango de 280–320 nm. Como puede observarse en la Figura 3.51 en una zona acotada del espectro, la formación de los productos es mínima en este caso. Las gráficas de la evolución de los productos en función del tiempo de exposición a la luz se muestran en la Figura 3.52. Al igual que en la experiencia anterior, se continuó luego de 32 minutos de fotólisis con luz de amplio espectro (200–800 nm), como se puede ver en la Figura 3.53. En la Figura 3.54 se representan solo los espectros obtenidos con radiación de amplio espectro. Se acota la zona carbonílica de los espectros, para observar con detalle los cambios que se producen al cambiar las energías de irradiación en este caso de 280–320 a 200–800 nm (ver Figura 3.55). En la Figura 3.56 se grafican las absorbancias de algunas de las bandas IR en función del tiempo de irradiación. Puede apreciarse nuevamente el cambio de pendiente en estos gráficos, así como también la apertura de nuevos canales fotoquímicos cuando se irradia con luz de amplio espectro.

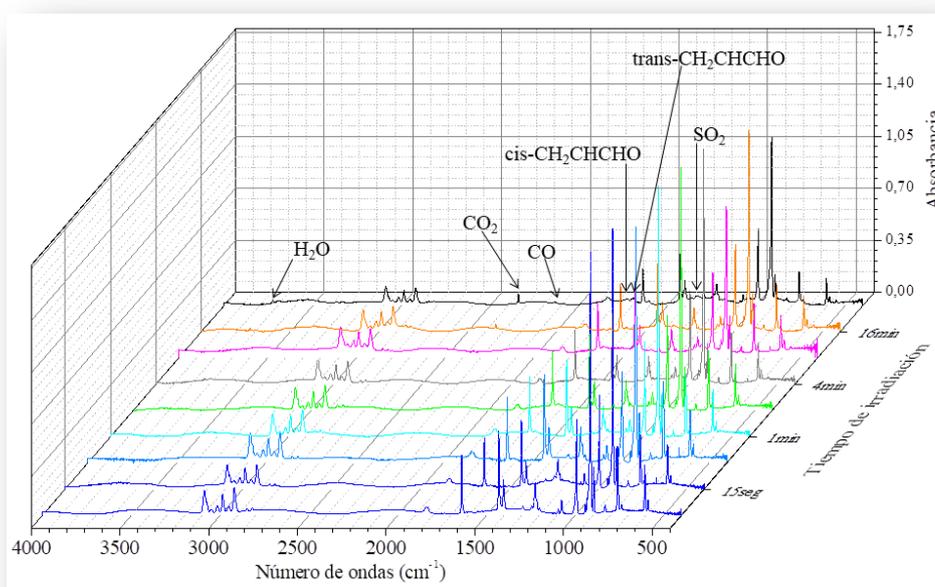


Figura 3.50 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 280 a 320 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

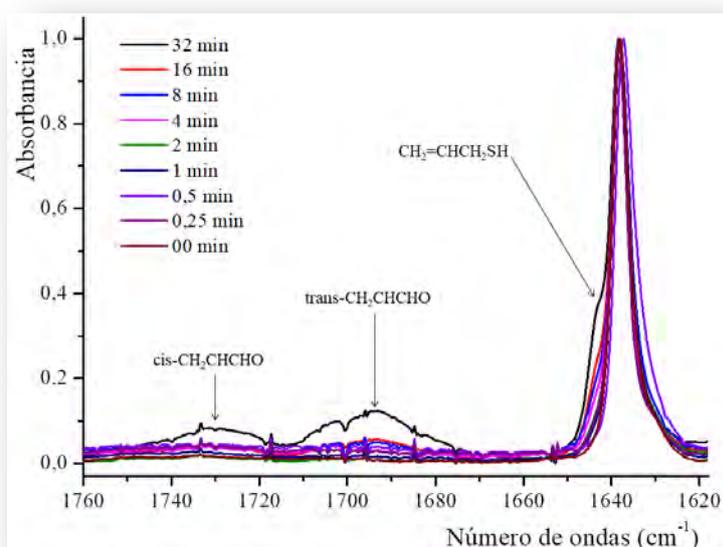


Figura 3.51 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 280 a 320 nm en la zona de 1760 y 1618 cm⁻¹.

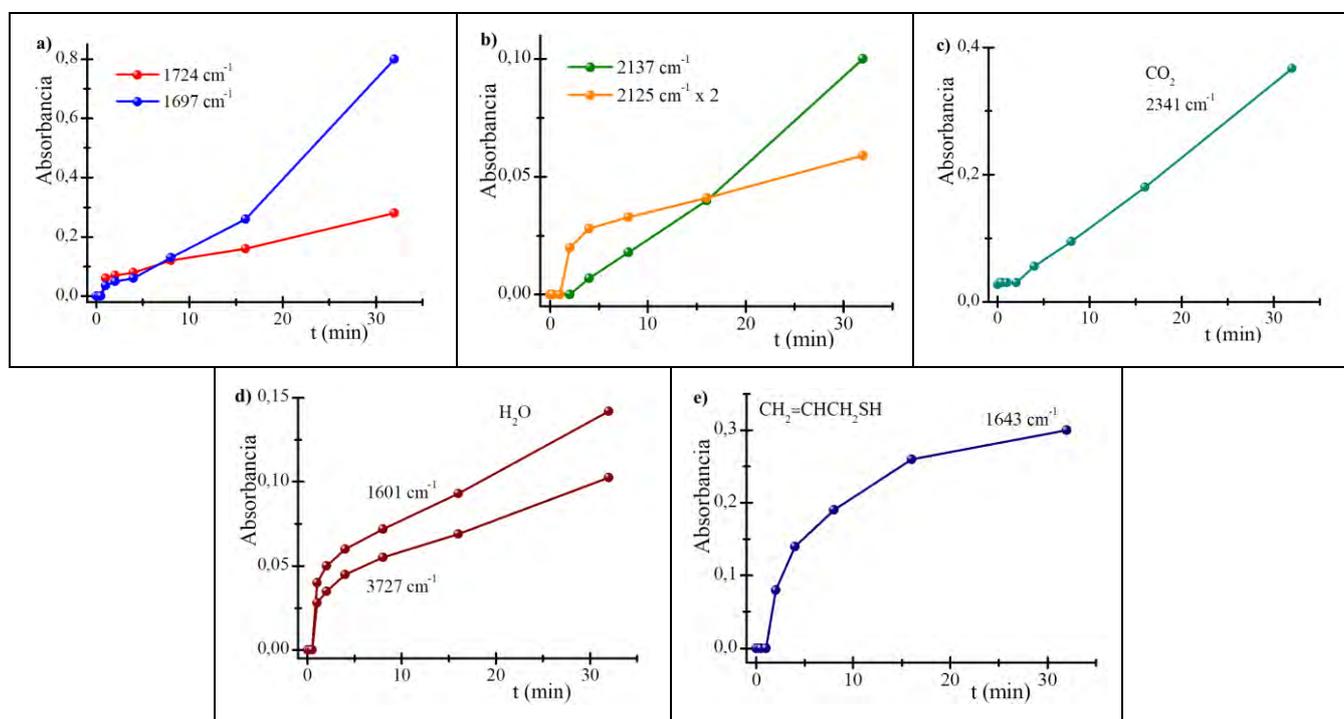


Figura 3.52 Intensidades de algunas de las absorciones que aparecen en la fotólisis del DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 con el tiempo de irradiación con luz de 280 a 320 nm, asignadas a diferentes especies: a) cis-CH₂=CHC(O)H (línea roja), trans-CH₂=CHC(O)H (línea azul); b) CO (línea verde), CH₃CH=C=O (línea naranja); c) CO₂; d) H₂O y e) CH₂CHCH₂SH.

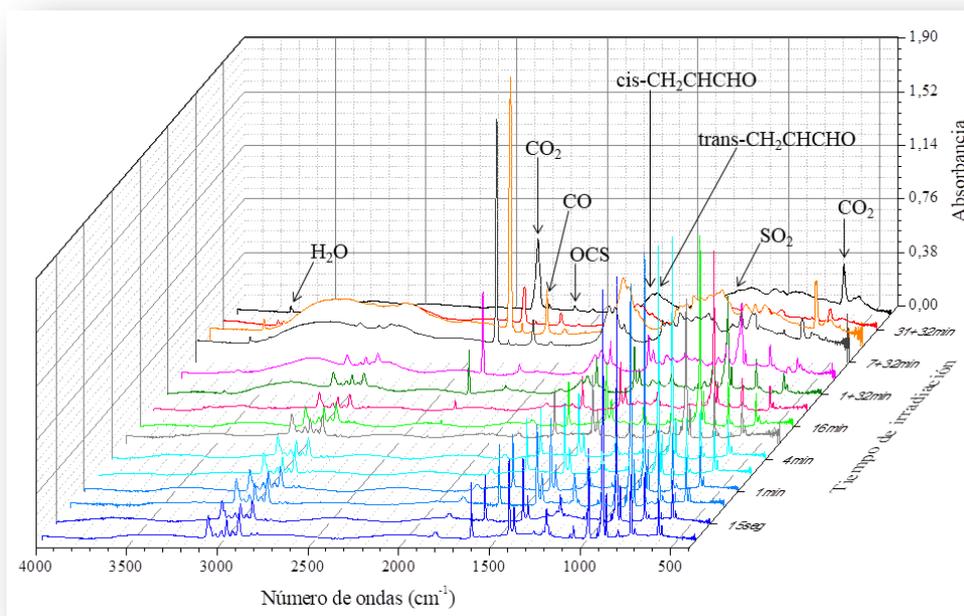


Figura 3.53 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 280 a 320 nm y posteriormente con luz de amplio espectro (200–800 nm) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

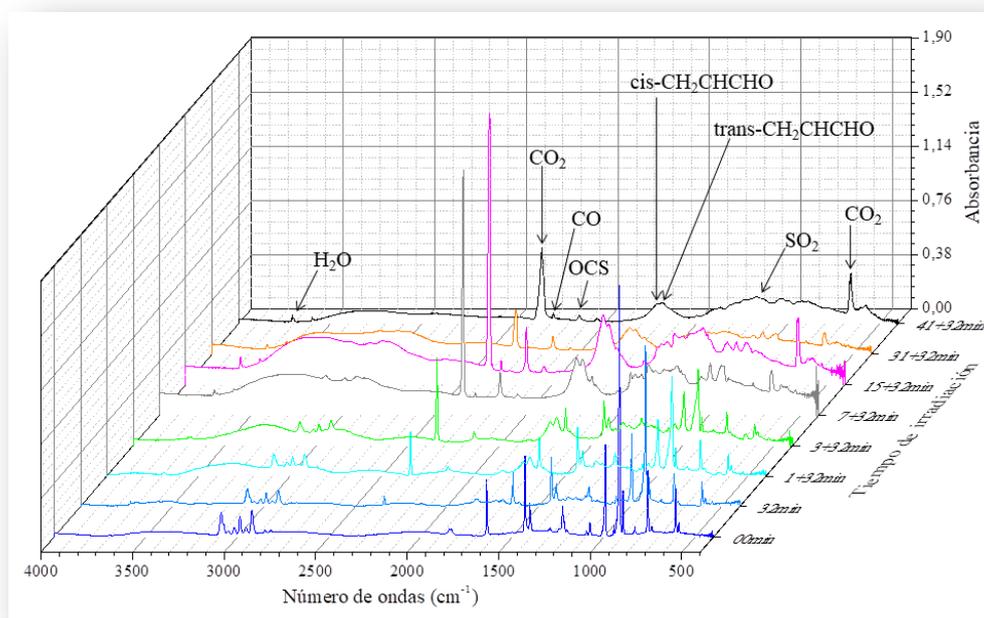


Figura 3.54 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm partiendo de la última irradiación de 32 minutos con energía de 280 a 320 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

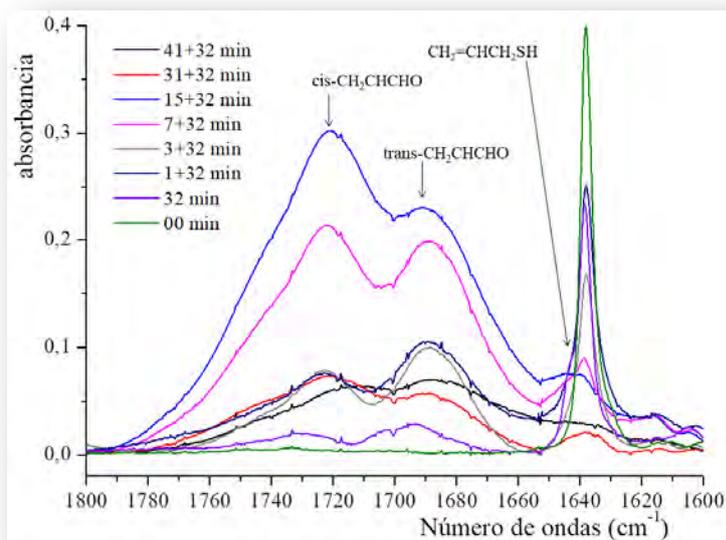


Figura 3.55 Espectros FTIR de la matriz DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm partiendo de la última irradiación de 32 minutos con energía de 280 a 320 nm, en la zona de 1800 y 1600 cm⁻¹.

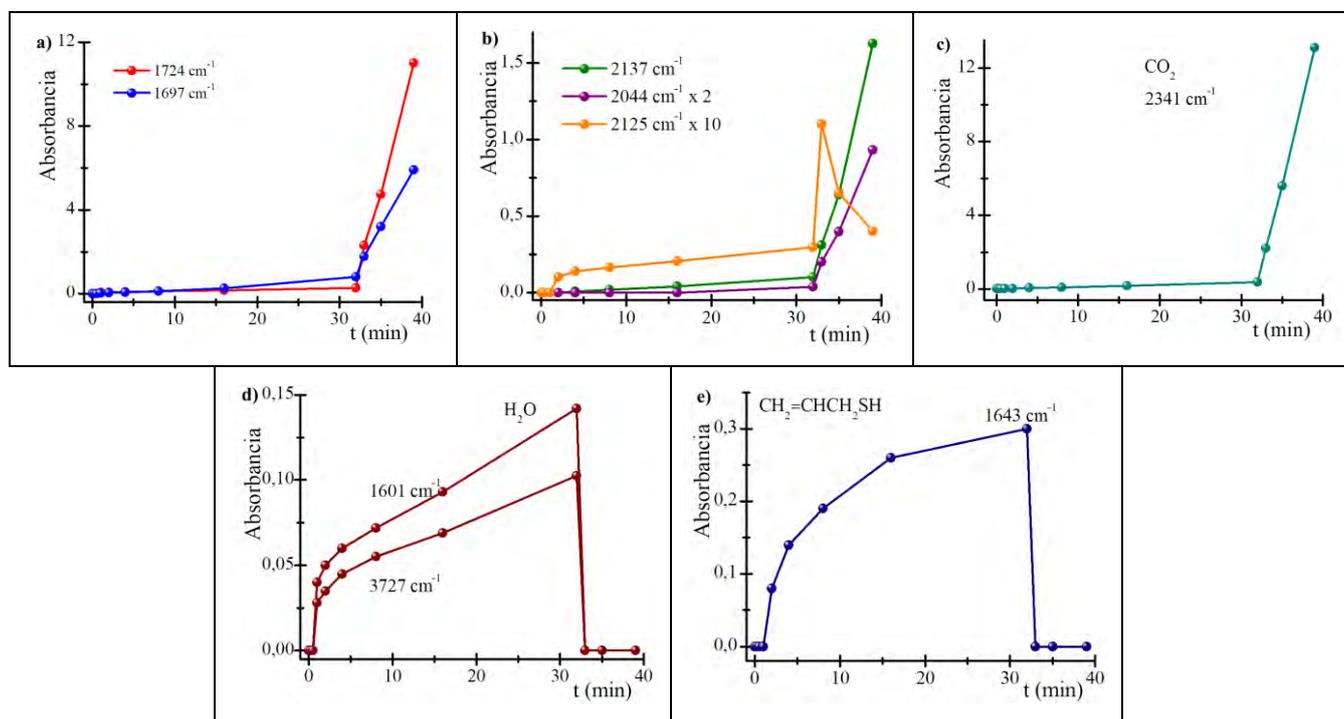
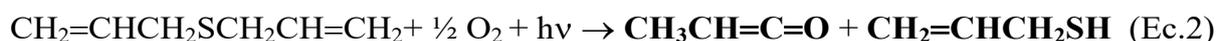


Figura 3.56 Intensidades de algunas de las absorciones que aparecen en la fotólisis del DAS:O₂:Ar en proporción 1:20:200 con el tiempo de irradiación con luz de 280 a 320 nm hasta los 32 min y posteriormente con luz de 200 a 800 nm, asignadas a diferentes especies: a) cis-CH₂=CHC(O)H (línea roja), trans-CH₂=CHC(O)H (línea azul); b) CO (línea verde), OCS (línea púrpura), CH₃CH=C=O (línea naranja); c) CO₂; d) H₂O y e) CH₂CHCH₂SH.

El aumento de la proporción de oxígeno molecular en la mezcla en matriz de argón favorece la formación de moléculas como SO₂, CO₂, OCS, H₂O y CO. En base al análisis de los fotoproductos formados en matriz de argón y a su evolución temporal pueden proponerse diferentes mecanismos tentativos para explicar los productos más abundantes. En primer lugar se propone la adición de un átomo de oxígeno a uno de los grupos alilos, con la ruptura del enlace C–S del alilo correspondiente. Dependiendo del átomo de carbono sobre el que se produzca la adición, se forma la metilcetena (Ec.2) o la acroleína (Ec.3), que constituyen isómeros constitucionales. Simultáneamente, se produce la migración de un átomo de H para formar el alilmercaptano. La propuesta de que el alilmercaptano se produce por dos mecanismos alternativos es coincidente con la variación de la concentración de esta especie en función del tiempo con respecto a las encontradas para las otras dos especies, cuando se utilizan radiaciones de fotólisis entre 350–450 y 280–320 nm, en las que estas especies se mantienen como productos estables.



Cuando se emplean energías entre 350–450 nm los isómeros cis y trans de la acroleína se forma aproximadamente en la misma proporción. Sin embargo, cuando se emplean radiaciones más energéticas, ya sea entre 280–320 o hasta 200 nm, el isómero trans se transforma en el cis (Ec.4). Esto está de acuerdo con lo observado por Krantz y colaboradores en el que estudiaron la fotoisomerización del isómero trans de la acroleína al isómero cis.⁵¹ En otro trabajo, publicado por Günthard y colaboradores, la acroleína fue atrapada en matriz de Ar a diferentes temperaturas, desde 284 a 890 K. Se observó un incremento aproximado desde 5 hasta 28 % de la forma cis con el

aumento de la temperatura en el rango mencionado. Se observaron incrementos mayores de la proporción de la forma cis, cuando la matriz fue irradiada con luz UV.⁵²



Cuando la irradiación se realiza con radiación de amplio espectro (λ entre 200 y 800 nm), ya sea en forma directa o con posterioridad a la irradiación con un rango acotado de energía, los productos que persisten son acroleína, CO, CO₂ y OCS, mientras que el resto, metilcetena, ácido fórmico, alilmercaptano, SO₂ y H₂O reaccionan fotoquímicamente, como puede apreciarse en las Figuras 3.34, 3.37, 3.39, 3.40 y 3.41 3.49 y 3.56.

3.10 Conclusiones

Se determinaron las propiedades conformacionales del sulfuro de dialilo, DAS, mediante una combinación de métodos experimentales (IR y Raman) y cálculos computacionales. La estructura molecular del conformero de mínima energía está de acuerdo con la estructura determinada por difracción de rayos X.⁶ La existencia de un segundo conformero del DAS fue propuesta en un trabajo anterior.²⁰ Sin embargo, la absorción IR asignada al segundo rotámero corresponde, según el presente estudio, al conformero más estable. En cambio, el equilibrio conformacional se evidencia claramente después de la deconvolución de los espectros vibracionales experimentales (IR en fase gaseosa, en fase líquida y aislado en matriz de Ar y Raman en fase líquida) y la comparación con los espectros de IR y Raman simulados con la aproximación B3LYP/6-31G (d, p). Esta comparación permitió la detección experimental de los cuatro conformeros de menor energía.

Se evidenció que la región espectral correspondiente a los modos de estiramiento vibracional C-S-C es una de las más sensibles a la conformación adoptada por la molécula. Aunque las bandas que surgen de las diferentes formas no se resuelven por completo debido a los pequeños cambios en el número de ondas entre los modos vibracionales, después de la deconvolución de los espectros experimentales la presencia de equilibrio rotacional se vuelve clara. Este trabajo fue publicado en el *J of Molecular Structure*,²⁰ y en él se pone de manifiesto la potencialidad de la utilización de los resultados de simulaciones vibracionales teóricas, para lo cual es necesario un estudio teórico conformacional previo, en la interpretación de los espectros experimentales en términos de diferentes conformaciones. También se debe resaltar la importancia de contar con espectros de matrices de gases inertes para este tipo de análisis, ya que la inhibición de las rotaciones moleculares a bajas temperaturas así como también la ausencia de interacciones intermoleculares conducen a

espectros IR con bandas más aguda, con la consecuente posibilidad de distinguir absorciones de distintos conformeros con números de ondas cercanos.

Una conclusión importante a la que se arribó en este trabajo es la estabilidad térmica del DAS en fase gaseosa, al menos hasta 423 K, que corresponde a la máxima temperatura utilizada en estos estudios. Además de la estabilidad térmica, el DAS es estable a la fotólisis con radiación en el rango de 200 a 800 nm, tanto en fase gaseosa como en condiciones de aislamiento. Esto implica que estas dos variables, temperatura y radiación, no condicionarían su presencia en la troposfera, la tropopausa, la estratosfera y la estratopausa.

También se determinó que el DAS en fase gaseosa no reacciona con O₂, tanto en ausencia de radiación como en presencia de luz de longitudes de onda entre 400–800. El mismo comportamiento se encontró para las mezclas DAS:O₂ aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

Las mezclas de DAS y O₂, tanto en fase gaseosa como en condiciones de matriz, reaccionaron cuando se irradiaron con luz de longitudes de onda menores a 400 nm. Los productos formados, que se detectaron a través de los espectros FTIR durante y con posterioridad a la irradiación, dependieron en parte del estado de la muestra (fase gaseosa o matriz), de la energía de la radiación incidente y de la proporción de los reactantes. En todos los casos se observó, como uno de los procesos iniciales, la ruptura de uno de los enlaces C–S del DAS, seguida de una migración de un átomo de H, para formar acroleína (CH₂=CHC(O)H) y alilmercaptano (CH₂=CHCH₂SH).

Una de las diferencias más importantes observadas entre las experiencias en fase gaseosa y en matrices se relaciona con la producción de cetenas. Mientras que en fase gaseosa se forma cetena (CH₂=C=O), en matriz de Ar se produce metilcetena (CH₃CH=C=O). En este punto es importante recordar las diferencias entre ambas experiencias. Mientras en matrices a temperaturas criogénicas se espera que los productos

mayoritarios provengan de una reacción bimolecular, ya que debido a las condiciones de aislamiento es muy improbable la presencia de más de dos moléculas (una de DAS y otra de O₂) en un mismo sitio de matriz, en fase gaseosa la molecularidad de la reacción puede ser mayor. Por otra parte, las condiciones criogénicas empleadas en la matriz permiten el aislamiento de especies termodinámicamente inestables, y que estas se mantengan inalteradas en el tiempo. Por el contrario, la producción de especies reactivas, intermediarias, pueden no ser detectadas en las experiencias en fase gaseosa. Estas diferencias podrían explicar los distintos productos obtenidos en una y otra experiencia. A pesar de no ser detectado, la propuesta de formación de carbeno en fase gaseosa, producto sugerido para poder explicar la formación de cetena en lugar de metil cetena, parece estar justificada por la detección de eteno, presumiblemente por la reacción de dos carbenos, así como su ausencia en las experiencias fotoquímicas de matrices.

Otros productos formados, tanto en fase gaseosa como en matrices, fueron ácido fórmico (HC(O)OH), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂) y sulfuro de carbonilo (OCS). En las experiencias de matrices se detectó además la formación de H₂O. Este fotoproducto no puede descartarse en fase gaseosa, debido a que el agua se encuentra siempre presente en los espectros IR, y en general es sustraída en forma automática por los programas de toma y análisis de espectro. Se determinaron en cada caso los productos que permanecieron estables o presentaron un comportamiento de intermediarios, de acuerdo a la energía de la radiación, así como también a la proporción de O₂ en la mezcla.

Referencias

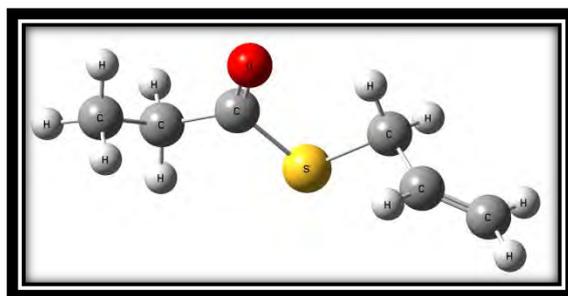
- ¹ Koizumi, K.; Iwasaki, Y.; Narukawa, M.; Litsuka, Y.; Fukao, T.; Seki, T.; Ariga, T.; Watanabe, T. *Biochem. Biophys. Res. Co.* () – .
- ² Tondi, G.; Kandelbauer, A.; Goodman, S. H.; *Handbook of Thermoset Plastics, 7 Allys*: Salzburg University of Applied Sciences, Austria; School of Applied Chemistry, Reutlingen University; Consultant, Palos Verdes Estates, CA and Principal Engineer/Scientist (Emeritus), Raytheon/Hughes Aerospace Corp. & Senior Lecturer (Emeritus), University of Southern California, (2014).
- ³ Kirchner, J. G. *The chemistry of fruit and vegetable flavors: United States department of agriculture laboratory of fruit and vegetable chemistry, Pasadena, California, (1949).*
- ⁴ Graedel, T. E. *Chemical compounds in the atmosphere, bell laboratories Murray Hill, New Jersey, (1978).*
- ⁵ Rains, B.A.; DePrimo, M.J. y Groseclose, I. L. *Odors Emitted from Raw and Digested Sewage Sludge, EPA-670/2-73-098, Environmental Protection Agency, Washington, D . C. (1973).*
- ⁶ Bartkowaska, B.; Krüger, C.; *Organic compounds, Acta Cryst. C53 (1997) 1064-1 .*
- ⁷ Kohlschütter, V. y Hainne, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1 1 (1 1) 1 1-1 .
- ⁸ Cohen, M. D. y Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* (1) 1 – .
- ⁹ Cohen, M. D. y Schmidt, G. M. J. y Sonntag, F. I. *J. Chem. Soc.* (1) – 1 .
- ¹⁰ Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* (1) 1 – 1.
- ¹¹ Devlin, M. T.; Kalasinsky, V. F.; Levin, I. W. *J. Mol. Struct.* 1 (1) – .
- ¹² Niide, Y.; Takano, M.; Satoh, T.; Sasada, Y. *J. Mol. Spectrosc.* 63 (1976) 108-11 .
- ¹³ Hirota E. *J. Chem. Phys.* (1) 1- .
- ¹⁴ Imachi, M.; Nakagawa, J.; Hayashi, M. *J. Mol. Struct.*, 102 (1983) 403- 1 .
- ¹⁵ Bowen H. J.; Gilchrist A.; Sutton L. E. *Trans. Faraday Soc.* 1 (1) 1 1-1 .
- ¹⁶ Beagley, B.; Foord, A.; Moutran, R.; Roszondai, B. *J. Mol. Struct.*, 42 (1977) 117-1 .
- ¹⁷ Bothner-By A. A.; Gunther H. *Discuss. Faraday Soc.* (1) 1 -1 1.
- ¹⁸ Rondeau, R. E.; Harrah, L. A. *J. Mol. Spectrosc.* 21 (1966) 332- .
- ¹⁹ McLachlan, R. D.; Nyquist, R. A. *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 103-11 .
- ²⁰ Arango Hoyos B. E.; Romano R. M. *J. Mol. Struct.* 11 (1) – .

- ²¹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- ²² Gholami, M.R.; Izadyar, M. Gas-phase kinetics and mechanism of diallyl sulfide thermal decomposition, *J. Phys. Org. Chem.* 16 (2003) 153–157.
- ²³ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diallyl-sulfide#section=Crystal-Structures>
- ²⁴ Kim, S. M.; Wu, C. M.; Kobayashi, A.; Kubota, K.; Okamura, J. J. *Agric. Food Chem.* 43 (1) 1– .
- ²⁵ Scheffler, L.; Sauermann, Y.; Zeh, G.; Hauf, K.; Heinlein, A.; Sharapa, C. y Buettner, A. J. *Metabolites.* () 1 (1) 1 – .
- ²⁶ Surh Y–J.; Lee R. C–J.; Park K–K.; Mayne S. T.; Liem A. y Miller J. A. *Carcinogenesis.* 1 1 (1) – 1.
- ²⁷ Lee S. N.; Kim N. S.; Lee D. S. *Anal Bioanal chem.* () – .
- ²¹ Yu T. H.; Wu C. M.; Liou Y. C. *J. Agric. Food Chem.* (1) – 1 .
- ²⁸ Puzzarini, C.; Penocchio, E.; Biczysko, M. y Barone, V. *J. Phys. Chem. A* (2014) A–I.
- ²⁹ Millikan, R. C. y Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3515–3521.
- ³⁰ R. K. Harris, *Spectrochim. Acta.* 20 (1964) 1129–1141.
- ³¹ Nielsen, A. H. y Nielsen, H. H. *Physical Review* 48 (1935) 864–867
- ³² Moore, C. B. y Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2816–2829.
- ³³ Cole, A. R. H.; *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*, University of Western Australia, 1977.
- ³⁴ Barnes, I.; Becker, K. H. y Patroescu, I. *Atmos. Environ.* 30, 10/11 (1996) 1805–1814.

- ³⁵ Wilmshurst, J. K. *J. Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 201–215.
- ³⁶ Evans, J. C. y Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* 34 (1956) 1083–1092.
- ³⁷ Hastie, J. W. Hauge, R. y Margrave, J. L. *J. inorg. nucl. Chem.* 31 (1969) 281–289.
- ³⁸ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>
- ³⁹ Bumgarner, R. E.; Choe, J. y Kukolich, S. G. *J. Mol. Spectrosc.*, 132 (1988) 261–276.
- ⁴⁰ Rytter, E. y Gruen, D. M. *Spectrochim. Acta.* 35A (1979) 199–207.
- ⁴¹ Romano, R. M.; Picone, A. L.; Downs, A. J. *J. Chem. Phys. A*, 110 (2006) 12129–12135.
- ⁴² Picone, A. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Downs, A. J.; Romano, R. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 563–571.
- ⁴³ Puzzarini, C.; Penocchio, E.; Biczysko, M. y Barone, V. *Am. J. Phys. Chem.* (2014) A–I.
- ⁴⁴ Bentwood, R. M.; Barnes, A. J. y Orville–Thomas, W. J. *J. Mol. Spectrosc.* 84 (1980) 391–404.
- ⁴⁵ Hsu, C. S. *Spectrosc. Lett.* 7(9) (1974) 439–447.
- ⁴⁶ Gómez Castaño, J. A.; Fantoni, A.; Romano, R. M. *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 68–75.
- ⁴⁷ Romano, R. M.; y Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5298–5305.
- ⁴⁸ Harrison, J. A. y Frei, H. J. *Phys. Chem.* 98 (1994) 12142–12151.
- ⁴⁹ Picone, A. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Downs, A. J.; y Romano, R. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 563–57.
- ⁵⁰ Reva, I. D.; Plokhotnichenko, A. M.; Radchenko, E. D.; Sheina, G. G. y Blagoi, Y. P. *Spectrochim. Acta*, Vol. 50A, No. 6 (1994) 1107–1111.
- ⁵¹ Krantz, A.; Goldfarb, T. D.; y Lin, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 94:11 (1972) 4022–4024.
- ⁵² Blom, C. E.; Müller, R. P. y Günthard, Hs. H. *Chem. Phys. Lett.* 73, 3 (1980) 483–486.
- ⁵³ Romano, R. M.; Picone, A. L.; y Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12129–12135.
- ⁵⁴ Hastie, J. W.; Hauge, R. y Margrave, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 281–289.
- ⁵⁵ Jacox, M. E. y Milligan, D. E. *J. Mol. Spectrosc.* 58 (1975) 142–157.

CAPÍTULO 4

Estudio de reacciones fotoquímicas del S-tiopropionato de alilo (SATP)



“Nuestras civilizaciones saben ahora que somos mortales”
Paul Valéry

4.1 Introducción

El grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de Tesis ha estudiado, en el marco de un proyecto de cooperación internacional entre el CEQUINOR y el LASIR de la Universidad de Lille1, la fotólisis del compuesto S-tiopropionato de alilo (SATP) tanto en fase gaseosa como aislado en matriz de Ar. También se realizaron estudios de reacciones fotoquímicas del SATP oxígeno molecular en las dos condiciones mencionadas. Estas experiencias fueron realizadas en el CEQUINOR, y resultados preliminares fueron publicados en la Tesis Doctoral de Samantha Seng,¹ integrante de la contraparte francesa del proyecto de cooperación. Tanto en los estudios de fotólisis como en los correspondientes a las reacciones con O₂ se empleó solamente radiación de amplio espectro (entre 200 y 800 nm) proveniente de una lámpara de Hg-Xe. En este trabajo se profundizaron estos estudios previos, investigando el efecto sobre los mecanismos propuestos de la energía de la radiación incidente.

Al igual que el sulfuro de dialilo (DAS) presentado en el capítulo 3, el S-tiopropionato de alilo (CH₃CH₂C(O)SCH₂CH=CH₂, SATP) es uno de los compuestos volátiles del ajo,² y ha sido propuesto como compuesto modelo de especies orgánicas conteniendo azufre de origen marino. El único reporte de espectros vibracionales del SATP puede encontrarse en la Tesis Doctoral de Samantha Seng,¹ en la que presenta los espectros FTIR en fase gaseosa y en matriz de Ar medidos en el CEQUINOR con el mismo equipamiento empleado en esta Tesis. La asignación de los espectros IR fueron analizados teniendo en cuenta un estudio conformacional teórico, empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*, realizado en la Tesis de Seng, debido a la ausencia de datos estructurales y conformacionales del SATP en la literatura. Se encontraron 5 conformeros diferentes. Los espectros experimentales fueron interpretados a partir de una contribución mayoritaria de

aproximadamente 82 % del confórmero 1 y una segunda forma con una abundancia del 18 %, en completo acuerdo con las predicciones teóricas.

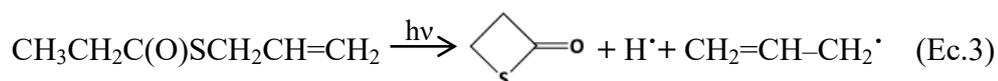
El SATP fotoliza en forma completa aislado en matriz de Ar, cuando es sometido a radiación de amplio espectro UV-visible. Se propusieron tres mecanismos unimoleculares diferentes, esquematizados en las Ec. 1-3. En un primer mecanismo, descrito por la Ec. 1, se produce la ruptura del enlace formado entre el azufre y el carbono del grupo carbonílico, dando lugar a la formación de metilcetena y alilmercaptano:



Una segunda ruta unimolecular de fotólisis da lugar a la formación de sulfuro de carbonilo, etano y propino (Ec. 2):

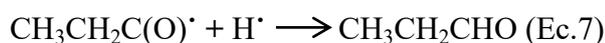


Además de los productos antes mencionados, se detectaron señales IR que fueron asignadas a la β -propiotiolactona. Sin embargo, no se encontraron evidencias sobre otros productos asociados a este mecanismo, por lo que se propuso la formación de radicales libres no detectables (Ec. 3):

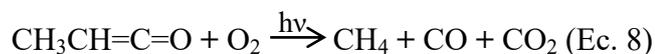


La fotólisis del SATP en fase gaseosa con luz de amplio espectro UV-visible se produce siguiendo mecanismos diferentes que en matriz de Ar. Se observa la producción de metilcetena, aunque en fase gaseosa se comporta como compuesto intermediario, en este caso no se observan evidencias de la formación de alilmercaptano. Tampoco fueron detectados propino y β -propiotiolactona, mientras que se observó la formación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuro de carbonilo, etano, eteno y propanal. Se propusieron,

tentativamente, dos mecanismos de fotólisis, con dos etapas cada uno (Ec. 4-5 y 6-7, respectivamente):



En presencia de oxígeno molecular, la fotólisis del SATP aislado en matriz de Ar con radiación de amplio espectro UV-visible conduce a la formación de metano y monóxido y dióxido de carbono. La formación de estas especies fue interpretada mediante la oxidación fotoquímica de la metilcetena formada (Ec. 8):



También se propusieron otros canales de reacción que involucran la formación de ácido tiopropanoico, además de los productos observados en la fotólisis del SATP en ausencia de oxígeno molecular.

Por último, en la reacción fotoquímica entre SATP y O₂ en fase gaseosa se identificaron los siguientes productos: metano, dióxido de azufre, formaldehído, ácido fórmico, formiato de metilo, metanol y etanol. La producción de formiato de metilo fue interpretada a través de la fotooxidación de metil cetena.

En el trabajo de Tesis de Samantha Seng se concluye la necesidad de profundizar el estudio presentado con la utilización de rangos de energía acotados, que permita discernir entre los diferentes mecanismos. Además se plantea la necesidad de evaluar la incidencia de diferentes proporciones de O₂ con respecto al SATP en los mecanismos planteados.

La fotoquímica en matrices de gases inertes es una valiosa herramienta que permite estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos, identificando incluso intermediarios reactivos. A su vez las reacciones fotoquímicas en matrices de gases inertes permite el aislamiento de nuevas especies moleculares, inestables termodinámicamente o especies cuyas rutas de síntesis sean aún desconocidas.

A través de esta técnica en el grupo de trabajo se han preparado y estudiado diversas familias de compuestos en su mayoría nuevos donde se ha detectado la formación de complejos moleculares entre los reactantes en los depósitos de matrices de argón antes de irradiar. En general, a la temperatura de trabajo, las especies quedan confinadas a un sitio de la matriz rígida, de manera que los productos fotoquímicos formados provienen exclusivamente de los átomos presentes en ese espacio. Considerando que los reactivos se encuentran altamente diluidos respecto del gas de matriz, la mayor parte de los sitios de matriz se encuentran ocupados por una sola molécula “aislada” y sólo algunos de ellos son ocupados por ambos reactivos. Es posible que dichas especies, confinadas en un mismo sitio de matriz, interaccionen para formar complejos moleculares. Si esto sucede, las reacciones fotoquímicas en matrices tienen lugar a través de dichos complejos moleculares “pre–reactivos”, de manera que estos juegan un rol fundamental en los mecanismos y productos de reacción.^{3,4}

En este capítulo se pretende estudiar la fotoquímica del compuesto S–tiopropionato de alilo (SATP) en fase gaseosa y aislada en matriz de Ar, en ausencia y en presencia de O₂, y su dependencia con la energía de la radiación incidente. Para ello se realizaron experiencias irradiando con diferentes rangos de longitudes de ondas, de 280 a 320 y de 350 a 450 nm. Con fines comparativos, se repitieron las experiencias con luz de amplio espectro, entre 200 y 800 nm. En la reacciones con oxígeno molecular, se ensayaron diferentes proporciones SATP:O₂, con el fin de determinar cómo afecta la concentración de oxígeno los productos

formados y mecanismos de reacción. Los productos fotoquímicos fueron identificados por sus espectros FTIR, por comparación con datos bibliográficos, a partir de los cuales se propusieron los mecanismos de reacción fotoquímicos.

En el capítulo 5 de la tesis de la doctora Seng,¹ se presenta el estudio detallado de los espectros vibracionales FTIR del SATP tanto en fase vapor como aislado en matriz de argón. En este capítulo se replican estas experiencias para corroborar la pureza de la muestra. Se midió por primera vez el espectro Raman del SATP en estado líquido. A partir del análisis de este espectro se pudo terminar de identificar los dos conformeros más estables postulados por la doctora Seng.¹ Se estudió además la estabilidad térmica del SATP. Con respecto al estudio teórico, se repitieron los cálculos realizados por la Dra. Seng con un conjunto de funciones base más completo, para poder mejorar la comparación con los resultados experimentales de la molécula del SATP.

4.2 Preparación de la muestra y métodos experimentales

El compuesto SATP fue obtenido de fuentes comerciales (Alfa Aesar 99 %) y posteriormente purificado por destilación trampa a trampa haciendo uso de la línea de vacío. Su pureza fue chequeada a través de su espectro IR de fase vapor. El oxígeno y el argón (AGA) empleados fueron pasados a través de una primer trampa conteniendo zeolita activada y una segunda sumergida en un baño de acetona a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el fin de retener posibles trazas de impurezas.

El espectro Raman fue obtenido empleando un espectrómetro Raman Horiba T64000 descrito en el capítulo 2 de esta tesis. Se utilizó un láser de 647,1 nm como fuente de excitación; una potencia de 500 mW; un tiempo de adquisición de 60 segundos y 8 acumulaciones. La muestra se colocó en un capilar de vidrio sellado a la llama. El espectro

FTIR del SATP en fase líquida fue tomado entre ventanas de KBr, en el equipo Nexus Thermo Nicolet, entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Las muestras gaseosas fueron preparadas empleando la línea de vacío. Los espectros FTIR en fase gaseosa se tomaron en un equipo FTIR Thermo Nicolet 6700 descrito en el capítulo 2. Para estudiar la estabilidad térmica del compuesto e investigar la posibilidad de equilibrio conformacional se midieron espectros IR a diferentes temperaturas, utilizando una celda de vidrio de 10 cm de longitud recubierta con una camisa del mismo material, por la que se hizo circular un baño termostatzado de glicerina, y provista de dos ventanas de silicio metálico descrita en el capítulo 2. En el caso de los estudios fotoquímicos en fase gaseosa se empleó una celda de vidrio en forma de cruz que dispone de una llave Young y cuatro ventanas, dos transparentes a la radiación IR (KBr) y dos transparentes a la radiación UV (cuarzo).

Las mezclas gaseosas de SATP:Ar y oxígeno molecular para su estudio mediante la técnica de aislamiento en matrices fueron preparadas en balones de vidrio con llave Young con el uso de la línea de vacío. Estas mezclas fueron posteriormente depositadas en la ventana de CsI enfriada a ~ 10 K. Las experiencias que dieron lugar a los estudios que se presentan en este capítulo fueron realizados en el equipo de matrices del CEQUINOR acoplado al espectrofotómetro FTIR. Para realizar los estudios fotoquímicos se utilizó una lámpara Spectra-Physics de Hg-Xe de amplio espectro que permite emplear luz en el rango UV-visible (200–800 nm) operando a una potencia de 800 y 400 W, y se utilizaron dos espejos dicróicos que dejan pasar rangos de energía específicas, de 280 a 320 y de 350 a 450 nm.

4.3 Análisis vibracional del S-tiopropionato de alilo (SATP)

Como ya fue mencionado en la introducción de este capítulo, no se reportaron en la literatura los espectros vibracionales del SATP en estado líquido. En este trabajo se midieron y analizaron los espectros FTIR y Raman del líquido, y se compararon con los espectros FTIR en fase gaseosa y aislado en matriz de Ar, estudiados en la tesis de Seng.¹

En la Figura 4.1 se muestra el espectro FTIR del SATP en estado líquido, medido entre ventanas de KBr. El espectro Raman fue tomado a partir del líquido en un capilar de vidrio sellado a la llama, empleando la línea de 647,1 nm de un láser de kriptón como radiación de excitación (Figura 4.2). Se midieron además los espectros FTIR del vapor del SATP y aislado en una matriz de argón, que se muestran en las Figura 4.3 y Figura 4.4 respectivamente. Estos espectros, que se reportaron por primera vez en la tesis de la Dra. Seng,¹ fueron tomados como punto de partida para los estudios fotoquímicos que se presentarán más adelante en este capítulo. Permitieron además controlar la pureza de la muestra. En particular, la alta sensibilidad de la técnica de matrices, permite identificar impurezas presentes en muy baja proporción.

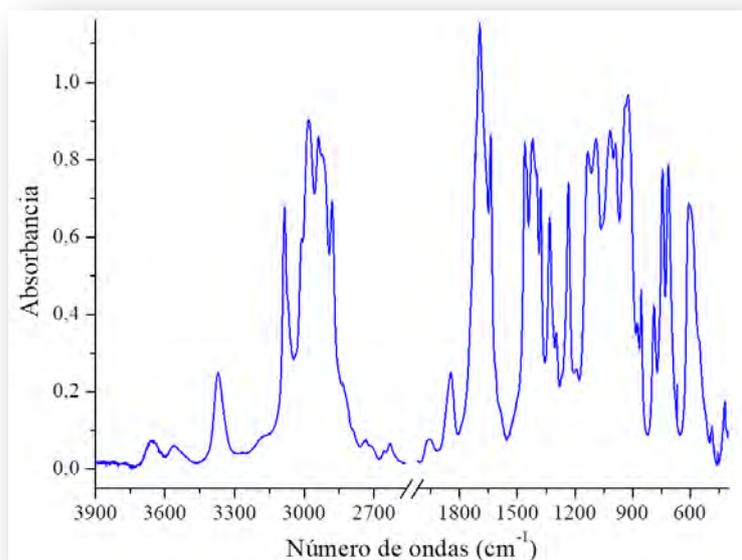


Figura 4.1 Espectro FTIR del SATP líquido, en la región de 3900 a 400 cm^{-1} ; presión 1,3 mbar, resolución 1,0 cm^{-1} , 64 barridos.

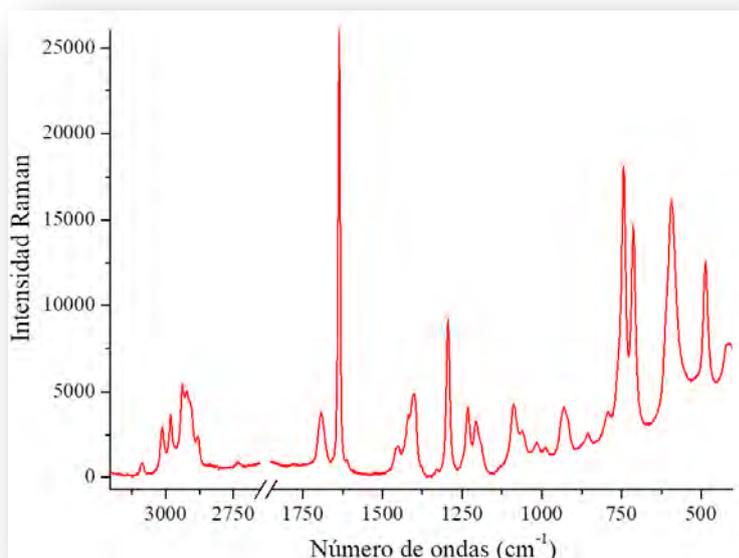


Figura 4.2 Espectro Raman del líquido del SATP, en la región de 3203 a 404 cm⁻¹; longitud de onda de excitación 647,1 nm, 500 mW, tiempo de adquisición de 60 s, 8 acumulaciones.

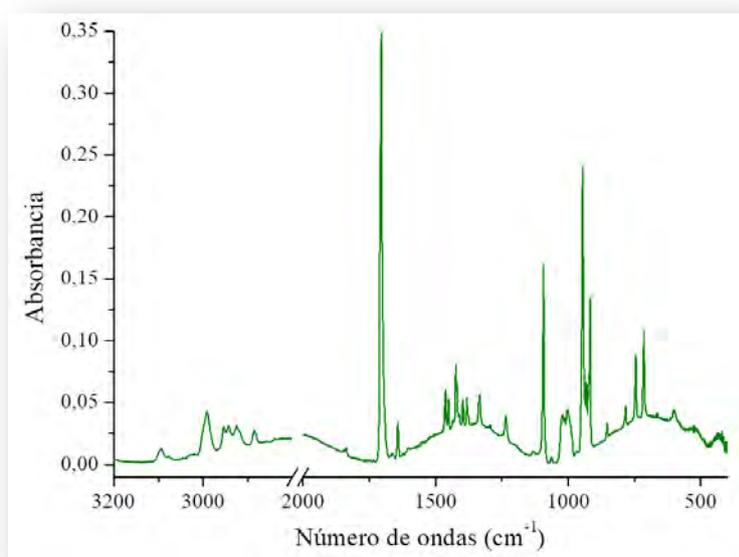


Figura 4.3 Espectro FTIR del SATP en matriz de argón, en la región de 3200 a 400 cm⁻¹; SATP:Ar 1:1000, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos.

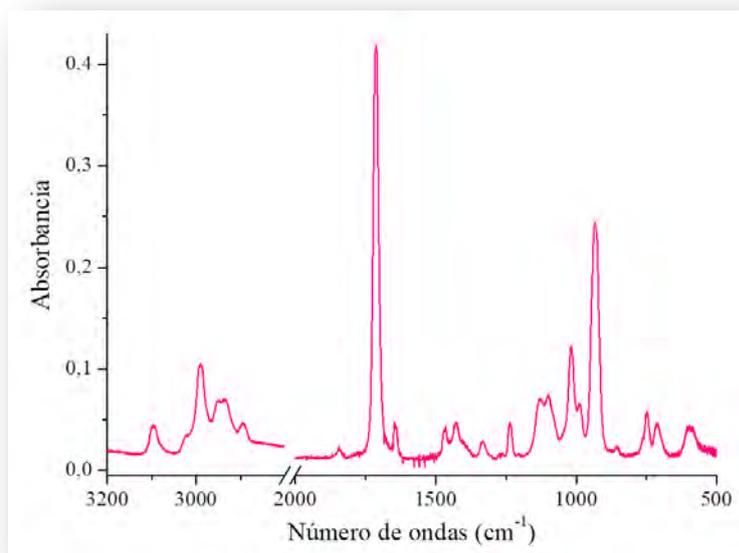


Figura 4.4 Espectro FTIR del SATP en fase gaseosa, en la región de 3200 a 500 cm^{-1} ; presión 1,4 mbar, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm^{-1} , 128 barridos.

Además de la medida del espectro FTIR del vapor de SATP a temperatura ambiente, se registraron espectros FTIR a diferentes temperaturas, desde 24 hasta 153 °C. En estas experiencias se empleó una celda termostatizable, que se describió en el capítulo 2. Algunos espectros seleccionados se presentan en la Figura 4.5 La primera conclusión que puede obtenerse a partir de la inspección de los espectros es que el SATP es térmicamente estable hasta la máxima temperatura ensayada (153 °C).

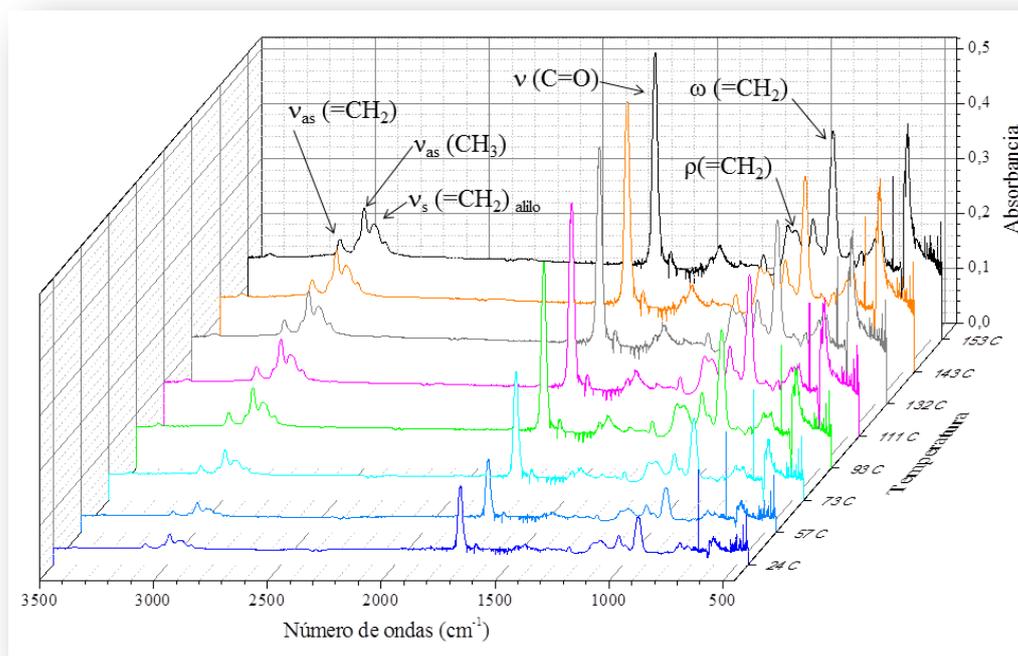


Figura 4.5 Espectros FTIR del SATP en fase gaseosa a diferentes temperaturas en la región de 3500 a 400 cm^{-1} . Presión 1,5 mbar, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm^{-1} , 4 barridos.

En la Tabla 4.1 se listan los números de ondas de los espectros FTIR del SATP líquido, en fase gaseosa y aislado en matriz de argón. También se presentan los números de ondas del espectro Raman del líquido. La asignación de los espectros IR y Raman del líquido fue realizada teniendo en cuenta los estudios previos de los espectros IR en fase gaseosa y en matriz realizados por el grupo, y presentadas en la tesis de la Dra. Seng,¹ así como también la predicción del estudio teórico para los diferentes conformeros, los estudios del espectro IR del vapor en función de la temperatura, y la irradiación del SATP aislado en matriz de Ar (que se discutirá más adelante en la (Sección 4.5).

Los espectros pueden ser interpretados por la presencia mayoritaria del conformero I, con algunas señales, de menor intensidad, atribuibles al conformero II. Al incrementar la temperatura de la muestra se espera aumentar la población relativa del conformero II con respecto al I, lo que debería traducirse en un cambio en las intensidades relativas del espectro.

Sin embargo, el aumento de la temperatura incrementa además la población de los estados rotacionales de mayor energía, lo que se traduce en un aumento del ancho de las bandas en los espectros IR en fase gaseosa, que dificulta la asignación de las absorciones de la forma menos energética. A pesar de este hecho pudieron distinguirse, a partir de estos estudios en función de la temperatura, algunas bandas del confórmero II, que se listan en la Tabla 4.1.

Una de las experiencias que resultaron de mayor utilidad para identificar las bandas del segundo rotámero fue la irradiación de la matriz de SATP en Ar (estos estudios se describirán más adelante, en la Sección 4.5). La irradiación produce la conversión de confórmero I en el confórmero II, modificando la intensidad relativa de las bandas y posibilitando la asignación de las bandas (ver Figura 4.10).

La comparación de los espectros FTIR en fase vapor y líquida permite determinar una moderada interacción de las moléculas de SATP en fase condensada. Por ejemplo, para el confórmero I el corrimiento de la absorción asignada al estiramiento carbonílico, que puede considerarse un sensor de la magnitud de la interacción, es de aproximadamente 10 cm^{-1} . Como es esperable, el valor del número de ondas en el espectro del líquido disminuye con respecto al del vapor, lo que se asocia con un menor orden de enlace en la fase condensada debido a que el grupo carbonilo participa en interacciones intermoleculares.

Tabla 4.1 Números de ondas experimentales (cm^{-1}) observados en los espectros FTIR del vapor, en matriz de argón y de la fase líquida como control de pureza y Raman del SATP líquido, números de ondas, intensidades IR I IR (km/mol), actividades de dispersión Raman, I Ra ($\text{\AA}^4/\text{amu}$), calculados y asignación tentativa.

Experimental				B3LYP/6-311++G(3df,2p)			Asignación tentativa
v (cm^{-1})				v (cm^{-1}) ^a	I IR	I Ra	
FTIR Líquido	Raman Líquido	FTIR Matriz-Ar	FTIR Vapor				
		3102,0					
3085,2	3086	3094,6	3095	3088,7	10	91	$\nu_{\text{as}} (=CH_2)$
		3092,2					
				3021,3	3	70	ν (CH)
3011,7	3013	3004,3	3016	3007,4	8	98	$\nu_{\text{s}} (=CH_2)$
		2999,4		2997,1	13	40	$\nu_{\text{as}} (CH_3)$
2980,9	2981	2991,0	2990	2982,9	3	57	$\nu_{\text{as}} (CH_2)_{\text{alilo}}$
				2977,9	23	85	$\nu_{\text{as}} (CH_3)$
		2954,3		2949,9	5	58	$\nu_{\text{as}} (CH_2)$
2938,7	2937	2943,4	2947	2924,3	15	104	$\nu_{\text{s}} (CH_2)_{\text{alilo}}$
		2925,6					
2921,0	2922	2919,5	2933	2919,5	31	149	$\nu_{\text{s}} (CH_3)$
2879,9	2881	2885,7	2893	2905,0	5	153	$\nu_{\text{s}} (CH_2)$
1955,1?							
1844,1?							
1718,2		1709,0	1718	1694,1	187	4	$\nu(C=O)$ Confórmero II
1695,2	1692	1705,2	1711	1690,6	243	9	$\nu(C=O)$ Confórmero I
1637,2	1635	1643,0	1644	1632,8	15	109	$\nu(C=C)$
		1466,4					
1460,7	1457	1463,2	1469	1450,4	8	2	$\delta(CH_3)$
1456,7		1456,4					
	1448	1451,8		1440,3	9	5	$\gamma(CH_3)$
1421,4		1424,6					
1418,8	1418	1423,5	1428	1415,0	11	4	$\delta(CH_2)_{\text{alilo}}$ Confórmero I
1404,7	1404	1420,7		1410,2	14	7	$\delta(CH_2)_{\text{alilo}}$ Confórmero II

Experimental				B3LYP/6-311++G(3df,2p)			Asignación tentativa
v (cm ⁻¹)				v (cm ⁻¹) ^a	I IR	I Ra	
FTIR Líquido	Raman Líquido	FTIR Matriz-Ar	FTIR Vapor				
		1419,4					
		1411,8		1413,7	7	8	δ(CH ₂) _{etilo}
1398,7	1398	1398,7		1392,5	3	32	δ(=CH ₂)
	1397	1397,7					
1377,2		1382,9		1357,8	4	<1	ω(CH ₃)
		1377,0					
1331,6		1338,9	1334	1307,6	10	1	ω(CH ₂) _{etilo}
		1334,5					
1296,4?							
	1294?	1294,5?					
1247,4	1247			1281,4	<1	17	δ (CH) _{alilo} Confórmero II
1233,4	1232	1238,0	1236,8	1276,8	<1	26	δ (CH) _{alilo} Confórmero I
		1235,4		1225,9	<1	2	ω(CH ₂) _{etilo}
	1206			1210,2	14	18	γ(CH ₂) _{alilo}
1191,0				1187,3	1	35	ω(CH ₂) _{alilo}
1132,4		1097,0	1127				ρ(CH ₃)
		1093,8					
1089,6	1088	1086,4	1100	1073,5	59	3	ρ(=CH ₂)
1060,4	1061	1065,7		1063,3	7	3	ν(CH ₃ -CH ₂)
		1062,1					
		1033,3					
		1022,1					
		1013,5					
1016,5	1016	1006,0	1017	1033,9	3	5	ν(C(O)-CH ₂)
		1001,2					
		997,0					
		992,2					
				990,8	17	1	δ(C-H)

Experimental				B3LYP/6-311++G(3df,2p)			Asignación tentativa
v (cm ⁻¹)				v (cm ⁻¹) ^a	I IR	I Ra	
FTIR Líquido	Raman Líquido	FTIR Matriz-Ar	FTIR Vapor				
989,7	988	986,5	988,3	989,7	88	3	δ(C-S-C)
		945,9					
937,9	931	942,3	932,9	921,1	42	3	ω(=CH ₂)
		934,4					
		932,9					
		926,7					
		925,8					
923,3	920	922,7		912,5	28	3	ν(CH ₂ -CH)
		918,6					
		917,5					
874,5		854,2					
854,6	855	852,5	856	849,8	1	1	ρ(CH ₂) _{alilo}
		784,3					
788,5	792	783,6		766,9	2	3	ρ(CH ₂) _{etilo}
		746,0	747	718,1	14	22	ν(S-CH ₂)
743,9	743	715,3	712	686,4	30	4	ν(S-C(O))
713,8	712	650,0		579,4	6	6	τ(=CH ₂) Conformero I
607,8	610	598,8	594,0	574,5	5	7	τ(=CH ₂) Conformero II
592,2	593			534,9	20	5	δ(C-C=O)
				470,3	<1	2	τ(S-C=O)
486,4	486			409,2	3	2	τ
422,9				318,5	7	5	τ
				280,3	7	1	τ
				250,7	5	3	τ

^a Escalados por el factor 0.9613.⁵

4.4 Espectro electrónico del SATP

No se ha encontrado en la literatura ningún reporte del espectro electrónico del SATP. Por ese motivo en este trabajo se midió el espectro UV-visible del vapor del SATP, entre 190 y 900 nm, en una celda para gases de 10 cm de camino óptico y ventanas de cuarzo. En la celda se cargaron aproximadamente 1,4 mbar de SATP. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el equipo UV-visible Shimadzu 2600, descrito en el capítulo 2. El espectro se muestra en Figura 4.6, el espectro presenta una absorción ancha a 228 nm con una absorbancia de 0,57.

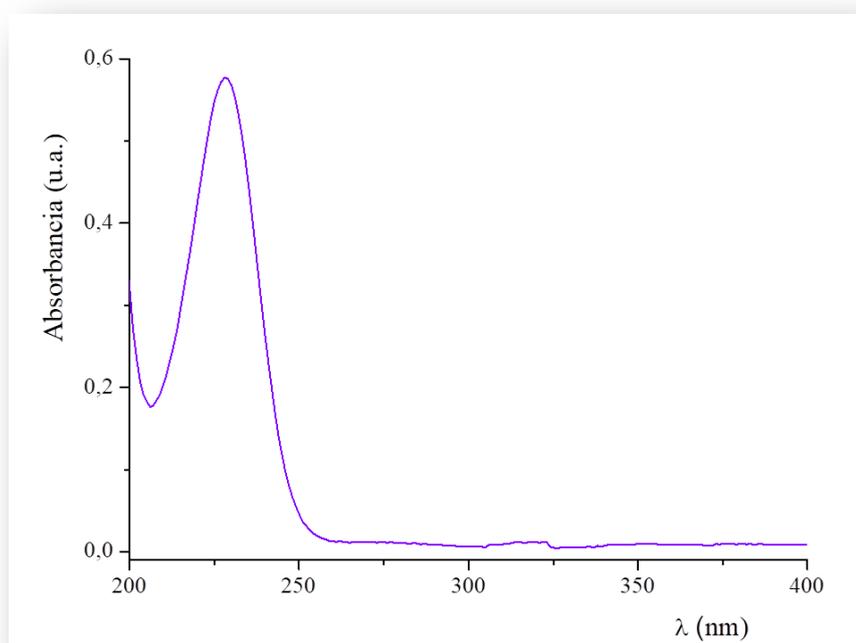


Figura 4.6 Espectro experimental UV del vapor del SATP entre 200 y 400 nm: 1,4 mbar, 24 °C.

Los espectros electrónicos de los dos conformeros de menor energía del SATP fueron simulados con la aproximación TD-B3LYP/6-311++G(3df,2p). Los resultados obtenidos están en muy buen acuerdo con el espectro experimental (ver Figura 4.7). Se observa una única banda en el espectro UV-visible, asignada a una transición HOMO → LUMO, desde

un par de electrones libres del átomo de azufre al orbital sigma antiligante del enlace C-S, $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-C}$. Como puede apreciarse en la Tabla 4.2, se espera muy poca diferencia entre los espectros electrónicos de los conformeros I y II, de acuerdo a los cálculos empleando la aproximación TD-B3LYP/6-311++G(3df,2p). La Figura 4.8 muestra la representación esquemática de los orbitales HOMO y LUMO de los rotámeros I y II del SATP.

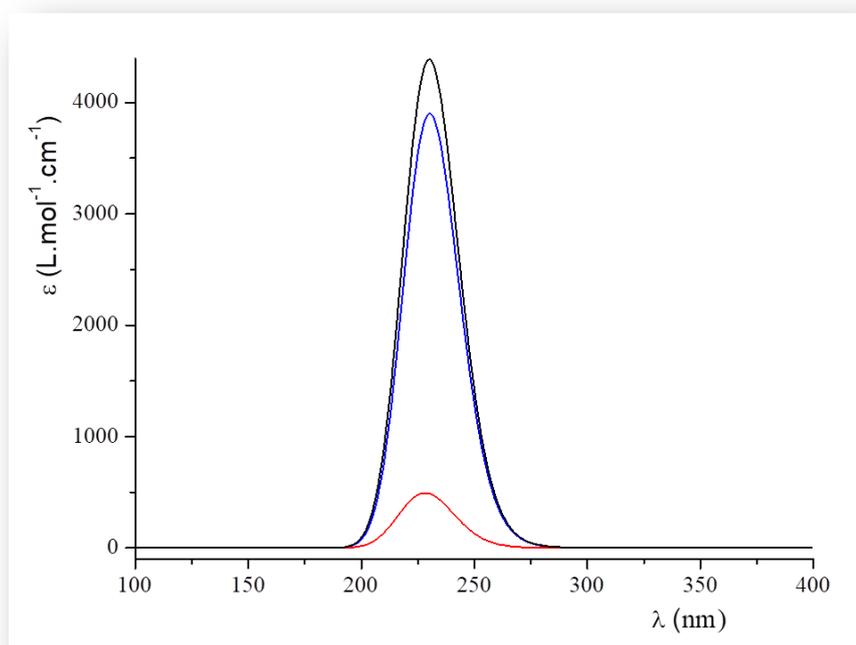
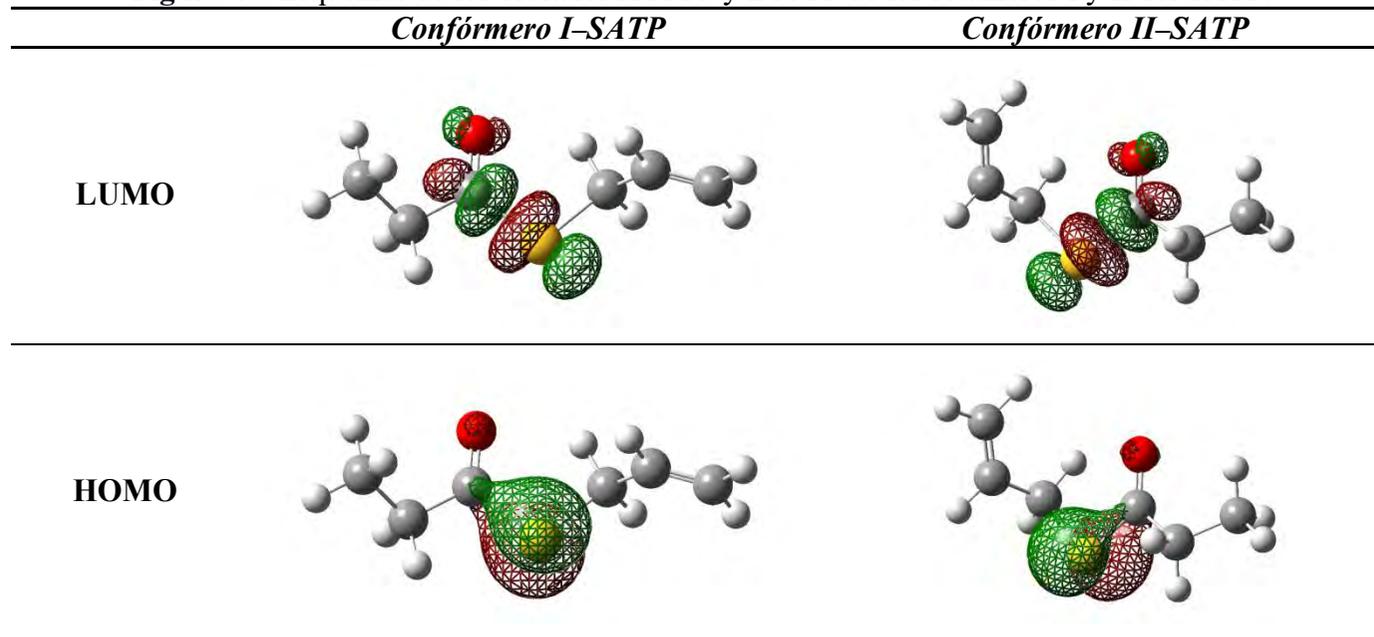


Figura 4.7 Espectros UV simulados por SATP utilizando TD-DFT (B3LYP-6-311++G(3df, 2p)): Conformero I del SATP (trazo azul), conformero del II SATP (trazo rojo) y suma ponderada de los espectros 0,82 conformero I, 0,18 conformero II (trazo negro).

Tabla 4.2 Datos experimentales del espectro UV del SATP (longitud de onda y absorbancia) y transiciones electrónicas calculadas (TD-B3LYP/6-311++G(3df, 2p)) para el conformero I (C-I) y el conformero II (C-II) del SATP.

Experimental		(C-I) TD-DFT (B3LYP/6-311++G(3df,2p))			(C-II) TD-DFT (B3LYP/6-311++G(3df,2p))		
λ (nm)	A^a (UA)	λ (nm)	f	transición	λ (nm)	f	transición
228,4	0,57	230,6	0,113	HOMO→LUMO	229,3	0,114	HOMO→LUMO

Figura 4.8 Esquemas de los orbitales HOMO y LUMO de los rotámeros I y II del SATP.



4.5 Estudio de la fotólisis del SATP en matriz de argón con diferentes energías de irradiación

Se estudió la fotólisis del SATP aislado en matriz de argón a ~ 10 K. Se preparó una mezcla gaseosa de SATP diluida en argón, SATP:Ar, en una proporción, 1:1000. Estas muestras fueron expuestas a radiación de diferentes energías. En primer lugar se analizarán los resultados correspondientes a la fotólisis con radiación de energía entre 350–450 nm. Se registró el espectro FTIR del SATP antes de irradiar, lo que permitió asegurar la pureza de la muestra. Posteriormente se irradió la muestra con una potencia de 400 W durante 30 s, 1, 2, 4, 8 y 16 minutos, y finalmente durante una hora. Luego de cada exposición a la radiación se registró el espectro FTIR de la matriz, con el fin de monitorear los cambios producidos en los espectros. Los resultados se muestran en la Figura 4.9.

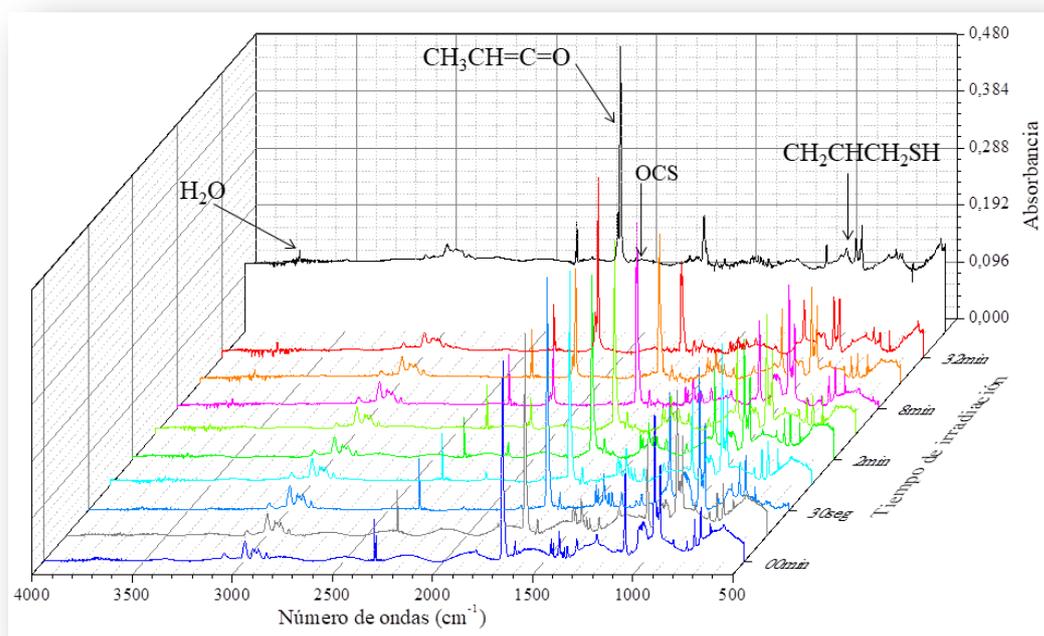


Figura 4.9 Espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000, temperatura 10 K, resolución $0,5 \text{ cm}^{-1}$, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350–450 nm y 400 W de potencia en la zona de 4000 a 400 cm^{-1} .

Como consecuencia de la irradiación se observa un proceso de interconversión del conformero 1, de menor energía, al conformero 2, como puede observarse en la Figura 4.10. Este proceso, conocido como randomización, ha sido reportado por el grupo de investigación en un gran número de compuestos sulfenilcarbonílicos, de fórmula general XC(O)SY , siendo X e Y halógenos o grupos alquílicos.⁶ Este comportamiento resulta de gran utilidad para la asignación de las absorciones del espectro vibracional a cada uno de los conformeros, como se mencionó anteriormente.

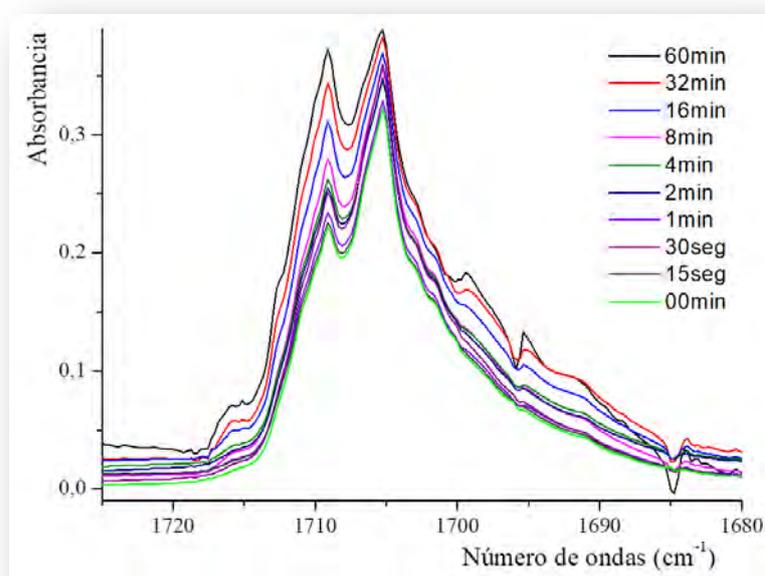


Figura 4.10 Espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000, temperatura 10 K, resolución $0,5 \text{ cm}^{-1}$, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350 a 450 nm y 400 W de potencia en la zona de $1725 \text{ a } 1680 \text{ cm}^{-1}$.

El SATP fotoliza cuando es irradiado con luz entre 350 y 450 nm, consumiéndose aproximadamente el 70 % luego de una hora de irradiación con una potencia de 400 W. En la Figura 4.11 se grafica la intensidad de la banda carbonílica (integrada para ambos conformeros) en función del tiempo de irradiación.

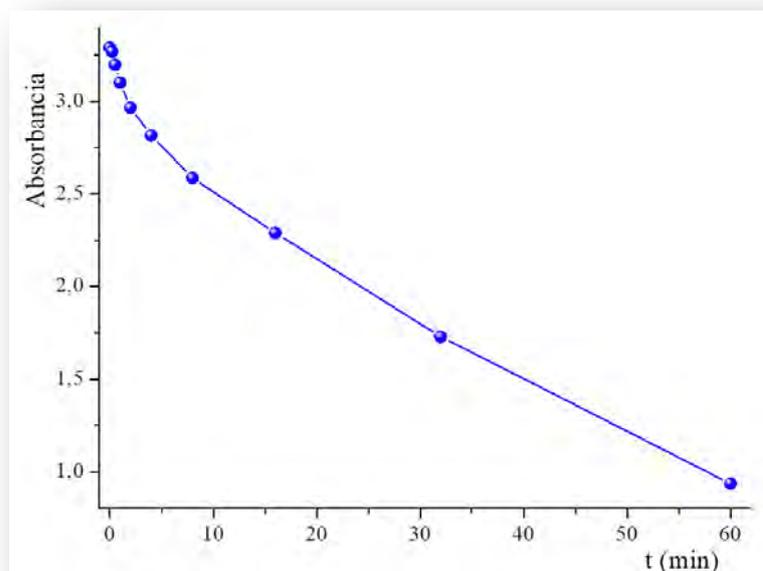


Figura 4.11 Absorbancia integrada de la absorciones en la región carbonílica asignadas a los dos conformeros del SATP en los espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 en función del tiempo de irradiación con energía entre 350 y 450 nm.

A medida que disminuyen las absorciones del SATP con la irradiación, se observan nuevas bandas en el espectro IR. La señal más intensa aparece a 2124 cm^{-1} , como puede apreciarse claramente en el espectro diferencia mostrado en la Figura 4.12, entre el espectro IR tomado luego de 1 hora de fotólisis y el espectro inicial.

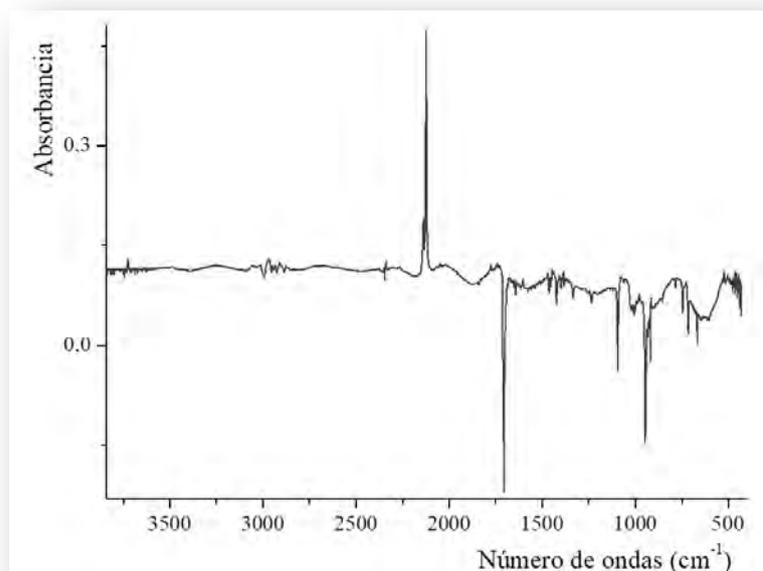


Figura 4.12 Espectro diferencia entre el espectro FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 y el tomado luego de 1 hora de fotólisis con radiación de 350 a 450 nm.

En la Figura 4.13 puede observarse una ampliación del espectro IR del SATP aislado en Ar tomado luego de una hora de exposición a la radiación de energía entre 350 y 450 nm. El grupo de bandas que se muestra en Figura 4.13, a 2145,7/ 2141,1/2137,7/2127,1/2124,1 cm^{-1} , presentan el mismo comportamiento frente a la irradiación, y fue asignado a la metilcetena, por comparación con datos de bibliografía. En un trabajo publicado se propone la formación de metilcetena como producto de la reacción inducida por luz entre propino y dióxido de nitrógeno en una matriz de Ar.⁷ Para comprobar esta hipótesis los autores compararon las bandas observadas en el espectro IR con una muestra de metilcetena en Ar, que obtuvieron por pirólisis del anhídrido propiónico. Las señales obtenidas en nuestra experiencia (Figura 4.13) coinciden, tanto en los números de ondas como en las intensidades relativas, con las asignadas al estiramiento C=O de una muestra de metilcetena.⁷ Se distinguen además, aunque con una intensidad mucho menor, las absorciones a 1470,6, 1447,1, 1384,9, 1078,1 y 523,0 cm^{-1} , también asignadas a la metilcetena.⁷ La Figura 4.14

presenta el comportamiento de la banda carbonílica de la metilcetena en función del tiempo de irradiación con luz de longitudes de ondas entre 350 y 450 nm.

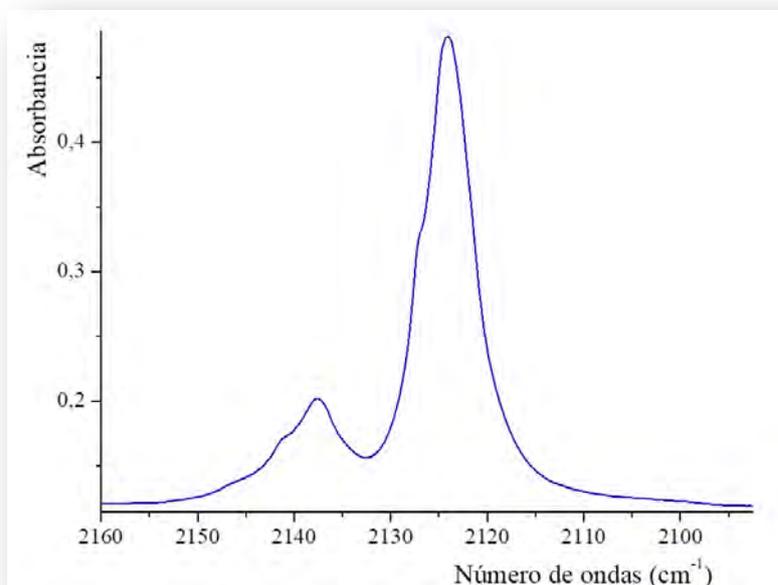


Figura 4.13 Espectro FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 luego de una hora de fotólisis con energía en la región de 350 a 450 nm en la zona de 2160 a 2092 cm^{-1} .

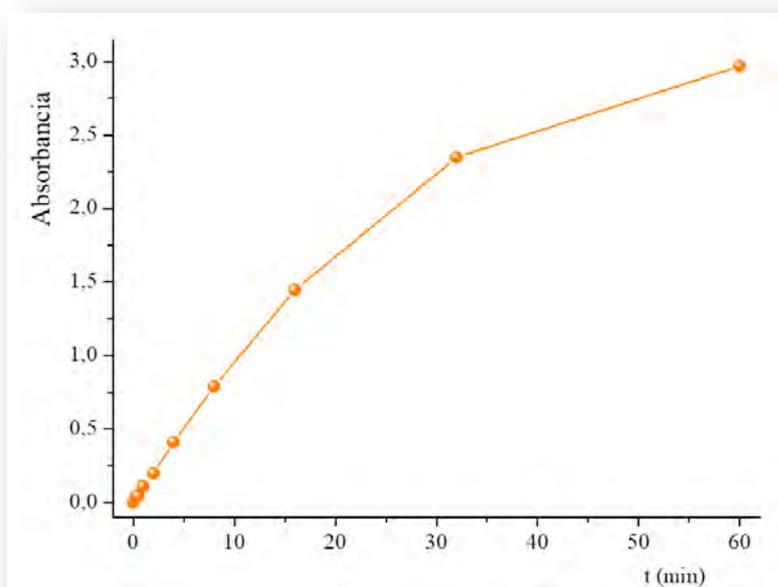


Figura 4.14 Absorbancia integrada de la banda carbonílica asignada a la metilcetena. en los espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 en función del tiempo de irradiación con energía entre 350 y 450 nm.

Además de las absorciones asociadas a la metilcetena, se distinguen en los espectros tomados luego de la irradiación señales correspondientes a la formación de la molécula de agua, a 3725,8, 3638 y 1602,6 cm^{-1} . En el capítulo 6 se presentará una detallada asignación del espectro IR del H_2O aislado en matriz de Ar. En la Figura 4.15 se grafica el aumento de las intensidades de las absorciones asignadas a los modos $\nu_{as}(\text{HOH})$ y $\delta(\text{HOH})$ en función del tiempo de irradiación.

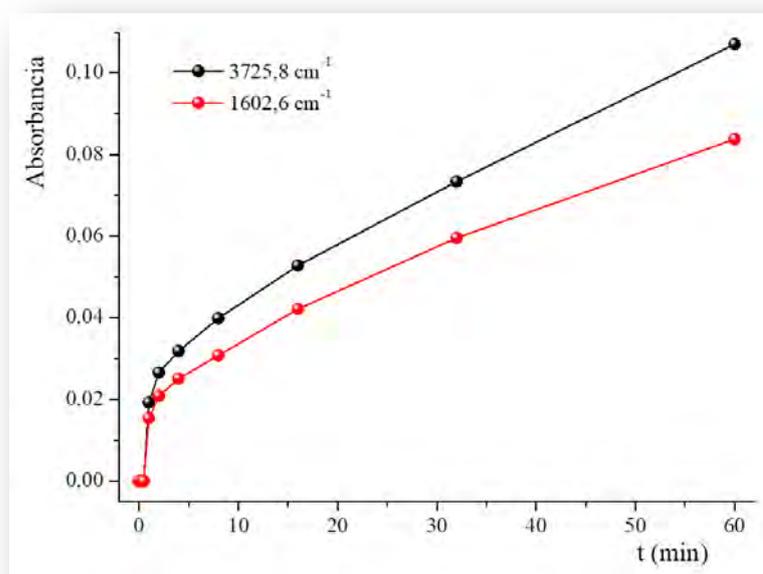


Figura 4.15 Absorbancia integrada de las bandas asignadas a $\nu_{as}(\text{HOH})$ y $\delta(\text{HOH})$ de la molécula de H_2O en los espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 en función del tiempo de irradiación con energía entre 350 y 450 nm.

Aparecen además en los espectros señales que pueden asociarse con la formación de alilmercaptano, aunque las absorciones más intensas de esta especie se encuentran solapadas con las bandas IR del SATP, lo que dificulta su identificación. En las regiones de los espectros IR en los que se esperan absorciones correspondientes a estiramientos y deformaciones de los grupos alquílicos, se observa nuevas señales como consecuencia de la

irradiación. La congestión de estas regiones, sumado a que coincide con las zonas en las que el SATP también absorbe, dificultan la asignación.

La fotólisis del SATP con radiación en el rango de 200 a 800 nm presenta algunas diferencias significativas con respecto a la realizada con luz entre 350 y 450 nm. En los primeros minutos de fotólisis se observa el proceso de interconversión del conformero 1 en el conformero 2, al igual que lo descrito anteriormente. El SATP se consume totalmente a aproximadamente los 32 minutos de fotólisis, por lo que los cambios observados a partir de este tiempo se asignarán a procesos que ocurren a partir de los fotoproductos formados inicialmente. La metilcetena, que se observa en el primer espectro de la matriz irradiada registrado luego de 30 segundos de exposición a la luz de amplio espectro, fotoliza en estas condiciones. Si se analiza la región del espectro en la que se observa la absorción más intensa de la metilcetena, puede observarse claramente la presencia de una segunda especie. La Figura 4.16 muestra los espectros tomados a diferentes tiempos de irradiación, normalizados a la absorción a $\sim 2124 \text{ cm}^{-1}$. Se observa claramente la formación de un segundo producto a mayores tiempos de irradiación, con una banda a $2137,8 \text{ cm}^{-1}$. Esta absorción es característica del monóxido de carbono aislado en matriz de Ar.⁸ La metilcetena presenta un comportamiento intermedio con un máximo a aproximadamente 8 minutos de fotólisis, como puede observarse en la Figura 4.17. Por el contrario, la intensidad del CO aumenta con el tiempo de fotólisis.

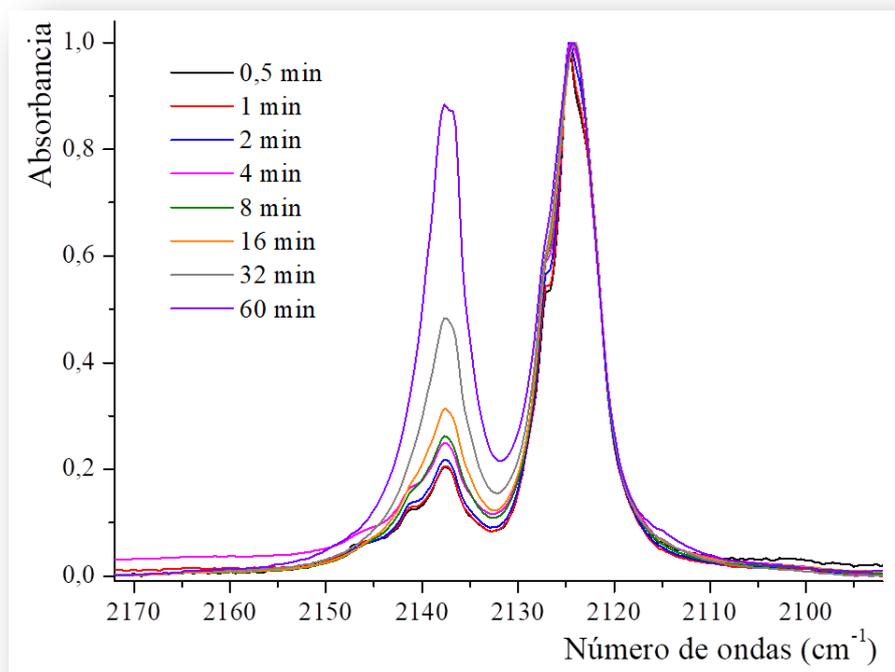


Figura 4.16 Espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm y 400 W de potencia en la zona de 2172 a 2092 cm^{-1} .

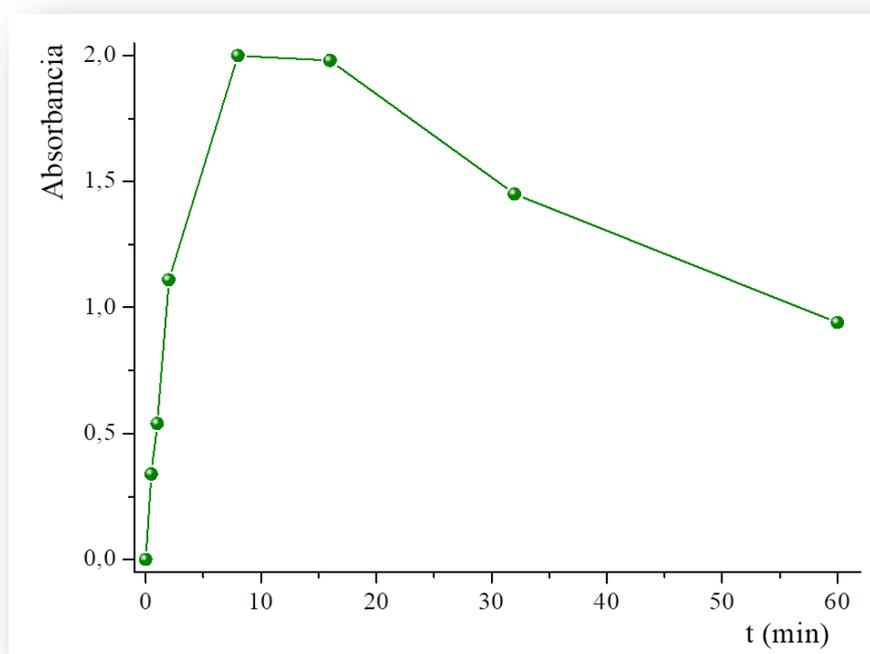


Figura 4.17 Absorbancia integrada de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la metilcetena en los espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

También se observan las señales correspondientes al alilmercaptano, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SH}$, con un máximo entre los 8 y 16 minutos de fotólisis. Se abre además un canal de fotólisis alternativo, que conduce a la formación de sulfuro de carbonilo, reconocible por su absorción característica a $\sim 2050\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 4.18).⁹ A diferencia de lo observado para la metilcetena, el OCS aumenta a medida que transcurre la fotólisis, como puede observarse en la Figura 4.19. Luego de una hora de fotólisis se observa la formación de sulfuro de carbono, presumiblemente por fenómenos de difusión en la matriz.

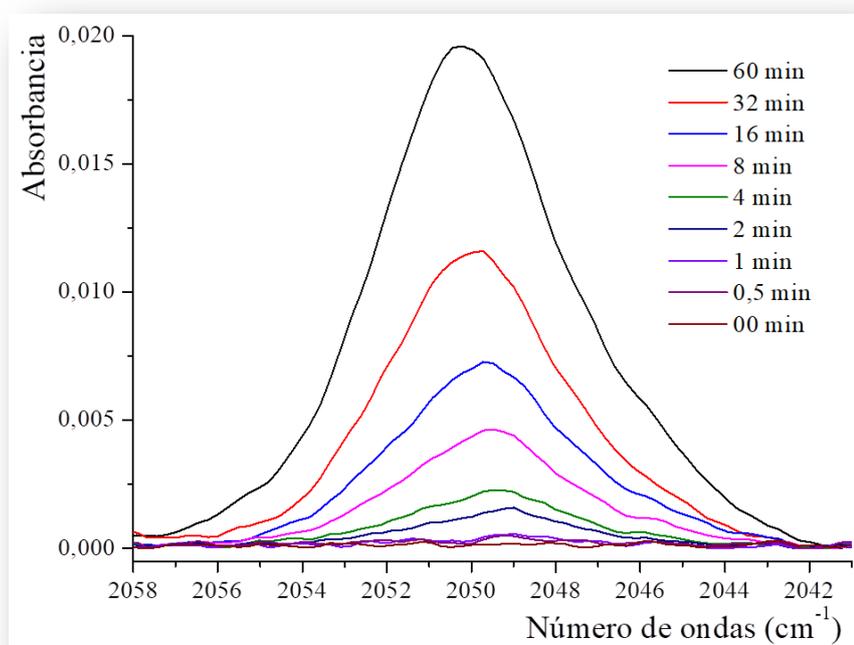


Figura 4.18 Espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 200 a 800 nm en la zona de 2058 a 2041 cm^{-1} .

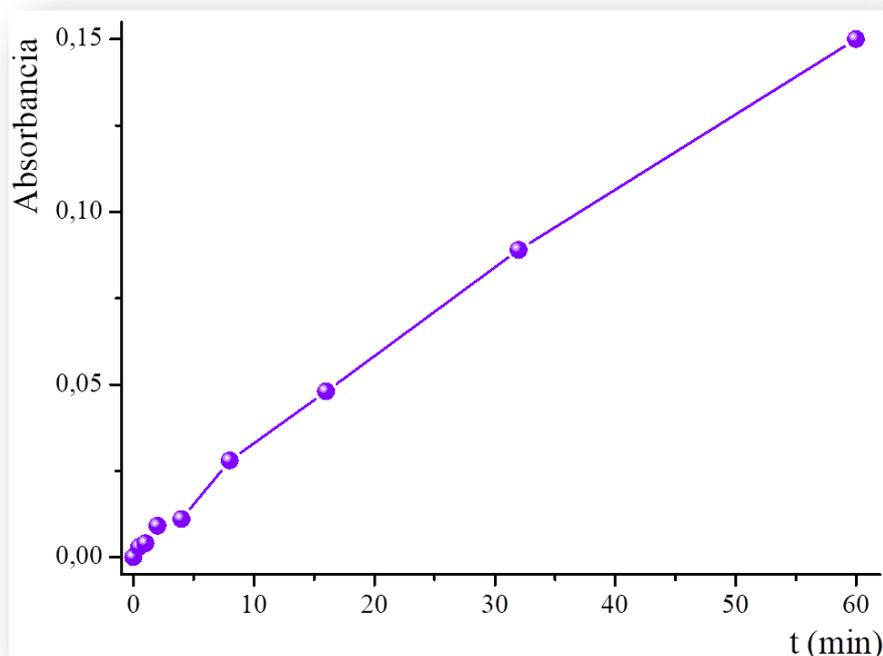


Figura 4.19 Absorbancia integrada de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$ del OCS en los espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000 en función del tiempo de irradiación con energía entre 200 y 800 nm.

En la Tabla 4.3 se listan las absorciones que aparecen en la matriz de SATP:Ar con la irradiación con luz de amplio espectro, junto con la asignación tentativa realizada a partir de los espectros de las especies puras en condiciones de matriz reportados en la bibliografía. Además de las especies listadas en la tabla, se detectan a finales de las experiencias, a largos tiempos de fotólisis, la formación en muy pequeñas proporciones de especies que contienen más de un átomo de oxígeno, como por ejemplo ácido fórmico y dióxido de azufre. Estos fotoproductos se asocian a la presencia de trazas de aire en la matriz, y no serán tenidas en cuenta en el análisis. Una prueba de la presencia de aire en trazas es la formación fotoquímica de N_2O en la matriz, que tiene la particularidad de tener un coeficiente de absorción muy elevado, lo que permite su detección aún en proporciones muy bajas. En la Figura 4.20 se presentan los espectros de matriz de Ar del SATP sometidos a diferentes tiempos de radiación con luz entre 200 y 800 nm.

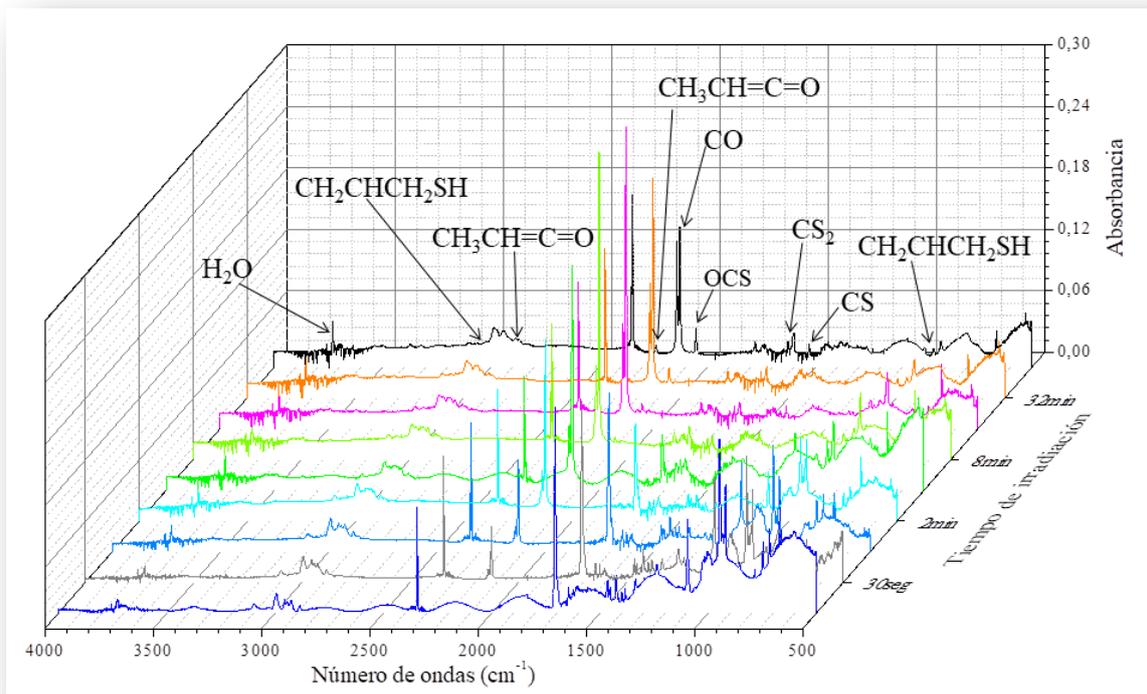


Figura 4.20 Espectros FTIR de la matriz SATP:Ar en proporción 1:1000, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200–800 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

Tabla 4.3 Números de ondas y asignaciones de las absorciones FTIR que aparecen luego de la irradiación de la matriz SATP:Ar con energías de 200 a 800.

$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Asignaciones		Número de ondas reportado (cm^{-1})
	Molécula	Modo vibracional	
3725,8	H ₂ O	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})$	3734,3 ¹⁰
3638	H ₂ O	$\nu_{\text{s}}(\text{HOH})$	3638 ¹⁰
3490	?		
3060	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\nu_{\text{as}}(=\text{CH}_2)$	3069 ^{15*}
2968	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$	2962 ^{15*}
2946	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$	2945 ^{15*}
2916	CH ₃ CH=C=O	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2912,1 ⁷
2881	?		
2863	H ₂ C=CHCH ₂ SH	2 $\delta(\text{CH}_2)$	2860 ^{15*}
2137,6	CO	$\nu(\text{CO})$	2138,2 ⁸
2145.7/ 2141,1/2137,7/2127,1/2124,1	CH ₃ CH=C=O	$\nu(\text{CO})$	2145,0 ⁷
2090,5	CO	$\nu(^{13}\text{CO})$	2091,4 ¹¹
2070,6	CH ₃ CH=C=O	$\nu(^{13}\text{CO})$	2079,9 ¹² ; 2075.3 ⁷
2050,2	OCS	$\nu(\text{CO})$	2049,8 ⁹
1602,6	H ₂ O	$\delta(\text{HOH})$	1589,1 ¹⁰
1527,3	CS ₂	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1528,1 ¹³
1472,5	H ₂ C=CHCH ₂ SH	2 $\rho(\text{CH}_2)$	1473 Q _(mw) ^{15*}
1470,6	CH ₃ CH=C=O	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1470,7 ⁷
1447,1	CH ₃ CH=C=O	$\delta(\text{CH}_3)$	1447,3 ⁷
1384,9	CH ₃ CH=C=O	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1385,3 ⁷
1261,9	CS	$\nu(\text{CS})$	1276 ¹⁴
1118	?		
1078,1	CH ₃ CH=C=O	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C}=\text{C})$	1075,5 ⁷
1074,0	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\tau(\text{CH}_2)$	1075 Q _(m) ^{15*}
994,0	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\delta_{\text{oop}}(=\text{CH})$	990 ¹⁶ ; 995 _(ms) ^{15*}
916,2	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\omega(=\text{CH}_2)$	918 ^{16, 15*}
726,0	H ₂ C=CHCH ₂ SH	$\nu(\text{C}-\text{S})$	730 ¹⁶ ; 728 ^{15*}
523,0	CH ₃ CH=C=O	$\gamma_{\text{oop}}(\text{C}=\text{O})$	519.3 ¹⁶ ; 521.0 ⁷

* En fase gaseosa.

De acuerdo a lo analizado en los párrafos anteriores, la fotólisis del SATP inicia con la ruptura del enlace entre el átomo de carbono del grupo carbonílico y el azufre, para dar lugar a la formación de metilcetena y alilmercaptano, de acuerdo a la Ec. 9.



Si la irradiación se realiza con luz de longitudes de ondas entre 350 y 450 nm, las especies formadas mediante el mecanismo de la Ec. 9 son estables y no evolucionan. Por el contrario, si se fotoliza con luz de amplio espectro, tanto la metilcetena como el alilmercaptano se comportan como intermediarios. La fotólisis de la metilcetena conduce a la formación de CO y el alilmercaptano fotoevoluciona formando la molécula de CS. No fue posible identificar los productos alquílicos que acompañan estos productos, debido a la congestión de las regiones de los espectros en los que se esperan están especies.

La fotólisis con radiación de amplio espectro abre un canal alternativo, que es la formación de OCS. Al igual que en el mecanismo anterior, no fue posible la identificación de las especies alquílicas que acompañan este segundo mecanismo.

4.6 Estudio de reacciones fotoquímicas entre el SATP y el O₂ en matriz de argón con diferentes energías

Se estudió la fotoquímica del SATP en presencia de oxígeno depositado en matriz de argón (~10 K). Se prepararon mezclas gaseosas de SATP y O₂ diluidas en argón, SATP:O₂:Ar, en proporciones de 1:15:300. Estas muestras fueron expuestas a radiación UV-visible de amplio espectro (200–800 nm) y utilizando rangos de energía de 280–320 y 350–450 nm, con una potencia de 400 W. Los espectros obtenidos antes y después de diferentes tiempos de exposición a la radiación se presentan en la Figura 4.21, Figura 4.22 y Figura 4.23.

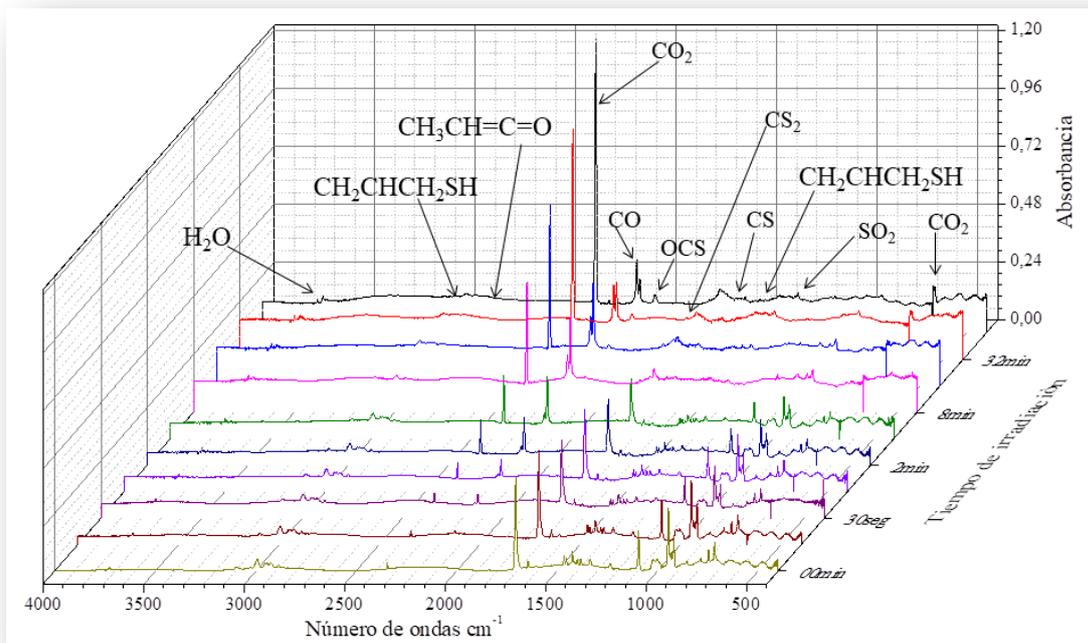


Figura 4.21 Espectros FTIR de la matriz SATP:O₂:Ar en proporción 1:15:300, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200–800 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

Cuando se analiza una reacción fotoquímica en matrices se debe tener en cuenta que debido a las altas diluciones con el gas inerte la matriz estará compuesta por sitios que albergan solo uno de los reactantes, y otros en los que se encuentran dos moléculas, ya sea de diferentes especies (en este caso SATP y O₂) o de dos moléculas de la misma especie. Los espectros de la matriz irradiada serán por lo tanto la sumatoria de lo que ocurre en cada uno de estos sitios. En primer lugar se analizó el espectro inicial de la mezcla en comparación con el espectro del SATP en Ar. No se observaron diferencias significativas entre estos espectros, lo que permite descartar una reacción química entre el SATP y el oxígeno molecular previo a la formación de la matriz. Por otro lado, no hay indicios en los espectros que sugieran la asociación de estas dos moléculas.

En las tres experiencias analizadas se encuentran los mismos fotoproductos, y el mismo comportamiento frente a la radiación, que se describió en la sección anterior para el SATP aislado en matriz, como puede verse claramente en la Figura 4.21 a la Figura 4.23. En esta sección solo se describirán los productos adicionales, que son los que se asumen se forman a partir de la reacción entre el SATP y O₂. La especie más abundante, que se forma tanto con radiación de amplio espectro como con rangos acotados de energía, es el CO₂. En los espectros iniciales se observa la presencia de dióxido de carbono proveniente de trazas de aire. El CO₂ se ubica en dos sitios de matriz diferente, con la absorción más intensa, el estiramiento OCO antisimétrico, a 2344.5 (S1) y 2339.1 cm⁻¹ (S2), en coincidencia con los valores de literatura.¹⁷ El CO₂ generado por la reacción de SATP y O₂ se observa como una banda ancha centrada en 2340,6 cm⁻¹. Esta discrepancia se debe a que, a diferencia de las moléculas de CO₂ aisladas en matriz de Ar, las producidas fotoquímicamente se encuentran en sitios ocupados también por otros fragmentos (ver Figura 4.24). Otra especie que se forma a partir de la reacción fotoquímica, aunque en menor proporción, es el SO₂, detectable por su absorción a 1350,5 cm⁻¹. El estiramiento OSO antisimétrico del dióxido de azufre aislado en matriz presenta dos absorciones, una a 1356.0 cm⁻¹, que corresponde al SO₂ aislado en un sitio estable de empaquetamiento cúbico, y otra a 1352,2 cm⁻¹, que fue asignada a la molécula aislada en un sitio metaestable de empaquetamiento hexagonal.¹⁸

En la región carbonílica del espectro se observan algunas diferencias con la energía de la radiación incidente. Empleando rangos acotados de longitudes de ondas, 350–450 y 280–320 nm, solo se detecta, en baja proporción, una banda a 1776 cm⁻¹, que podría atribuirse a la formación de ácido fórmico. En las experiencias en las que se irradió con luz de amplio espectro aparece una segunda absorción en esta región, a 1724 cm⁻¹, que se asignó tentativamente a la formación de acroleína.

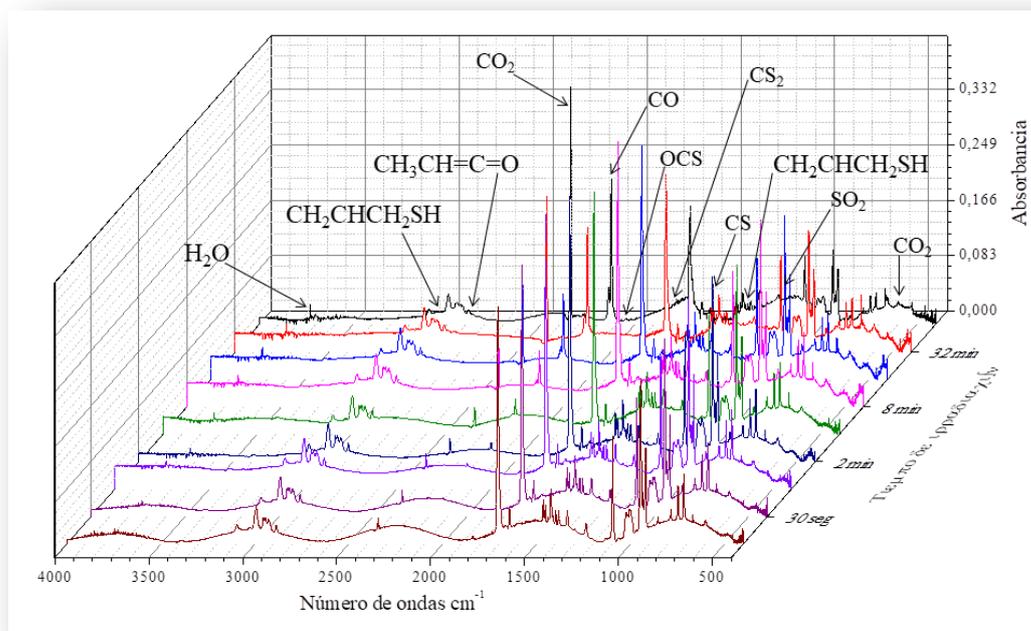


Figura 4.22 Espectros FTIR de la matriz SATP:O₂:Ar en proporción 1:15:300, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 280–320 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

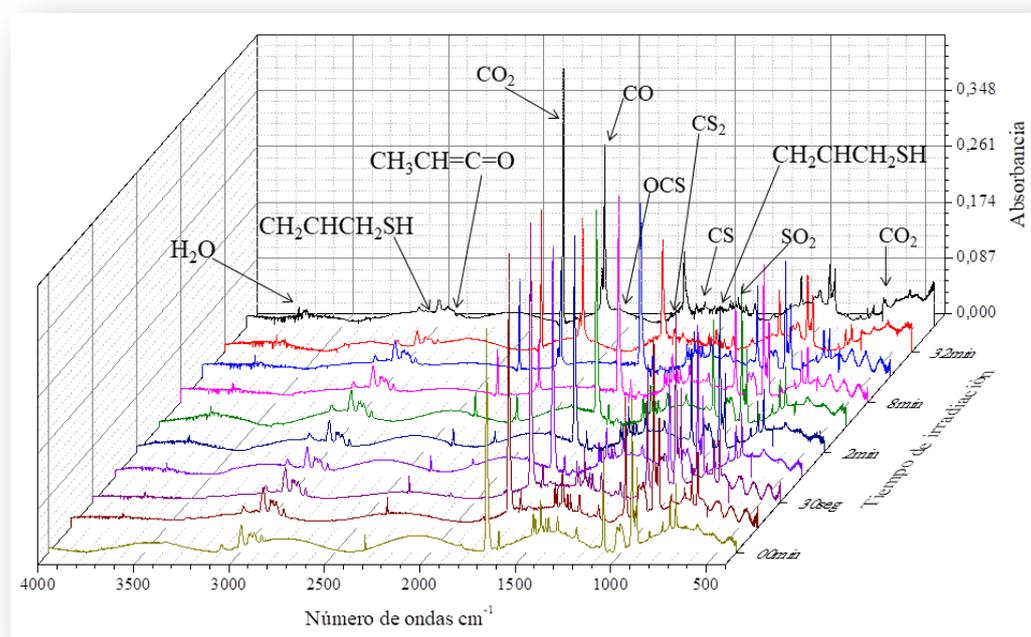


Figura 4.23 Espectros FTIR de la matriz SATP:O₂:Ar en proporción 1:15:300, temperatura 10 K, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350–450 m en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

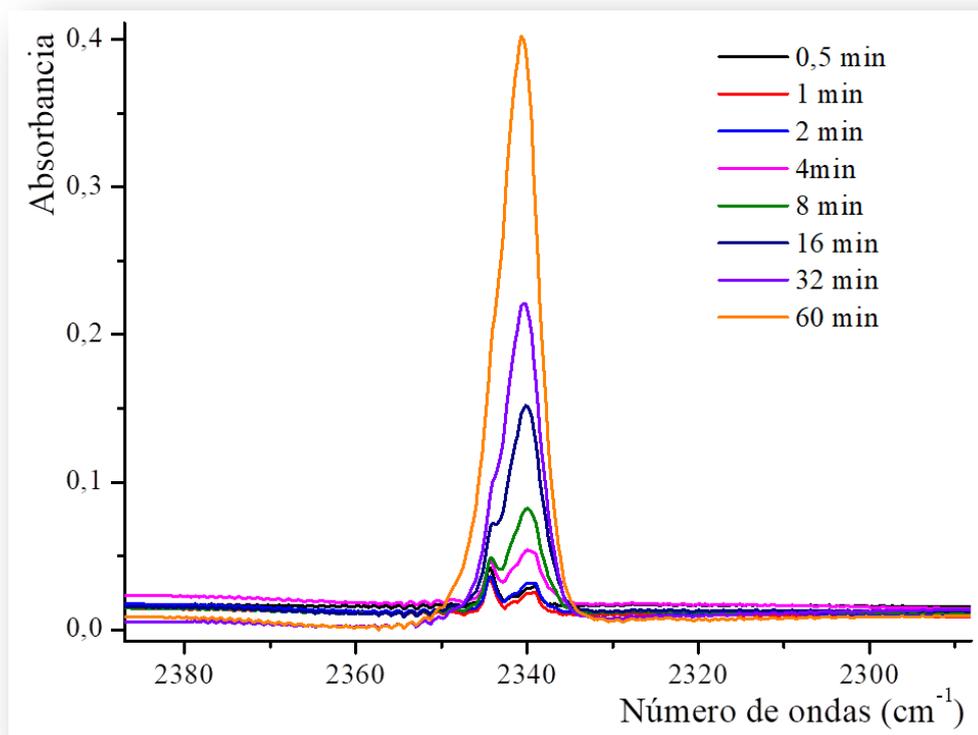


Figura 4.24 Espectros FTIR de la matriz SATP:O₂:Ar en proporción 1:15:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energía en la región de 350 a 450 nm en la zona de 2387 a 2288 cm⁻¹.

4.7 Estudio del SATP en fase gaseosa con diferentes energías

Se estudiaron los productos de fotólisis del SATP en fase gaseosa con diferentes rangos de energía. En primer lugar 1,4 mbar de una muestra de SATP en fase gaseosa contenidos en una celda en cruz fueron irradiados con luz de longitud de ondas entre 350 y 450 nm. Los espectros FTIR fueron tomados en forma simultánea a la irradiación. Se midieron en total 60 espectros, en un lapso de 30 minutos de fotólisis. La Figura 4.25 muestra algunos espectros seleccionados. La primera conclusión que pueden obtenerse a partir de la inspección de los espectros, es que el porcentaje de fotólisis fue muy bajo en el período de tiempo estudiado. Como puede apreciarse en la Figura 4.25, las señales más evidentes en los espectros FTIR corresponden a sulfuro de carbonilo (OCS) y monóxido de carbono (CO).

Estos productos se observan desde el inicio de la fotólisis, y su intensidad aumenta con el tiempo de irradiación. No fue posible observar claramente otras señales en los espectros, lo que puede deberse a que los productos formados, en muy baja proporción con respecto al SATP remanente, presenten absorciones que permanezcan ocultas debido a su solapamiento con las correspondientes al compuesto de partida. Puede concluirse, por lo tanto, que cuando el SATP en fase gaseosa es irradiado con luz de longitudes de ondas entre 350 y 450 nm fotoliza solo en muy baja proporción, a través de dos canales alternativos, uno de los cuales conduce a la formación de OCS y el otro genera CO. Los otros productos, que acompañan a cada uno de estos mecanismos, no pudieron ser detectados.

Un comportamiento similar se observó cuando una muestra gaseosa irradiada con luz de longitud de ondas entre 280 y 320 nm. En estas experiencias también se colectaron 60 espectros durante la fotólisis, en un período de 30 minutos. Como puede apreciarse en la Figura 4.26, solo se distinguen OCS y CO como productos de la fotólisis, con un crecimiento monótono en función del tiempo de irradiación. Las absorciones del SATP permanecen prácticamente inalteradas, lo que denota una muy baja descomposición como consecuencia de la fotólisis en la región de 280–320 nm.

Teniendo en cuenta que el máximo de absorción en el espectro UV-visible del SATP se observa a 228 nm, fuera de los rangos de irradiación empleados, y que los espejos dicróicos no filtran completamente la radiación, es probable que los productos observados se formen a partir de la fotólisis con radiación más energética. En ese caso podría concluirse que el SATP no fotoliza con radiación en los rangos de longitudes de ondas de 350 a 450 y de 280 a 320 nm.

Por último se irradió una muestra gaseosa de SATP, a una presión de 1,4 mbar, con luz de amplio espectro (entre 200 y 800 nm). Algunos espectros representativos se presentan en la Figura 4.27. Luego de 30 minutos de fotólisis, las bandas asignadas al SATP disminuyeron

a aproximadamente un 65 % de su valor inicial. Los productos observados fueron CO y OCS, como en las experiencias anteriores, junto con una serie de señales, con estructura vibrorrotacional complejas. La zona más representativa se muestra en la Figura 4.28, en la que se grafica la región del espectro IR correspondiente a los estiramientos C-H. Luego de una cuidadosa comparación con espectros reportados se detectaron butano, etano y eteno.

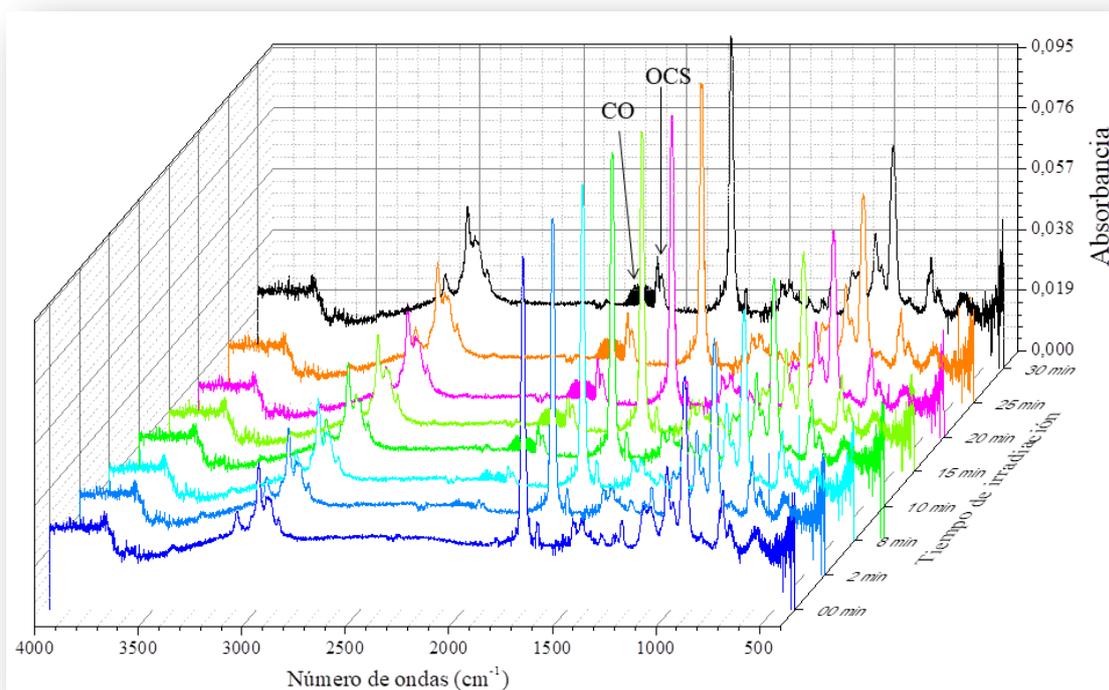


Figura 4.25 Espectros FTIR en fase gaseosa del SATP, presión = 1,4 mbar, temperatura 293 K, camino óptico 10 cm, resolución $0,5 \text{ cm}^{-1}$, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350 a 450 nm, en la zona de 4000 a 400 cm^{-1} .

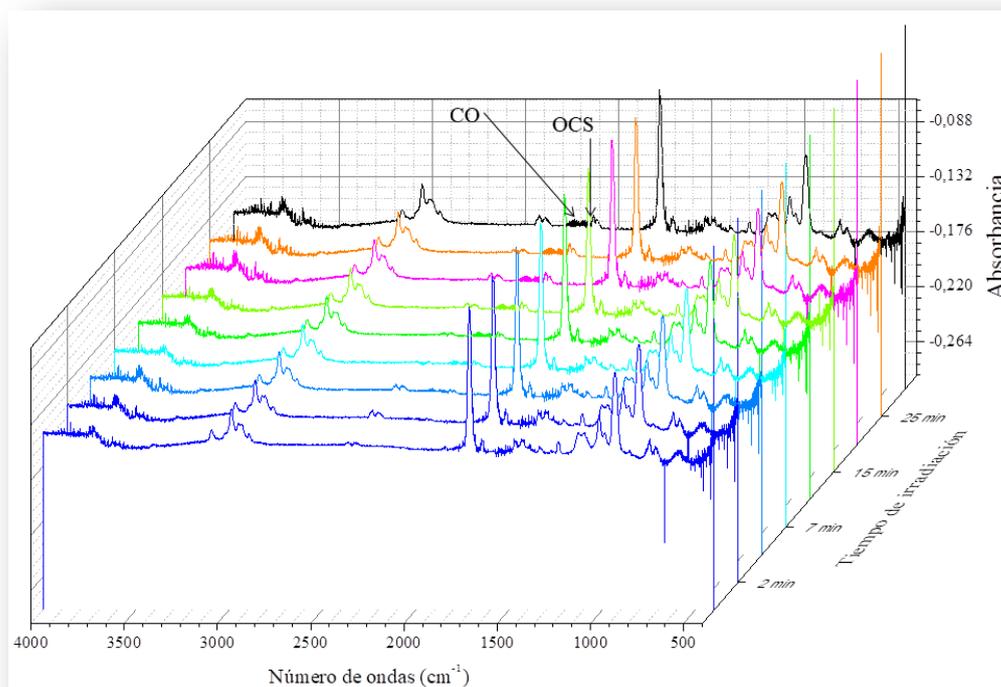


Figura 4.26 Espectros FTIR en fase gaseosa del SATP, presión = 1,4 mbar, temperatura 293 K, camino óptico 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 280 a 320 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

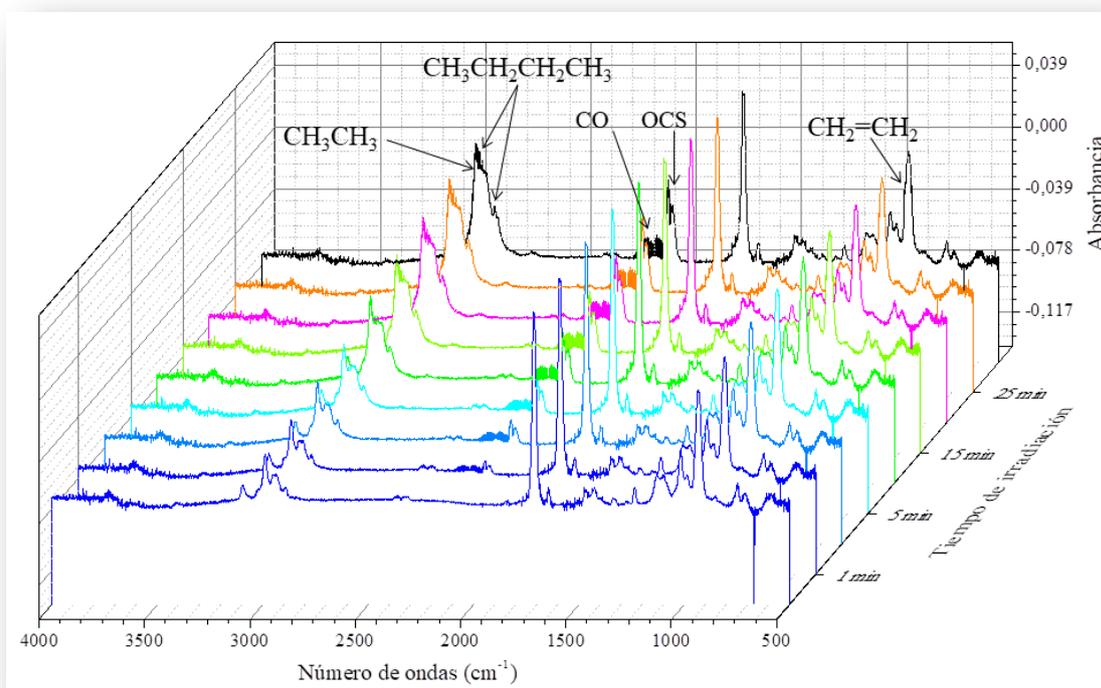


Figura 4.27 Espectros FTIR en fase gaseosa del SATP, presión = 1,4 milibar, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

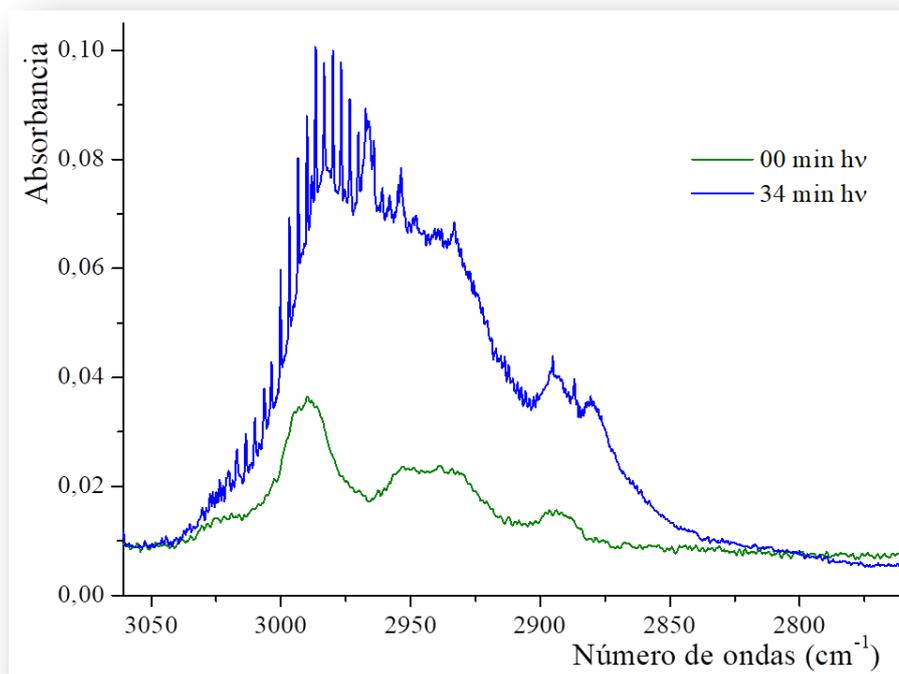


Figura 4.28 Espectro del SATP del vapor tomado antes de irradiar (verde) y después de irradiar 30 minutos con luz de amplio espectro de 200 a 800 nm (azul).

En la Figura 4.29 se muestran superpuestos los espectros IR de una muestra conteniendo inicialmente SATP luego de 34 minutos de irradiación con luz de amplio espectro y del butano publicado en la página NIST (National Institute of Standards and Technology)¹⁹ tomados a la misma resolución. En esta figura puede apreciarse claramente la presencia de butano luego de la fotólisis. El resto de las absorciones, con estructura vibrorrotacional, corresponde al espectro IR de etano. En la Figura 4.30 se compara el espectro de la muestra irradiada con el de eteno obtenido del NIST,²⁰ en la región que corresponde a la absorción más intensa del etano. Una inspección cuidadosa y detallada de la Figura 4.30 permite identificar las bandas IR del eteno, aunque debido a su baja intensidad quedan solapadas con las de los otros dos productos detectables en esta región del espectro.

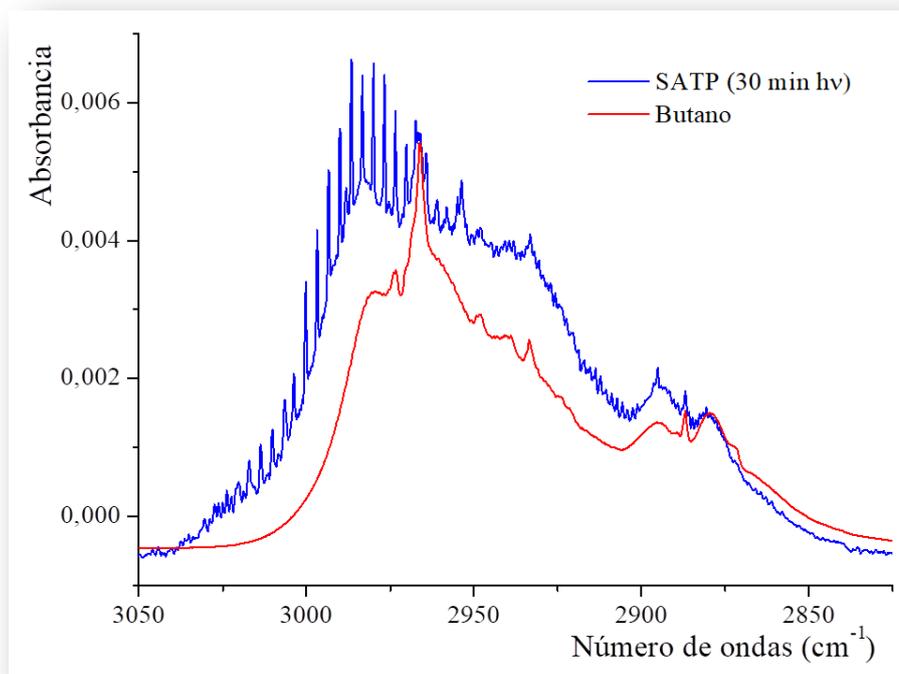


Figura 4.29 Espectro del butano en fase gaseosa (rojo) y espectro del SATP después de irradiar 30 minutos con luz de amplio espectro de 200 a 800 nm (azul).

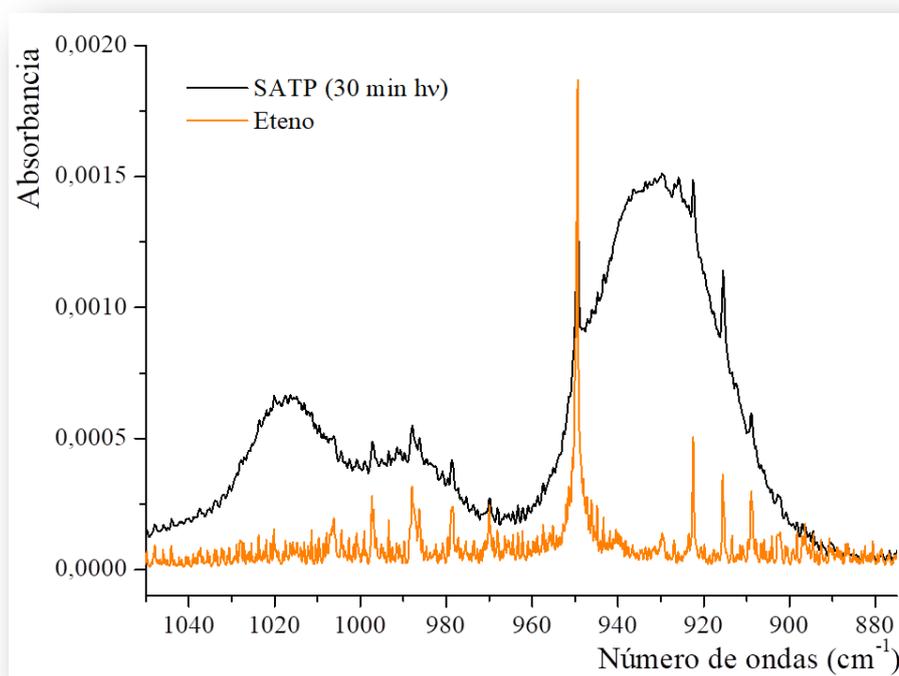
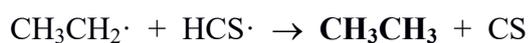


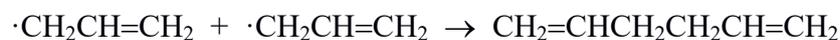
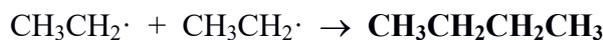
Figura 4.30 Espectro del eteno en fase gaseosa (naranja) y espectro del SATP después de irradiar 30 minutos con luz de amplio espectro de 200 a 800 nm (negro).

Para explicar los productos formados, se proponen tentativamente los siguientes mecanismos alternativos:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Las especies resaltadas en negrilla corresponden a los productos detectados, mientras que el resto son especies, en su mayoría radicalarias, que fueron propuestas para explicar los mecanismos. El mecanismo 1 se inicia por la extracción de una molécula de monóxido de carbono, y la formación de dos radicales, el etilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$, y el radical $\cdot\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En un segundo paso esta última especie genera, por la migración de un átomo de hidrógeno, eteno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y el radical $\text{HCS}\cdot$, altamente reactivo. En la última etapa de este mecanismo, se produce la reacción entre los radicales etilo y $\text{HCS}\cdot$ para dar lugar a la formación de etano, CH_3CH_3 , y la molécula de monosulfuro de carbono. El mecanismo 1 explica tres de los

productos detectados: monóxido de carbono, etano y eteno. El monosulfuro de carbono es una especie gaseosa altamente reactiva y de vida media corta.²¹ Se sabe que esta molécula polimeriza espontáneamente. Esta propiedad fue reportada en primer lugar por Loew en 1868²² y posteriormente por Sidot en 1872²³ quienes observaron la formación de un precipitado marrón cuando el sulfuro de carbono, CS₂, se exponía a la radiación solar. El mecanismo de polimerización no está completamente establecido. Inclusive, la estequiometría del polímero varía en los diferentes reportes. También se ha determinado que a pesar de ser el monosulfuro de carbono una especie muy reactiva, se ha encontrado que no reacciona con una gran cantidad de compuestos orgánicos. Esta aparente contradicción ha sido explicada proponiendo que la reacción de polimerización es más favorable. Esto refuerza el mecanismo 1 propuesto.

El mecanismo 2 comienza con la liberación de sulfuro de carbonilo, OCS, y la formación de los radicales etilo, CH₃CH₂·, y alilo, ·CH₂CH=CH₂. Posteriormente dos radicales etilo se recombinan para dar butano, CH₃CH₂CH₂CH₃. Se propone además que los radicales alilo se recombinen para dar 1,5-hexadieno. La baja volatilidad de esta especie podría explicar que no ha sido detectada en las experiencias en fase gaseosa. El mecanismo 2 permite explicar la presencia de butano y sulfuro de carbonilo como fotoproductos.

4.8 Estudio de reacciones fotoquímicas entre SATP y O₂ en fase gaseosa con diferentes energías

Se realizaron un total de 12 experiencias diferentes, partiendo de 4 proporciones SATP:O₂ diferentes (1:1, 1:2, 1:6 y 1:20) e irradiando cada una de estas mezclas con luz de longitudes de ondas en los 3 rangos antes mencionados (350–450, 280–320 y 200–800 nm). A partir de estas experiencias se esperan determinar los diferentes mecanismos dependiendo tanto de la proporción de cada uno de los reactantes, así como también de la energía de la

radiación incidente. Como se discutirá a lo largo de esta sección, los productos detectados difirieron según las condiciones antes mencionadas.

En primer lugar se analizará la reacción fotoquímica entre SATP y O₂ en proporciones 1:1, empleando luz en el rango de 350–450 nm. Cabe mencionar que, en esas condiciones, no se produce reacción química entre los reactantes en fase gaseosa en ausencia de luz, lo que puede determinarse a partir de la comparación del espectro FTIR del SATP y el correspondiente a la mezcla. Se tomaron un total de 41 espectros en simultáneo a la irradiación (cada uno con resolución 0,5 cm⁻¹ y 8 acumulaciones). Antes y después de irradiar se midieron espectros con la misma resolución y con 256 acumulaciones.

Luego de 32 minutos de irradiación la intensidad de las bandas IR del SATP disminuyeron aproximadamente un 50 % con respecto al valor inicial. Se detectaron butano, etano, eteno, monóxido de carbono y sulfuro de carbonilo, como se indica en las Figura 4.31 y Figura 4.32. Además, fue posible determinar la presencia de metilcetena, a partir de su banda más intensa correspondiente al estiramiento C=O.²⁴ Esta absorción aparece en la misma zona que la correspondiente al CO, aunque fue posible distinguirla claramente (ver Figura 4.31). También se observó la aparición de una banda en la zona carbonílica, que pudo asociarse con la formación de acetaldehído, por comparación con el valor y la forma de banda reportado en la literatura.²⁴

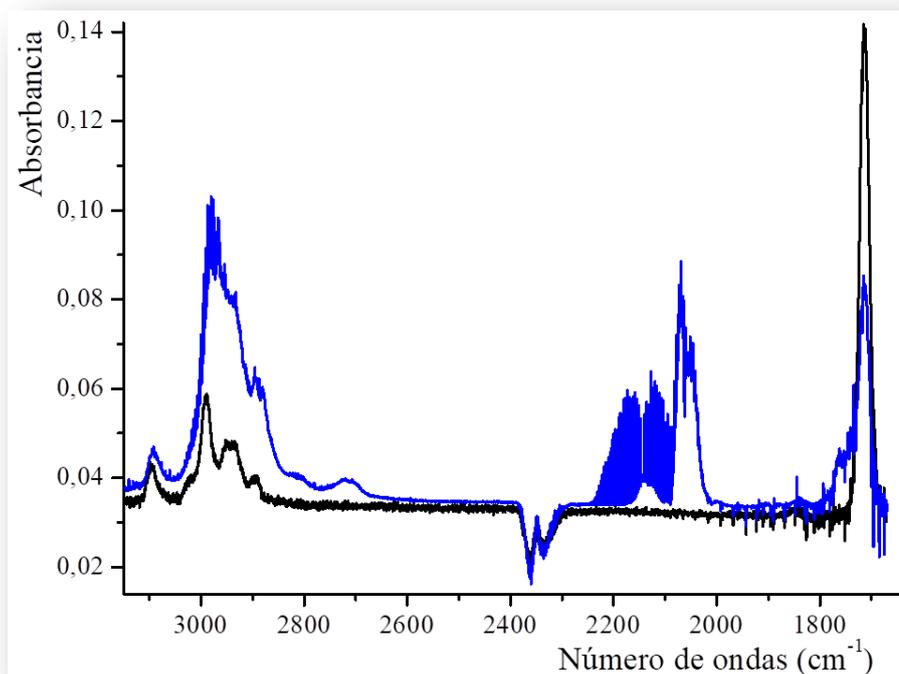


Figura 4.31 Espectro negro antes de irradiar y espectro azul después de irradiar con 350–450 nm para una proporción de SATP:O₂, 1:1 en la región de 3150 a 1635 cm⁻¹.

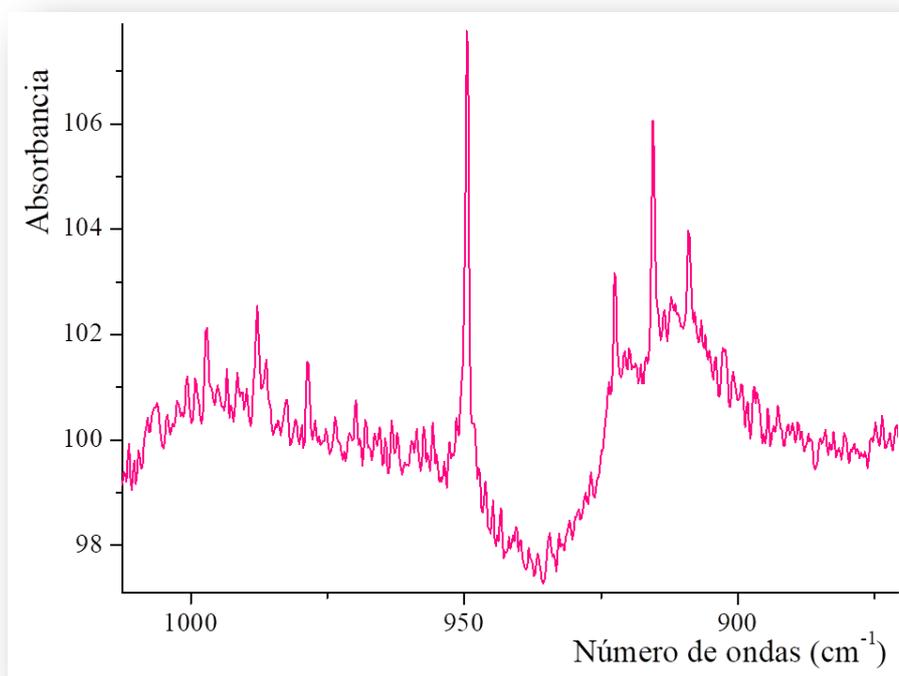


Figura 4.32 Espectro diferencia después de irradiar 31 minutos con una energía de 350 a 450 nm en una mezcla gaseosa conteniendo SATP y O₂ en proporciones 1:1, en la región de 1012 a 870 cm⁻¹.

Cuando la reacción fotoquímica partiendo de la mezcla con la misma proporción, es decir SATP:O₂ 1:1, se realiza con luz en el rango de 280–320 nm se observan algunas diferencias. En primer lugar solo se consumió aproximadamente el 25 % del SATP inicial en estas condiciones luego de 30 min. de irradiación. La metilcetena tiene un comportamiento intermedio, es decir aparece, aumenta hasta aproximadamente el espectro número 16 (que corresponde a 16 min. de irradiación), a partir del cual su intensidad comienza a decrecer. El resto de los productos coinciden con los observados en la experiencia anterior, a diferencia del butano, que no fue posible detectar. No puede descartarse que las absorciones más intensas de esta especie hayan quedado solapadas con las del SATP.

Cuando la mezcla en proporción 1:1 fue irradiada con luz de longitudes de ondas entre 200 y 800 nm, aproximadamente el 70 % del SATP se consumió luego de 31 min de exposición a la radiación (ver Figura 4.33). Se observaron claramente la totalidad de los productos mencionados anteriormente: butano, etano, eteno, CO, OCS, metilcetena y acetaldehído. En esta experiencia la metilcetena presenta un máximo de intensidad en aproximadamente el espectro 6, luego de 5 min. de fotólisis. La Figura 4.34 muestra una ampliación del espectro FTIR en la que puede apreciarse la absorción carbonílica de la metilcetena, con su forma de banda característica. La producción de acetaldehído, al igual que en los casos anteriores, es mínima.

En la Figura 4.35 se observa los espectros finales después de irradiar con 200–800 nm para diferentes proporciones de SATP:O₂, 1:1 (negro), 1:2 (rojo), 1:6 (verde) y 1:20 (azul), en la región de 2251 a 1680 cm⁻¹. A medida que se incrementa la proporción de O₂ en la mezcla, aumenta el número de productos con más de un átomo de oxígeno, así también como la cantidad que se forma de cada una de estas especies. En la Figura 4.36 se observan los espectros finales después de irradiar con 200–800 nm para diferentes proporciones de SATP:O₂, 1:1 (negro), 1:2 (rojo), 1:6 (verde) y 1:20 (azul), en la región de 3121 a 2817 cm⁻¹.

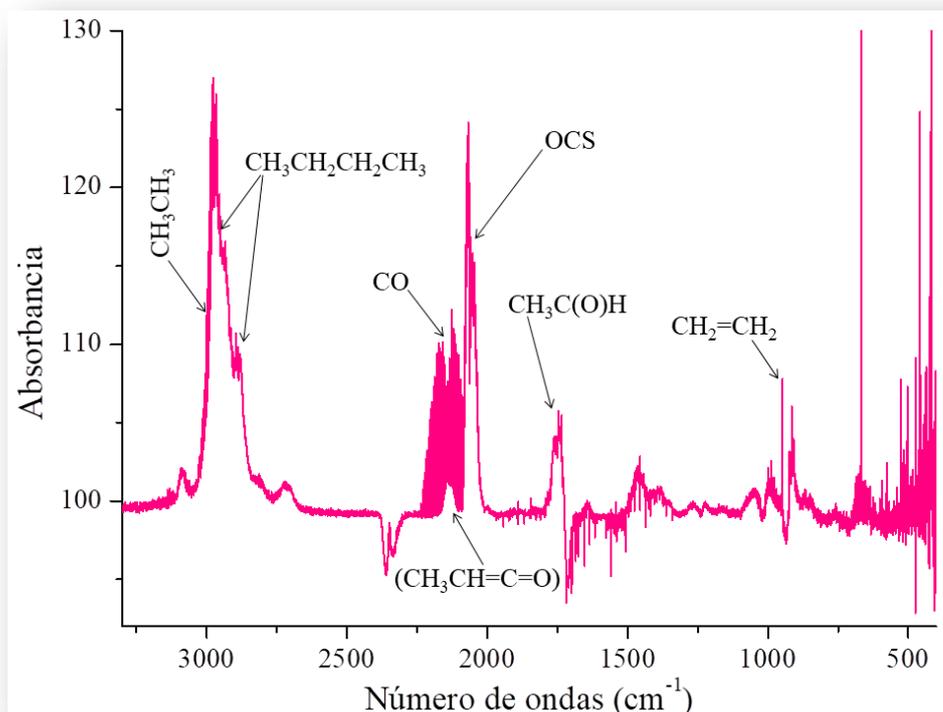


Figura 4.33 Espectro diferencia después de irradiar 31 minutos con una energía de 200 a 800 nm en una mezcla gaseosa conteniendo SATP y O₂ en proporciones 1:1.

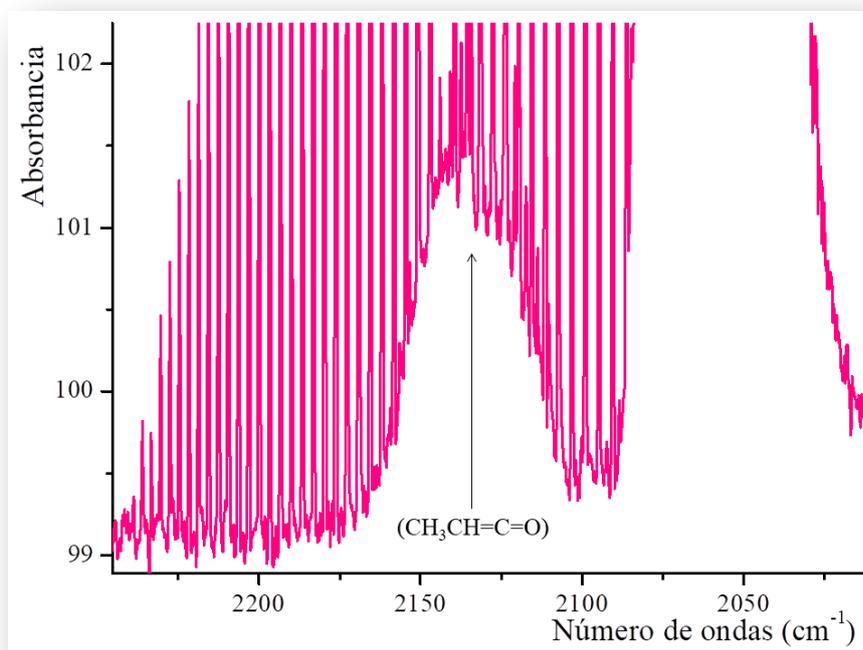


Figura 4.34 Espectro diferencia después de irradiar 31 minutos con una energía de 200 a 800 nm en una mezcla gaseosa conteniendo SATP y O₂ en proporciones 1:1, en la región de 2254 a 2018 cm⁻¹.

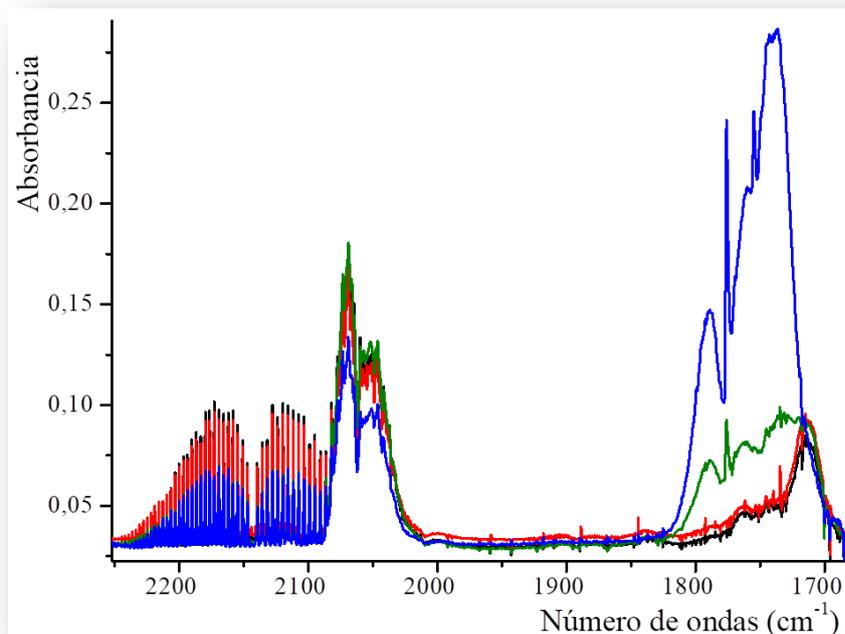


Figura 4.35 Espectros finales después de irradiar con 200–800 nm para diferentes proporciones de SATP:O₂, 1:1 (negro), 1:2 (rojo), 1:6 (verde) y 1:20 (azul), en la región de 2251 a 1680 cm⁻¹.

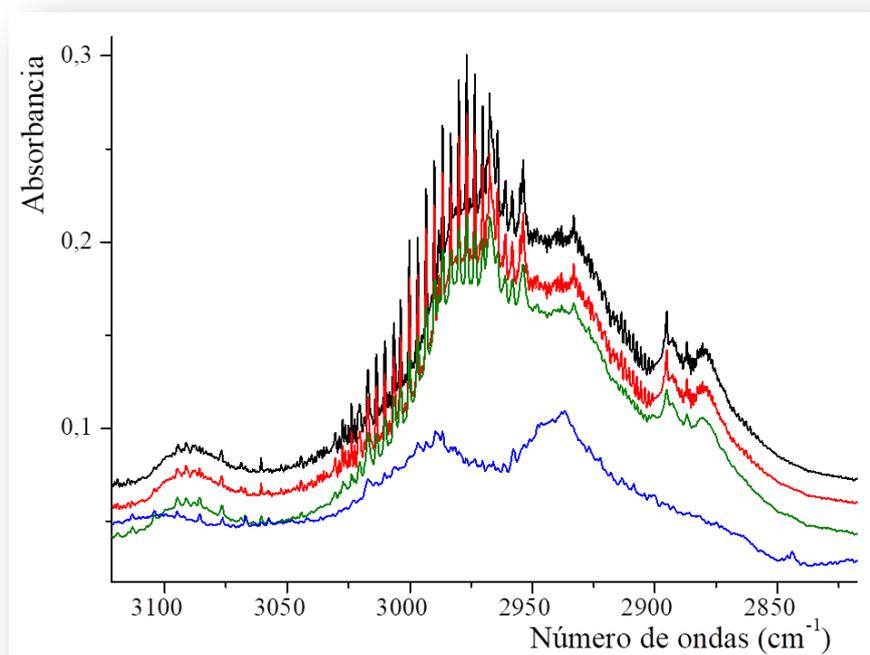


Figura 4.36 Espectros finales después de irradiar con 200–800 nm para diferentes proporciones de SATP:O₂, 1:1 (negro), 1:2 (rojo), 1:6 (verde) y 1:20 (azul), en la región de 3121 a 2817 cm⁻¹.

A continuación se presentarán los resultados obtenidos al irradiar la mezcla con la mayor proporción de oxígeno molecular con respecto al SATP (SATP:O₂ 1:20). Con esta proporción, en la que el oxígeno se encuentra en gran exceso, se espera obtener la totalidad de los productos de oxidación posibles, ya que la disponibilidad de átomos de oxígeno no es una limitante. Para mayor claridad, se comenzará describiendo los resultados obtenidos al irradiar con todo el rango espectral de la lámpara, es decir con luz de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. En esta experiencia, como puede observarse en la Figura 4.37, se forman distintos productos carbonílicos, con diferentes cinéticas. Se detectaron al menos 4 especies diferentes, que fueron corroboradas por la aparición del resto de las bandas, al menos las más intensas, en el espectro IR. Se forma acroleína, con su banda característica centrada en 1724 cm⁻¹, cuyo espectro IR fue analizado con detalle en el capítulo 3, como producto de la reacción fotoquímica de DAS y O₂. Claramente este producto se forma por la reacción del grupo alilo del SATP con oxígeno. Esta especie, al igual que en el caso del DAS, presenta un comportamiento intermediario cuando la reacción fotoquímica se lleva a cabo con luz de amplio espectro. Otra especie detectada, también intermediaria en estas condiciones, es el acetaldehído a partir de la absorción a ~1745 cm⁻¹, formado presumiblemente a partir del grupo alquílico unido al carbonilo del SATP. Los otros dos productos, que aumentan a lo largo de la experiencia, son el ácido fórmico (1776 cm⁻¹) y el formiato de metilo (1754 cm⁻¹). El resto de las absorciones de cada una de estas especies se presenta en la Tabla 4.4. Se observa también la formación de SO₂, reconocible por la absorción correspondiente al estiramiento SO₂ antisimétrico (ver Figura 4.38). También es posible visualizar parte de la estructura vibrorrotacional de la banda correspondiente al estiramiento simétrico SO₂, a pesar de que queda solapada con la de otros productos (ácido fórmico y formiato de metilo). Al igual que en el caso del ácido fórmico y el formiato de metilo, el dióxido de azufre se comporta como producto final, es decir una vez formado no evoluciona con la radiación. Fue

posible además la detección de metilcetena como especie intermediaria, y de CO y OCS como especies estables. Se observa que en estas condiciones, SATP:O₂ 1:20 con luz de 200–800 nm, el SATP reacciona totalmente. Con rangos acotados de energía, 350–450 y 280–320 nm, se observan los mismos productos pero en muy baja proporción, como puede apreciarse en la Figura 4.39.

En la Figura 4.40 se muestran espectros tomados a diferentes tiempos de irradiación para una muestra compuesta por SATP y O₂ en proporción 1:20, expuesta a radiación de 200–800 nm. Las reacciones a partir de relaciones SATP:O₂ intermedias con respecto a las descritas anteriormente, presentaron un comportamiento intermedio, apareciendo gradualmente los productos que requieren una mayor proporción de O₂. Como ejemplo de estas experiencias, en la Figura 4.41, Figura 4.42 y Figura 4.43 se observan los espectros medidos a diferentes tiempos de irradiación para una muestra compuesta por SATP y O₂ en proporción 1:6, expuesta a radiación de 350–450, 280–320 y 200–800 nm, respectivamente.

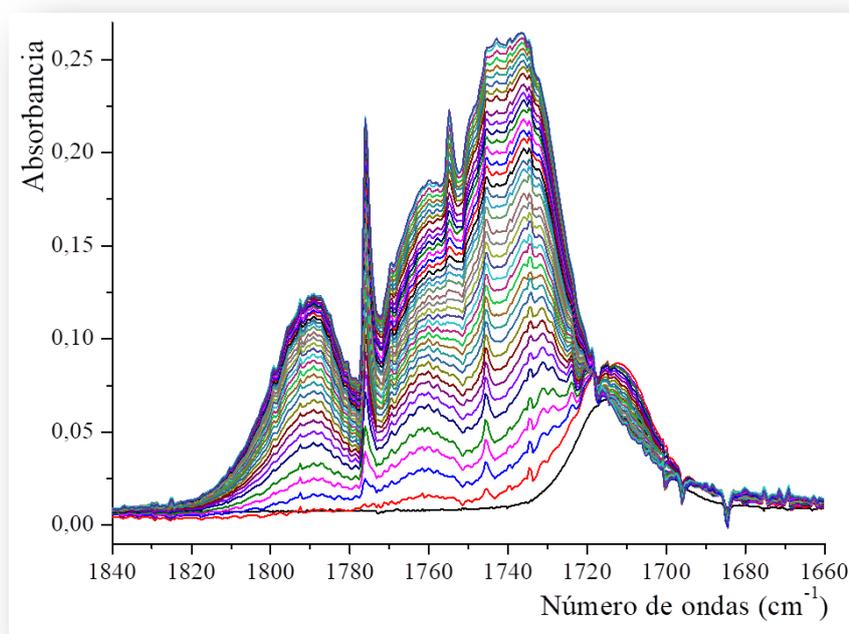


Figura 4.37 Espectros en función del tiempo después de irradiar con 200–800 nm para una proporción de SATP:O₂, 1:20 en la región de 1840 a 1660 cm⁻¹.

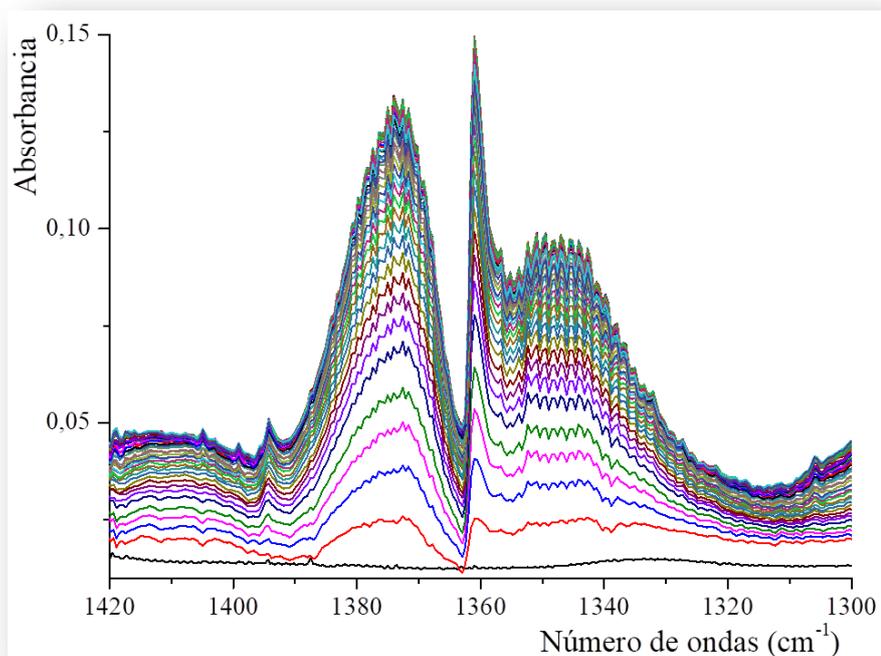


Figura 4.38 Espectros en función del tiempo después de irradiar con 200–800 nm para una proporción de SATP:O₂, 1:20 en la región de 1420 a 1300 cm⁻¹.

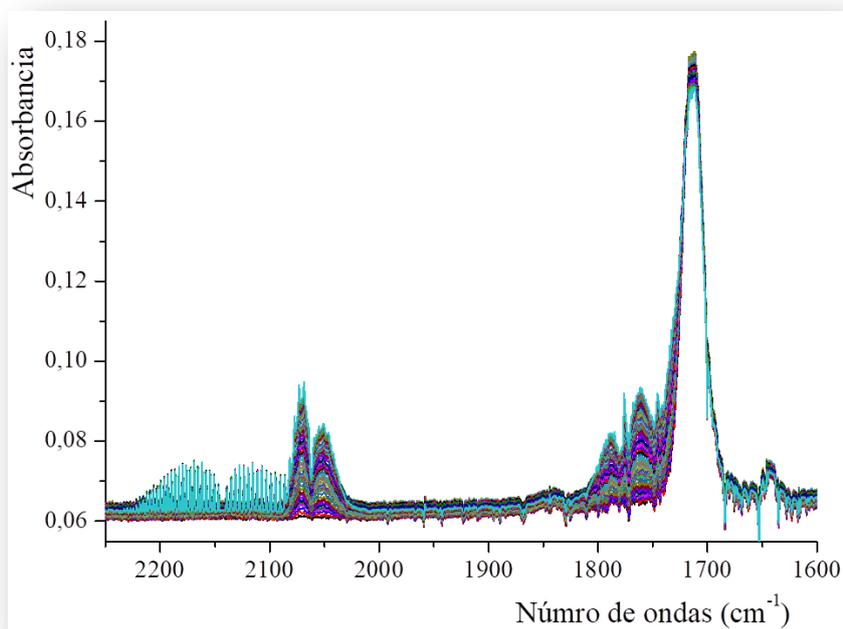


Figura 4.39 Espectros en función del tiempo después de irradiar con 280–320 nm para una proporción de SATP:O₂, 1:20 en la región de 2250 a 1600 cm⁻¹.

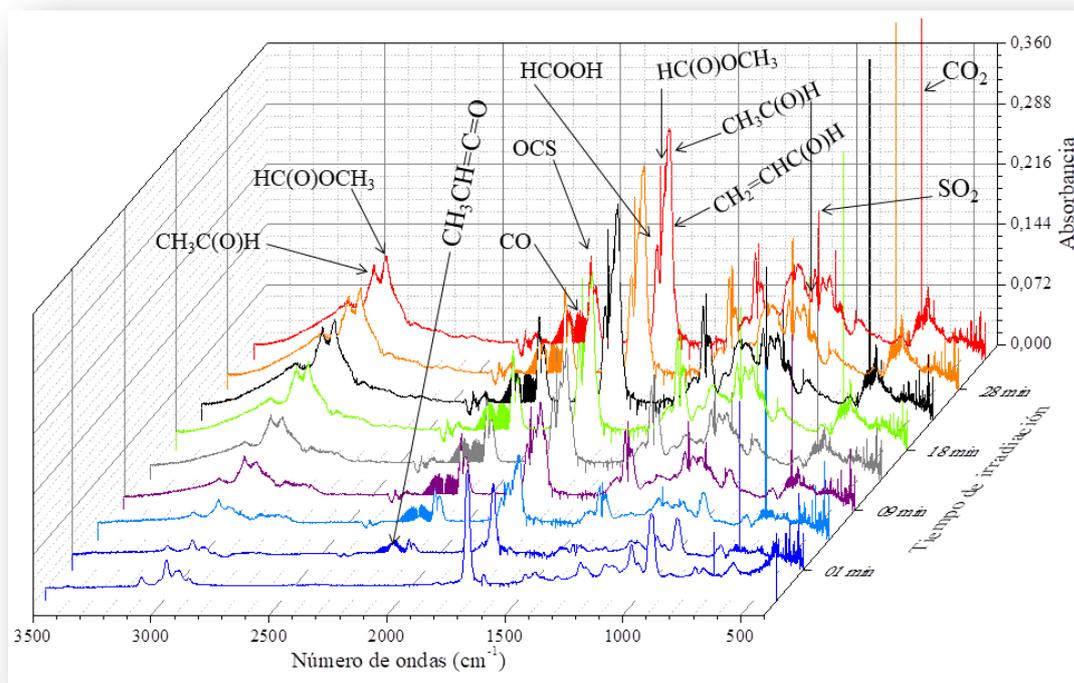


Figura 4.40 Espectros FTIR en fase gaseosa de la mezcla SATP:O₂ en proporción 1:20; con cargas de 1,4 milibar de SATP y 8,0 milibar de O₂, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 3500 y 400 cm⁻¹.

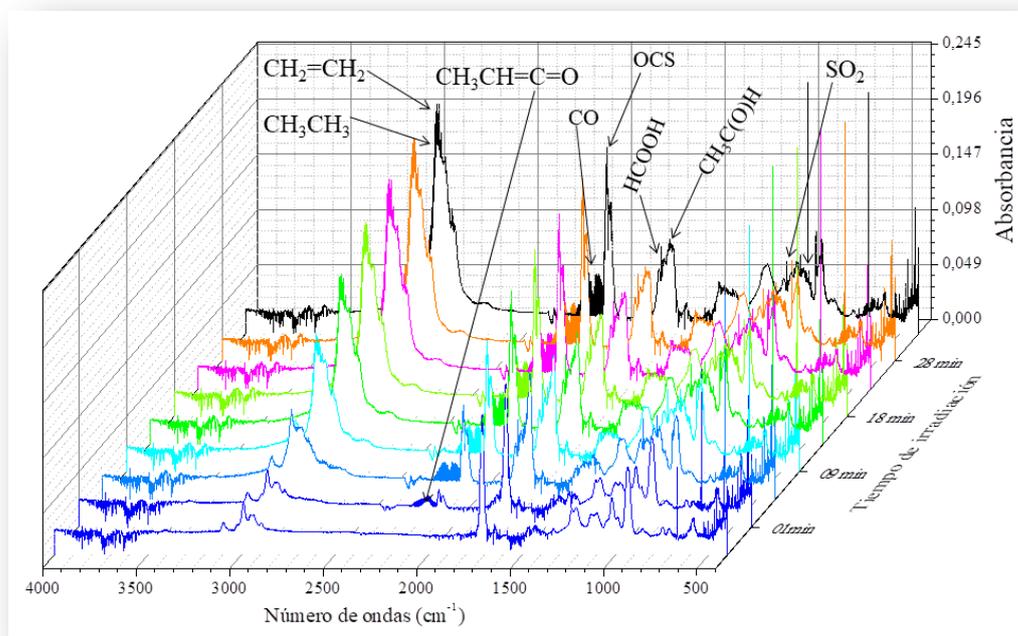


Figura 4.41 Espectros FTIR en fase gaseosa de la mezcla SATP:O₂ en proporción 1:6; con cargas de 1,4 milibar de SATP y 8,0 milibar de O₂, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

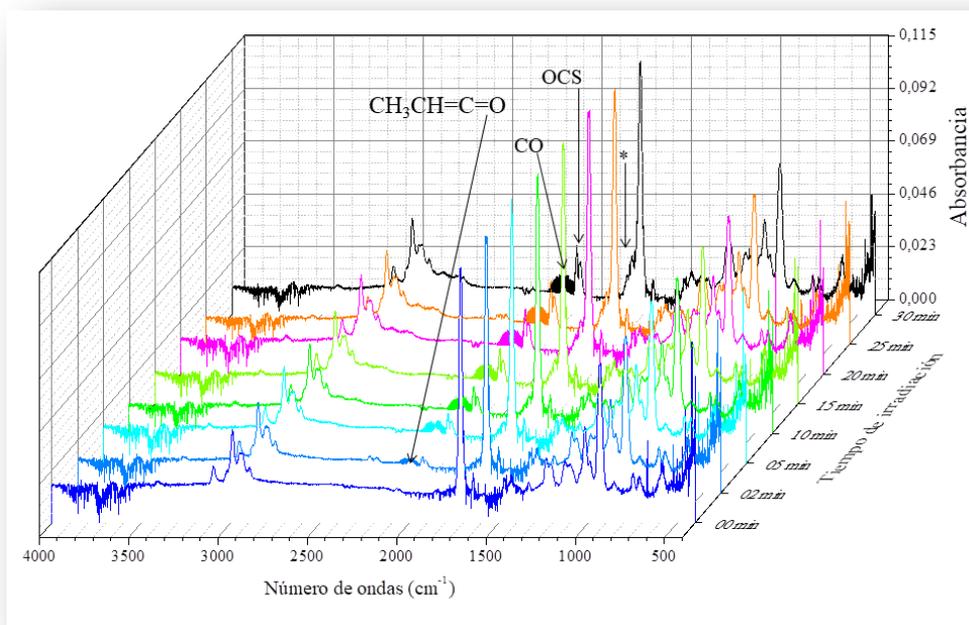


Figura 4.42 Espectros FTIR en fase gaseosa de la mezcla SATP:O₂ en proporción 1:6; con cargas de 1,4 milibar de SATP y 8,0 milibar de O₂, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 280 a 320 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹. * corresponde al ν (C=O) del ácido fórmico (HCOOH).

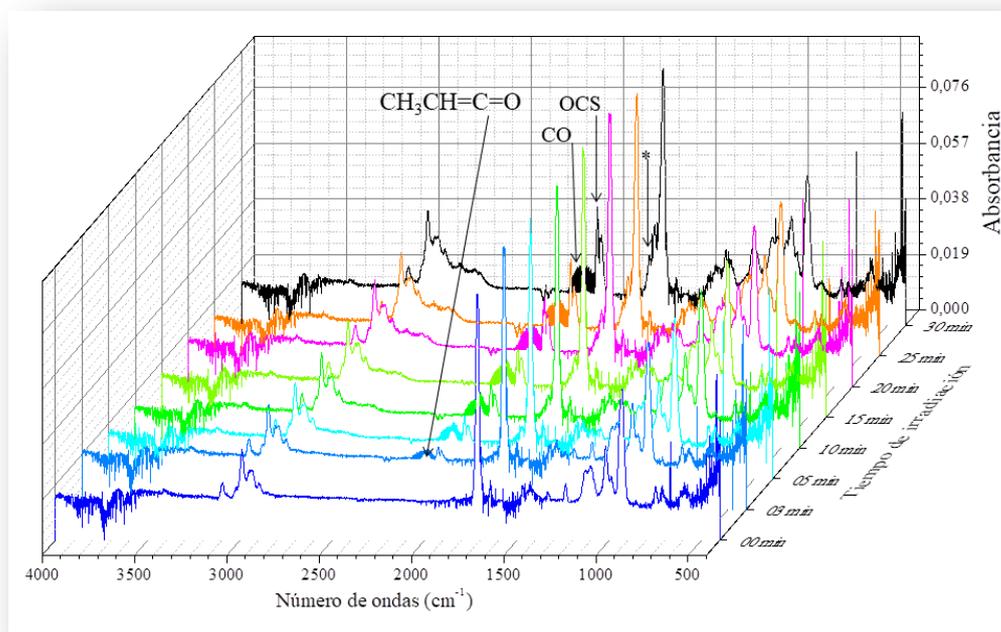


Figura 4.43 Espectros FTIR en fase gaseosa de la mezcla SATP:O₂ en proporción 1:6; con cargas de 1,4 milibar de SATP y 8,0 milibar de O₂, temperatura 293 K, camino óptica 10 cm, resolución 0,5 cm⁻¹, 128 barridos, medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 350 a 450 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹. * corresponde al ν (C=O) del ácido fórmico (HCOOH).

En las Tabla 4.4 se muestran las asignaciones correspondientes a las bandas de absorción encontradas en los espectros en fase gaseosa de la muestra de SATP:O₂ 1:20 después de irradiar con energías de 200–800 nm. Como se mencionó anteriormente, la asignación fue realizada en base a la comparación con los espectros reportados para estas especies, así como también los medidos por el grupo de trabajo en el que se desarrolló este trabajo de Tesis.

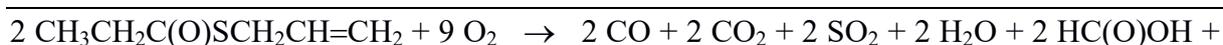
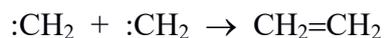
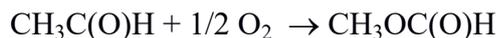
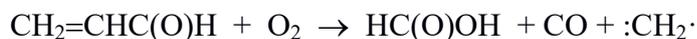
Tabla 4.4 Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen luego de la irradiación en fase gaseosa de la mezcla SATP:O₂ 1:20 utilizando energía de 200–800 nm.

Fase gaseosa (200–800nm) $\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Referencias $\nu (\text{cm}^{-1})$	Asignaciones	
		Modo vibracional	Molécula
3017	3019,6 ²⁵	$\nu (\text{C-H})$	CH ₄
2143	2143 ²⁶	$\nu (\text{C=O})$	CO
2136	2136 ²⁷	$\nu (\text{C=O})$	CH ₃ CH=C=O
2062	2062 ²⁸	$\nu (\text{C=O})$	OCS
1776	1776 ²⁹	$\nu (\text{C=O})$	HC(O)OH
} AB	} AB ³²	$\nu (\text{C=O})$	HC(O)OCH ₃
} A	3 } A ²⁴	$\nu (\text{C=O})$	CH ₃ C(O)H
3	32		
1724	1724 ³⁰	$\nu (\text{C=O})$	CH ₂ =CHC(O)H
1360	1360 ³¹	$\nu_{\text{as}} (\text{O-S-O})$	SO ₂
2	2		
2 } A	2 } A ³²	$\nu (\text{C-O})$	HC(O)OCH ₃
1105	1105 ²⁹	$\nu (\text{C-O})$	HC(O)OH
668	662 ^{17*}	$\delta(\text{OCO})$	CO ₂

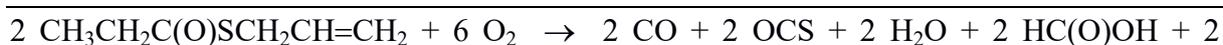
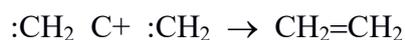
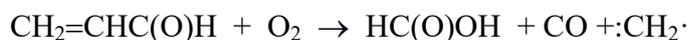
* En matriz de argón.

En base a los productos observados, y teniendo en cuenta su comportamiento en función del tiempo, pueden plantearse, en forma muy tentativa, dos mecanismos alternativos, que se describen a continuación:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Además de los mecanismos planteados, que como se mencionó anteriormente son solo tentativos, se observaron otros productos, como por ejemplo metano, que se forma seguramente por algún mecanismo alternativo o subsecuente con respecto a los descritos. La alta producción de CO_2 puede seguramente explicarse a través de la fotólisis posterior de las especies carbonílicas.

4.9 Conclusiones

Como consecuencia de la irradiación del SATP diluido en argón se observó un proceso de interconversión del conformero 1, de menor energía, al conformero 2. Este proceso es conocido como randomización y permitió identificar y asignar las bandas IR de cada uno de los dos conformeros de menor energía del SATP.

Las conclusiones obtenidas a partir de la fotólisis del SATP en condiciones de matrices y en fase gaseosa, en presencia y en ausencia de oxígeno molecular, con rangos acotados de la energía de la radiación incidente permitieron reinterpretar algunos de los productos y canales fotoquímicos establecidos con anterioridad, como parte de un estudio previo realizado en el grupo por la Dra. Seng. También resultó de gran ayuda en la elucidación de los mecanismos de las reacciones fotoquímicas de SATP con O₂, la variación de las proporciones de los reactantes.

El mecanismo principal propuesto para la fotólisis del SATP en matriz de Ar coincide con el determinado anteriormente, y corresponde a la ruptura del enlace entre el átomo de carbono del grupo carbonílico y el átomo de azufre, para dar lugar a la formación de metilcetena y alilmercaptano. Cuando se irradia con luz de longitudes de ondas entre 350 y 450 nm estas especies se comportan como productos finales, es decir no evolucionan como consecuencia de la fotólisis. Si en cambio la fotólisis se realiza con luz de amplio espectro, tanto la metilcetena como el alilmercaptano se comportan como intermediarios. La fotólisis de la metilcetena produce CO y el alilmercaptano origina CS. No fue posible la identificación del resto de los productos, de origen alquílico, debido a la congestión de las regiones de los espectros en los que se esperan están especies. Un segundo mecanismo alternativo cuando la muestra se irradia con luz de amplio espectro genera OCS. Al igual que en el mecanismo anterior, no fue posible la identificación de las especies alquílicas que acompañan este segundo canal. A diferencia de lo informado previamente, no se encontraron evidencias que

permitan la identificación clara de propino y β -propiotiolactona. La absorción originalmente asignada a esta última especie fue reasignada al ácido fórmico, proveniente de la reacción fotoquímica del SATP con trazas de O_2 , presentes como impurezas en el gas de matriz.

Cuando el SATP en fase gaseosa es irradiado con luz de 350–450 y de 280–320 nm, el porcentaje de fotólisis es muy bajo, y podría atribuirse a que los espejos dicróicos empleados no filtran completamente la radiación de mayor energía. Se observa una muy baja producción de CO y OCS únicamente. Esto constituye una diferencia sustancial con las experiencias de fotólisis del SATP aislado en matriz de Ar. La fotólisis con luz de amplio espectro, 200–800 nm, fue interpretada en términos de dos mecanismos diferentes. Uno de ellos que conduce a la formación de CO, etano y eteno, y presumiblemente CS, se trata de un mecanismo unimolecular. Un segundo canal fotoquímico, que involucra dos moléculas de SATP, produce OCS y butano, este último a partir de la reacción de dos radicales etilo.

Los espectros de matrices de la mezcla de SATP con O_2 molecular luego de la irradiación deben ser interpretados como la sumatoria de las señales de los sitios que solo alojan una molécula de SATP y las provenientes de los sitios de matriz en los que se encuentran simultáneamente una molécula de SATP y otra de O_2 . El producto principal de esta reacción fue el CO_2 , y en menor proporción se detectó acroleína y ácido fórmico.

Por último, se observó que los productos de la reacción fotoquímica entre SATP y O_2 en fase gaseosa dependen de la proporción de O_2 en la mezcla. Cuando la proporción de oxígeno es baja se forman metilcetena, acroleína y acetaldehído. Estas especies reaccionan fotoquímicamente en exceso de oxígeno, para dar ácido fórmico y formiato de metilo, que son los productos estables, además de CO, OCS y SO_2 . La reacción fue interpretada a través de dos mecanismos alternativos.

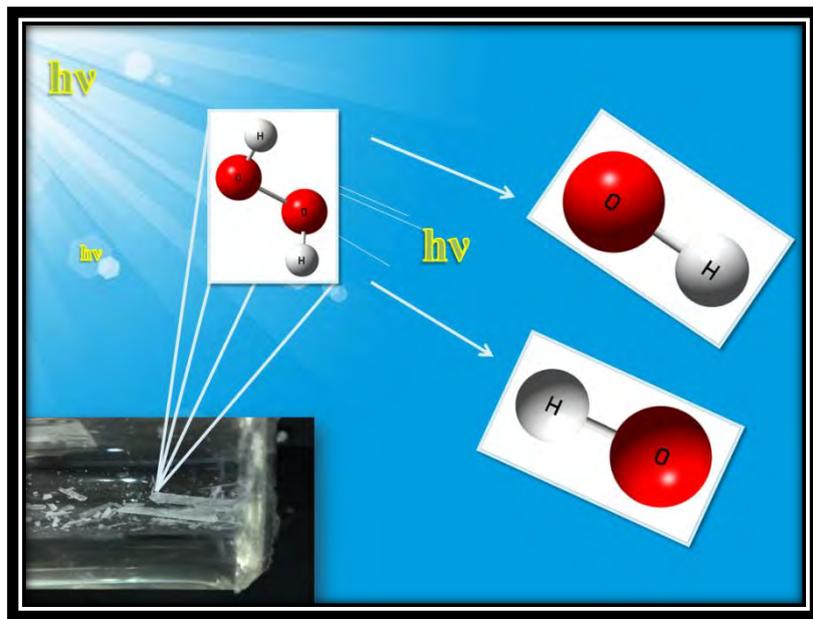
Referencias

- ¹ Seng, S. Phototransformation de composés d'intérêt atmosphérique. Etudes spectroscopiques en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles. Capítulo 5. Tesis Doctoral, Universidad de Lille, Francia (2017).
- ² Zhou, W.; Zou, X.; Lu, Y.; Xia, L.; huang, C.; Shen, C.; Che, X.; y Chu, Y. Food Sci. Technol. 23 (4), (2017) 613–620.
- ³ Romano, R. M.; Picone, A. L. y Downs, A. J. J. Chem. Phys. A , 110 (2006) 12129–12135.
- ⁴ Picone, A. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Downs, A. J.; Romano, R. M. Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 563–571.
- ⁵ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
- ⁶ Ulic, S. E.; Hermann, A. y Della Védova, C. O. J. Mol. Struct. 641 (2002) 233–242.
- ⁷ Harrison, J. A. y Frei, H. J. Phys. Chem. 98 (1994) 12142–12151.
- ⁸ Romano, R. M. y Downs, A. J. J. Phys. Chem. A 107 (2003) 5298–530.
- ⁹ Picone, A. L.; Della Védova C. O.; Willner, H.; Downs, A. J. y Romano, R. M. Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 563–57.
- ¹⁰ Bentwood, R. M.; Barnes, A. J. y Orville–Thomas, W. J. J. Mol. Spectroc. 84 (1980) 391–404.
- ¹¹ Dubost. H. Chem. Phys. 12 (1976) 139–151.
- ¹² Dugarte, N. Y.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Boese, R.; Ge, M–F.; Li, Y. y Della Védova, C. O. J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 3662–3672.
- ¹³ Romano, R. M.; Picone, A. L. y Downs, A. J. J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 12129–12135.
- ¹⁴ Jacox, M. E. y Milligan, D. E. J. Mol. Spectrosc. 58 (1975) 142–157.
- ¹⁵ Hsu, C. S. Spectroscopy Letters. 7(9) (1974) 439–447.
- ¹⁶ Durig, J. R.; Klaassen, J. J.; Deodhar, B. S.; Gounev, T. K.; Conrad, A. R. y Tubergen, M. J. Spectrochimica Acta Part A 87 (2012) 214–227.
- ¹⁷ Gómez Castaño, J. A.; Fantoni, A. y Romano, R. M. J. Mol. Struct. (2008) 68–75.
- ¹⁸ Sodeau, J. R y Lee, E. K. C. J. Phys. Chem. 84, (1980) 3358–3362.
- ¹⁹ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106978&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=19#IR-SPEC>.

- ²⁰ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C74851&Index=20&Type=IR&Large=on>
- ²¹ Moltzen, E. K. y Klabunde, K. J. *Chem. Rev.* 88 (1988) 391–406.
- ²² Loew, O. *Z. Chem.* 1868, 4, 622.
- ²³ Sidot, M. T. C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 74 (1872) 179; *Ibid.* 81 (1875) 32.
- ²⁴ Evans, J. C. y Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* 34 (1956) 1083–1092.
- ²⁵ Nielsen, A. H. y Nielsen, H. H. *Physical Review* 48 (1935) 864–867.
- ²⁶ Cole, A. R. H.; *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*, University of Western Australia, 1977.
- ²⁷ Winther, F.; Meyer, S. y Nicolaisen, F. M. J. *Mol. Struct.* 611 (2002) 9–22.
- ²⁸ Barnes, I.; Becker, K. H. y Patroescu, I. *Atmos. Environ.* 30, 10/11 (1996) 1805–1814.
- ²⁹ Millikan, R. C. y Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3515–3521.
- ³⁰ Harris, R. K. *Spectrochim. Acta.* 20 (1964) 1129–1141.
- ³¹ Hastie, J. W. Hauge, R. y Margrave, J. L. *J. inorg. nucl. Chem.* 31 (1969) 281–289.
- ³² Wilmshurst, J. K. J. *Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 201–215.

CAPÍTULO 5

Generación de radicales OH a partir de la fotólisis de peróxido de hidrógeno



“Nuestros combustibles fósiles nos han llevado a un nivel de abundancia y prosperidad inimaginable un siglo atrás. Hoy nos conducen a un siglo de desintegración”
Ross Gelbspan

5.1 Introducción

La fotólisis UV del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en matriz sólida de Ar, produce radicales OH y su fotodisociación se lleva acabo con una energía entre 248 y 193 nanómetros; siendo el radical OH un oxidante importante en la atmosfera. ^{1,2}

El radical hidroxilo (OH) es la forma neutra del ion hidróxido (OH^-). Los radicales hidroxilos son altamente reactivos y en consecuencia de corta duración; sin embargo, forman una parte importante de la química radical. En particular, los radicales hidroxilo se producen a partir de la descomposición de hidroperóxidos (ROOH) o, en la química atmosférica, por la reacción de oxígeno atómico excitado con agua. También es un radical importante formado en la química de la radiación, ya que conduce a la formación de peróxido de hidrógeno y oxígeno, Los radicales hidroxilo también se producen durante la disociación de H_2O_2 a la luz ultravioleta.

El radical hidroxilo a menudo se conoce como el "detergente" de la troposfera porque reacciona con muchos contaminantes, actuando a menudo como el primer paso para su eliminación. También tiene un papel importante en la eliminación de algunos gases de efecto invernadero como el metano y el ozono.³ La velocidad de reacción con el radical hidroxilo a menudo determina cuánto tiempo duran muchos contaminantes en la atmósfera.

El peróxido de hidrógeno es de gran valor tanto en el campo científico como en el industrial. En la atmósfera, el peróxido de hidrógeno proporciona un vínculo importante entre los radicales de fase gaseosa y la química acuosa, y desempeña un papel importante en muchas reacciones de oxidación atmosférica.⁴ La única fuente conocida en fase gaseosa de H_2O_2 troposférico es la reacción entre dos radicales HO_2 que producen H_2O_2 y O_2 .⁵ Se ha observado H_2O_2 en la superficie de Europa, una de las lunas del planeta Júpiter.⁶

Los complejos moleculares de los constituyentes atmosféricos afectan fuertemente la química y la física atmosférica.⁷ Las vibraciones intermoleculares de baja frecuencia son canales importantes para la absorción tanto de la radiación solar que ingresa en la atmósfera como de la radiación de la superficie terrestre (IR).^{8,9}

Se analizaron trabajos donde arrojan clara evidencia del dímero del peróxido de hidrógeno.¹⁰ Dichos resultados muestran que el dímero es cíclico. También en otros trabajos se observa resultados de un estudio del espectro infrarrojo del dímero de peróxido de hidrógeno en matrices de argón.¹¹

Podemos ver que el peróxido de hidrógeno es una molécula capaz de formar fácilmente complejos con otras especies. Se analizaron trabajos donde arrojan clara evidencia del complejo entre el peróxido de hidrógeno y el agua. Los resultados apuntan claramente a una estructura cíclica, con ambas moléculas actuando como donantes de protones y como aceptores de protones.¹² Actualmente están investigando la formación compleja entre el peróxido de hidrógeno y diferentes moléculas pequeñas. En la literatura se han observado complejos de agua con peróxido de hidrógeno en matrices de oxígeno, pero no pudieron decidir su estructura.¹⁰ Pettersson y colaboradores estudiaron el espectro infrarrojo del peróxido de hidrógeno en matrices de argón, criptón y xenón donde hicieron una asignación confiable de su espectro para las absorciones del monómero.¹³

También se puede ver formaciones de complejos del peróxido de hidrógeno con otras especies, donde se detallan investigaciones hechas entre el complejo del peróxido de hidrógeno y el dimetiléter.¹⁴

Kuo y colaboradores estudiaron los productos de fotólisis del peróxido de hidrógeno en matrices de argón en relación con una reacción entre el peróxido de hidrógeno y el eteno.

Informaron varias bandas IR nuevas de la fotólisis de H₂O₂ a 248 nanómetros y sugirieron que se deben al agua, los radicales OH y sus complejos sin asignaciones detalladas.¹⁵

La fotoquímica en matrices de gases inertes es una valiosa herramienta que permite estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos del H₂O₂. A su vez las reacciones fotoquímicas en matrices de gases inertes permite el aislamiento de nuevas especies moleculares en este caso los radicales hidroxilos (OH) ya que son inestables termodinámicamente. Dicho esto, esta técnica será de gran ayuda para identificar los radicales. Aun no tenemos conocimiento de la ubicación correcta del radical OH, ya que en la literatura hay una gran discrepancia, siendo esto uno de nuestros propósitos por el cual realizamos este trabajo.

5.2 Formación del aducto entre urea (NH₂C(O)NH₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El peróxido de hidrógeno es inestable. Una estrategia para estabilizar H₂O₂ es mediante la formación de un aducto 1:1 con urea. Este aducto fue preparado por primera vez por Tanatar,¹⁶ y utilizado para determinar la estructura del peróxido de hidrógeno mediante difracción de rayos X del aducto.¹⁷ El calentamiento del cristal, por debajo de la temperatura de descomposición de la urea, produce peróxido de hidrógeno en fase gaseosa.

En este trabajo se prepararon cristales del aducto mediante los procedimientos que se describen a continuación. Una solución de urea en peróxido de hidrógeno al 30 %, en una relación molecular NH₂C(O)NH₂:H₂O₂ 1:1, se calentó en una platina de calentamiento durante unos minutos a una temperatura de aproximadamente 60 °C hasta disolución completa. Cuando se enfrió, se transfirió a un vidrio de reloj para la evaporación lenta del solvente y posterior cristalización. En una experiencia típica se pesaron aproximadamente 6 g de urea (~ 0,1 mol) y se disolvieron en 15 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % p/p, que contienen aproximadamente 0,1 mol de H₂O₂. Se realizaron adicionalmente

diferentes ensayos, disolviendo la urea en la solución de agua oxigenada a temperatura ambiente y a una temperatura de aproximadamente 35 °C. Se concluyó que la temperatura óptima para la formación del aducto es de 60 °C

La cristalización del aducto se realizó, alternativamente, en diferentes condiciones:

- cristalización en heladera
- cristalización en desecador
- cristalización expuesta al ambiente

Luego de 48 horas se observó la formación de cristales de mejor calidad en el recipiente expuesto al ambiente, formados a partir de una solución que había sido previamente calentada a 60 °C. El aducto entre urea y peróxido de hidrógeno está unido por interacciones débiles y las características físicas que presenta el cristal son las que se muestra en la Figura 5.1.



Figura 5.1 Cristales del aducto $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}_2$.

Los cristales se descomponen con el tiempo. Por ese motivo son conservados en un desecador al vacío. Además, para garantizar su calidad, fueron utilizados a partir de preparaciones frescas, realizadas en los días previos a su empleo.

5.3 Producción y caracterización de H₂O₂ en fase gaseosa

Llevamos a cabo la carga de H₂O₂ gaseoso; para esto dejamos tres días antes formando los cristales del aducto para poder depositarlos en el dedo frío de la celda, este paso fue realizado de la siguiente manera; introducimos un pequeño cristal como se ve en la Figura 5.2, luego lo sumergimos en nitrógeno líquido utilizando el dedo frío hasta que se congeló completamente y posteriormente abrimos la llave para hacer vacío a la celda. Después de tener el vacío adecuado sacamos el termo que contiene nitrógeno líquido del dedo frío y dejando pasar de 5 a 10 segundos cerramos la llave de la celda y esperamos que tomara la temperatura ambiente, después de esto lo llevamos al laboratorio de matrices para tomar los respectivos espectros.



Figura 5.2 Celda de 10 cm, con el cristal en su interior del aducto NH₂C(O)NH₂:H₂O₂ en vacío.

5.4 Calentamiento del H₂O₂ con la celda de temperatura y el termostato

Llevamos a cabo una experiencia en fase gaseosa con la celda de temperatura y el termostato (ver Figura 5.4); con una temperatura de 23°C en el ambiente, la búsqueda del H₂O₂ fue revelada, generando una rampa de temperatura cada 10 grados el cual nos dio certeza que entre los 70 y 80 grados centígrados obtenemos el H₂O₂ gaseoso, que se identifica a través de la banda centrada en 1265,3 cm⁻¹ (rama Q), correspondiente a la deformación (HOO) fuera de fase.

Los materiales que fueron destacados en esta experiencia son la celda de temperatura que tiene una camisa la cual sirve para que pase la glicerina, la cual tiene adherida dos ventanas de silicio metálico, esta celda esta acoplada a dos mangueras de silicona que en simultaneo están conectadas al termostato como se observa en la Figura 5.3. La cantidad de cristal del aducto NH₂C(O)NH₂:H₂O₂ que utilizamos fue de 282 mg, la manera como se ve el cristal dentro de la celda se representa en la Figura 5.4 donde podemos ver como el cristal se rompe después de ser calentado.

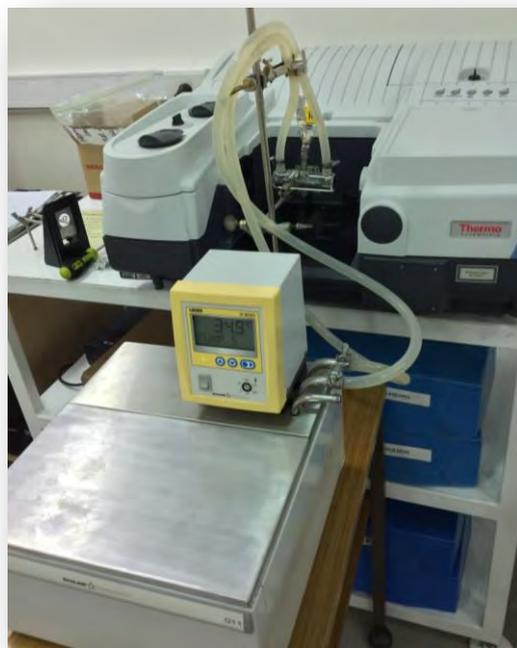


Figura 5.3 Termostato con la celda dentro del FTIR.



Figura 5.4 Imagen el cristal del aducto $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ dentro de la celda termostatizable antes de ser calentado (figura de la izquierda) y después de ser calentado (figura de la derecha).

En la Figura 5.4 se puede observar el cristal dividido en varias partes (figura de la derecha), ya que cada vez que subimos la temperatura y cuando nos acercamos a temperaturas superiores a 70°C se fragmenta (Es explosivo a altas temperaturas y forma NH_3).

Para poder hacer registro del peróxido de hidrógeno en fase gaseosa, tomamos espectros in-situ mientras subíamos la temperatura cada 10°C al termostato; de esta manera se observó el incremento del modo normal característico del H_2O_2 como se observa en la Figura 5.5.

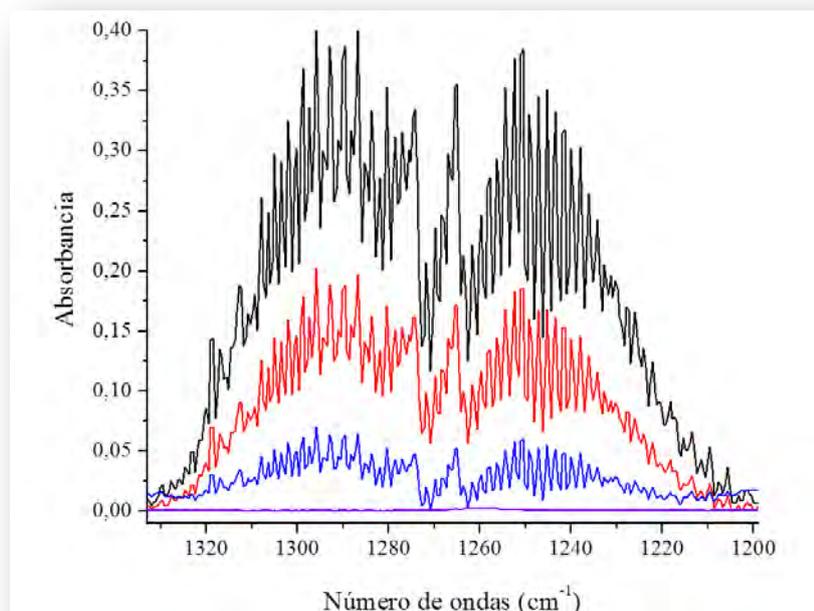


Figura 5.5 Espectros IR del vapor en equilibrio con el cristal de H_2O_2 a diferentes temperaturas en la zona de 1327 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . Con una absorción centrada en $1265,3\text{ cm}^{-1}$ (rama Q), correspondiente a la deformación (HOO) fuera de fase. Espectro morado: $25\text{ }^\circ\text{C}$; azul: $55\text{ }^\circ\text{C}$; rojo: $65\text{ }^\circ\text{C}$; y negro $80\text{ }^\circ\text{C}$.

5.5 Espectro IR en matrices de Ar del H_2O_2

Se realizaron numerosas experiencias para optimizar el método para depositar peróxido de hidrógeno aislado en matriz de Ar sobre la ventana enfriada a temperaturas menores que 15 K . En los ensayos que resultaron más exitosos se colocó un cristal del aducto $\text{H}_2\text{O}_2:(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, previamente pesado, en el dedo frío de un balón provisto de una llave Young, se enfrió con nitrógeno líquido, se evacuó el aire, y posteriormente, con el cristal a temperatura ambiente, se cargó Ar usando la línea de vacío. La corriente de Ar se hizo pasar por dos trampas en U en serie, una conteniendo tamiz molecular y la otra un baño enfriado a aproximadamente $-90\text{ }^\circ\text{C}$ para retener impurezas, fundamentalmente H_2O y CO_2 . Posteriormente, con el balón conectado al ingreso del equipo de matrices, el cristal del aducto se calentó a aproximadamente $70\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando alternativamente una cinta calefactora o un baño de glicerina. La temperatura de calentamiento fue seleccionada a partir del análisis de

los espectros IR del vapor en equilibrio con el cristal como una función de la temperatura, realizado en la sección anterior. Manteniendo el cristal a la temperatura mencionada se realizó el depósito siguiendo la técnica de pulsos descrita anteriormente. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos en 3 experiencias diferentes, que fueron realizadas en las condiciones explicitadas en la Tabla 5.1. El espesor de la matriz para la experiencia C no fue calculada, debido a que la ventana estaba muy sucia y por ende el espectro no tenían la forma de onda, y sin ellas no se puede hacer el cálculo del espesor. En la Figura 5.6 podemos ver los espectros FTIR de estas tres experiencias de matriz aisladas en argón.

Tabla 5.1 Condiciones experimentales del depósito de peróxido de hidrógeno aislado en matriz de Ar.

Experiencia	Masa del cristal (mg)	Presión de Ar (mbar)	Temperatura del cristal (°C)	Nº de pulsos	Espesor de la matriz (µm)
A	38	785	70	20	13
B	194	710	71	15	8
C	282	800	75	30	–

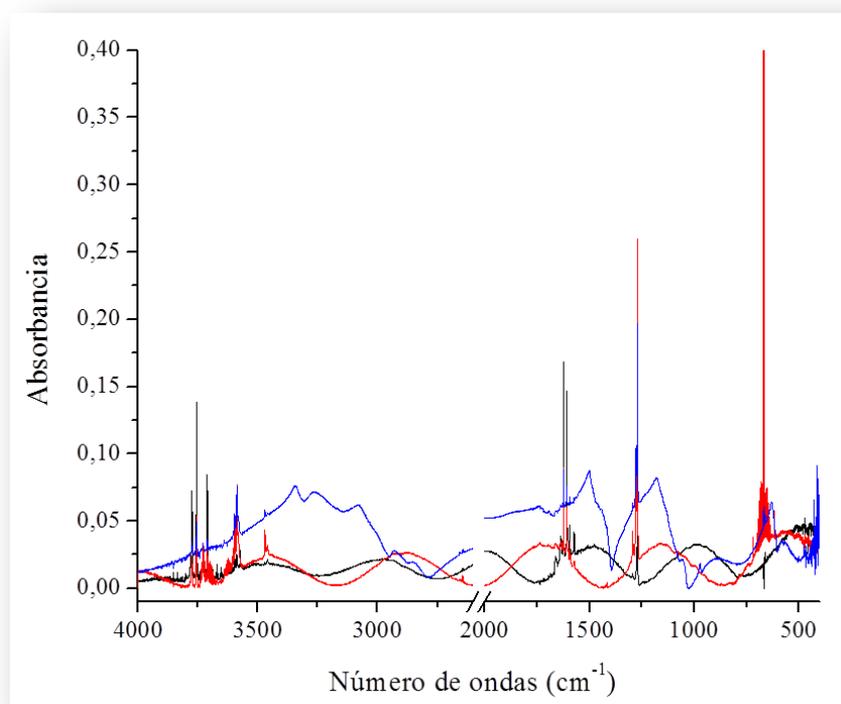


Figura 5.6 Espectros FTIR en condición de matriz medidos para las muestras de H₂O₂:Ar en la región entre 4000 y 400 cm⁻¹. Espectro negro: experiencia A; espectro rojo: experiencia B y espectro azul: experiencia C.

En la Figura 5.7 las bandas a $3596,9$ y $3588,1$ cm^{-1} , que coinciden con las reportadas, se asignan a los estiramientos O–H, presentan intensidades similares en el espectro IR de la matriz. La absorción a $3596,9$ cm^{-1} tiene la misma relación de intensidad con respecto a la de $1270,8$ cm^{-1} en los 3 espectros, mientras que en los espectros en los que se utilizó más cantidad de cristal la banda a $3588,1$ cm^{-1} es mucho más intensa y se observa un poco corrida, a $3587,0$ cm^{-1} .

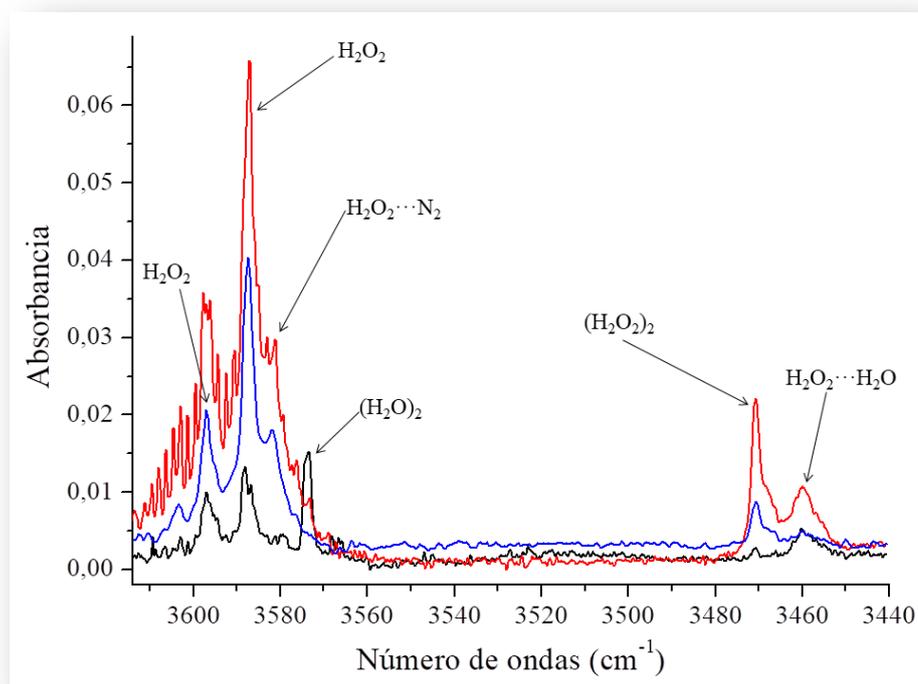


Figura 5.7 Espectros FTIR en condición de matriz medidos para las muestras de H₂O₂:Ar en la región entre 3612 y 3440 cm^{-1} . Espectro negro: experiencia A; espectro rojo: experiencia B y espectro azul: experiencia C.

En la Figura 5.8 se observan las bandas correspondientes a las combinaciones del H₂O₂ con dos absorciones en $2653,0$ cm^{-1} y $2643,0$ cm^{-1} y una absorción del complejo H₂O₂⋯N₂ ubicada a $2656,2$ cm^{-1} .

La banda más intensa del espectro se observa a $1270,8\text{ cm}^{-1}$, en muy buena concordancia con el valor reportado previamente en matriz de Ar, de $1270,9\text{ cm}^{-1}$, y se asigna al modo fundamental correspondiente a la deformación fuera de fase de los grupos HOO. Una segunda banda, a $1277,1\text{ cm}^{-1}$, fue asignada en la literatura a un desdoblamiento debido a efecto túnel. La relación de intensidades entre estas dos bandas se mantiene constante en las diferentes experiencias (la absorción a $1270,8\text{ cm}^{-1}$ es aproximadamente 3,5 veces más intensa que la banda a $1277,1\text{ cm}^{-1}$) (ver Figura 5.9). La asignación de las vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas (ν_1 y ν_5 , respectivamente) no es obvia debido a la superposición de estas dos bandas y a la interferencia de las bandas de impurezas de agua en la misma región espectral. La división debido a los efectos del sitio de la matriz también es probable.

La Tabla 5.2 resume las absorciones IR asignadas al peróxido de hidrógeno aislado en matriz de Ar obtenidas en este trabajo donde se realiza la comparación con datos de literatura y con datos de la simulación teórica.

Se identificaron además las absorciones más intensas del dímero cíclico del peróxido de hidrógeno, a $3470,7$ y $1293,3\text{ cm}^{-1}$, por comparación con los valores reportados en la literatura para esta especie aislada en matriz de Ar. En la experiencia A se detectó además una banda extremadamente débil a $1417,9\text{ cm}^{-1}$, en coincidencia con el valor de literatura.¹¹ En la experiencia B se forma ozono con el anealing ya que se observó una banda a 1040 cm^{-1} característica de este compuesto.

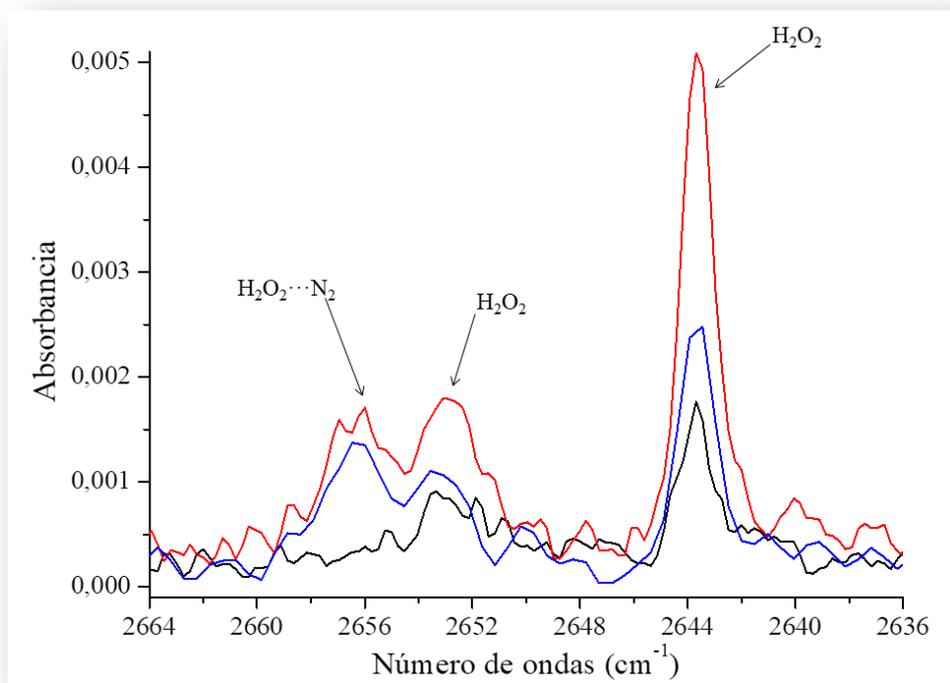


Figura 5.8 Espectros FTIR en condición de matriz medidos para las muestras de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ar}$ en la región entre 2664 y 2636 cm^{-1} . Espectro negro: experiencia A; espectro rojo: experiencia B y espectro azul: experiencia C.

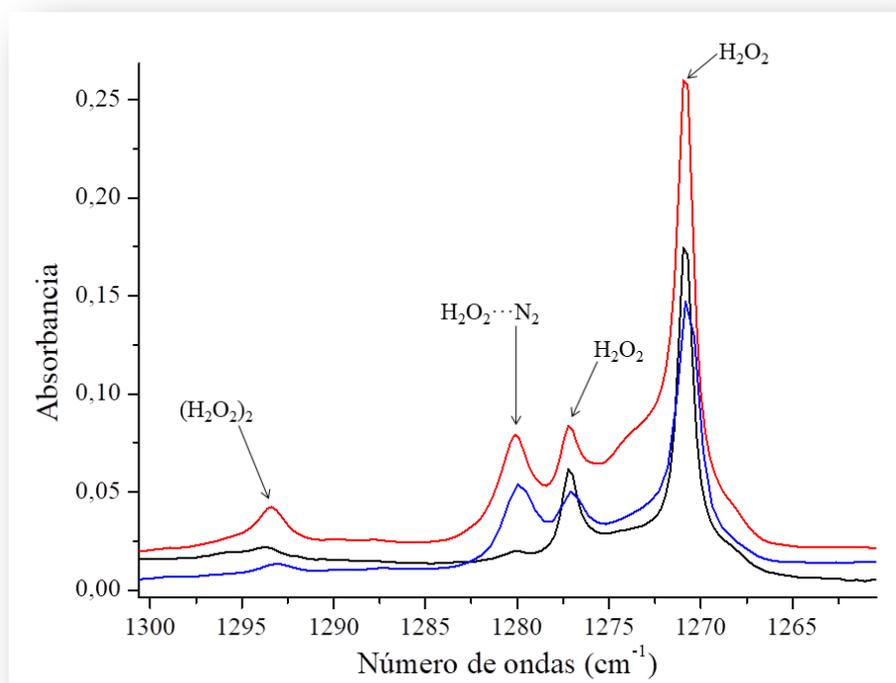


Figura 5.9 Espectros FTIR en condición de matriz medidos para las muestras de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ar}$ en la región entre 1300 y 1260 cm^{-1} . Espectro negro: experiencia A; espectro rojo: experiencia B y espectro azul: experiencia C.

Tabla 5.2 Números de ondas (en cm^{-1}) observados en las experiencias A, B y C y asignación tentativa.

$\nu(\text{cm}^{-1})$			Asignación	
Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p) ^a	Especie	Descripción
Este trabajo	Reportado			
3729,8	3733 ¹⁸ 3732,3 ¹⁹	3763,8	H ₂ O	ν_{as} (H–O–H)
3725,5	3726 ¹⁹	3742,2	(H ₂ O) ₂	ν_{as} (H–O–H)
3596,9	3597,0 ²⁰	3633,5	H ₂ O ₂	$\nu(\text{O–H})$ <i>en-fase</i>
3588,1	3587,8 ²⁰	3632,7	H ₂ O ₂	$\nu(\text{O–H})$ <i>fuera-de-fase</i>
3587,3	3587,2 ²⁰	3634,4	H ₂ O ₂ ···N ₂	$\nu(\text{O–H})$ <i>en-fase</i>
3582,0	3582,1 ²⁰	3622,5	H ₂ O ₂ ···N ₂	$\nu(\text{O–H})$ <i>fuera-de-fase</i>
3573,8	3574 ¹⁹	3563,2	(H ₂ O) ₂	ν_{s} (H–O–H)
3470,7	3471,3 ¹¹	3474,6	(H ₂ O ₂) ₂	$\nu(\text{O–H})$ <i>fuera-de-fase</i>
3460,0	3460,3 ¹²	3446,4	H ₂ O ₂ ···H ₂ O	$\nu(\text{O–H} \cdots \text{O})$
2656,4	2656,5 ²⁰	–	H ₂ O ₂ ···N ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i> + $\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
, } , }	, } ²⁰ , }	–	H ₂ O ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i> + $\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
1417,9	1417,9 ¹¹	1442,6	(H ₂ O ₂) ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i> + $\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
1295,4	1295,9 ¹²	1277,1	H ₂ O ₂ ···H ₂ O	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
1293,3	1293,5 ¹¹	1286,8	(H ₂ O ₂) ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
1280,0	1280,0 ²⁰	1257,7	H ₂ O ₂ ···N ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
, } , }	, } ²⁰ , }	1245,6	H ₂ O ₂	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹

5.6 Fotólisis de la matriz de H₂O₂ en Ar: formación del radical hidroxilo (OH)

En la Figura 5.10, Figura 5.11 y Figura 5.12 se presentan los espectros FTIR antes de irradiar y después de irradiar de las matrices de peróxido de hidrógeno en argón, identificadas previamente como A, B y C. Se utilizó una radiación UV–Vis de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio de banda ancha ($\lambda \leq \lambda \leq \text{nm}$) Spectra–Physics Hg–Xe. En la Figura 5.13 se muestra la ampliación de la experiencia B, donde puede observarse claramente la formación de dos nuevas bandas, a 3452,2 y 3428,8 cm⁻¹, que aumentan con el tiempo de irradiación existe una dispersión importante en la literatura en los números de ondas de las absorciones IR asignadas al radical OH.^{22, 23, 24, 25, 26} En la Tabla 5.3 se presentan algunos de los valores reportados para el radical OH aislado en matrices de gases inertes. Los valores observados en este trabajo coinciden con los publicados en dos de estas referencias citadas.^{23, 24}

En uno de los trabajos en los que observan las mismas bandas que en esta Tesis,²⁴ el radical OH se aísla en matriz de Ar mediante impacto electrónico sobre moléculas de agua. Los autores discuten tres posibles explicaciones para la existencia del doblete 3452/3428 cm⁻¹: la rotación del radical OH en matriz, la existencia de dos sitios de matriz, o que una de las bandas se origine en la interacción del radical OH con otra molécula en la matriz. La independencia de la relación de intensidades de estas absorciones con la temperatura permitió descartar la asignación de las mismas a componentes rotacionales. El comportamiento frente al recocido, o calentamiento de la matriz, en el que la banda a 3428 cm⁻¹ se transforma en la de 3452 cm⁻¹ fue utilizado para suponer que el origen del doblete se debe a dos sitios de matriz diferente, y descartar la asignación de la banda a menores números de ondas a un complejo del radical OH con otra especie.

En la Figura 5.14 se observa el gráfico de intensidad en función del tiempo de la irradiación para las bandas asignadas al radical OH. En este gráfico se observa una cinética



levemente diferente para las dos absorciones, que podría estar de acuerdo con dos sitios de matriz diferente, aunque debido a la baja intensidad de las bandas esta diferencia podría ser atribuida a un error en la medida. A partir de la dispersión observada en la literatura sobre el valor de la vibración del radical OH en matriz de Ar, con una marcada dependencia del método de generación de esta especie, surgió la idea de asignar las señales detectadas en esta Tesis a una especie dimérica, considerando que en las experiencias aquí descritas se producen dos radicales OH a partir de una molécula de peróxido de hidrógeno. Es por este motivo que se realizaron algunos cálculos computacionales, que se presentarán más adelante.

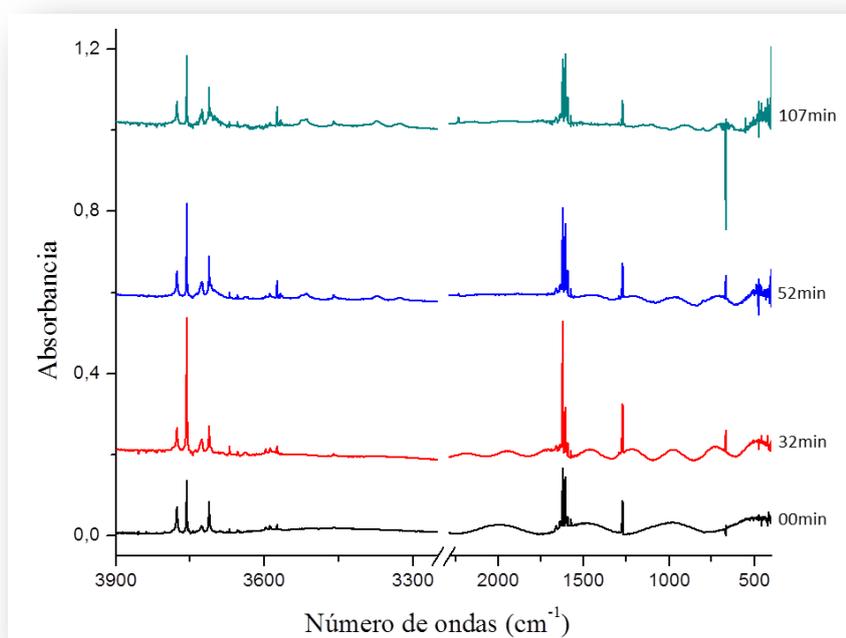


Figura 5.10 Espectros FTIR de una matriz de H₂O₂ en Ar (experiencia A); espectro negro antes de irradiar, espectro rojo después de irradiar 32 minutos, espectro azul después de irradiar 52 minutos y espectro verde después de irradiar 107 minutos.

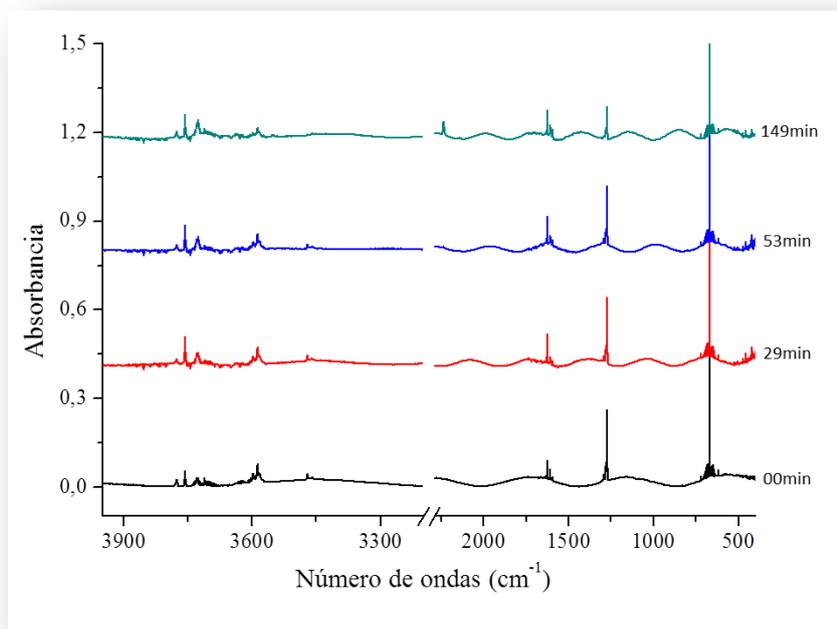


Figura 5.11 Espectros FTIR de una matriz de H₂O₂ en Ar (experiencia B); espectro negro antes de irradiar, espectro rojo después de irradiar 29 minutos, espectro azul después de irradiar 53 minutos y espectro verde después de irradiar 149 minutos.

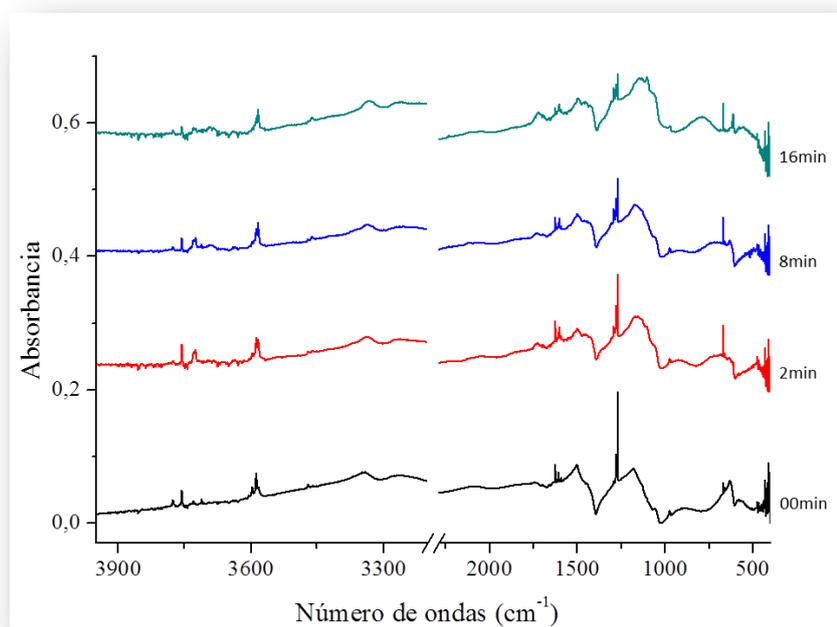


Figura 5.12 Espectros FTIR de una matriz de H₂O₂ en Ar (experiencia C); espectro negro antes de irradiar, espectro rojo después de irradiar 2 minutos, espectro azul después de irradiar 8 minutos y espectro verde después de irradiar 16 minutos.

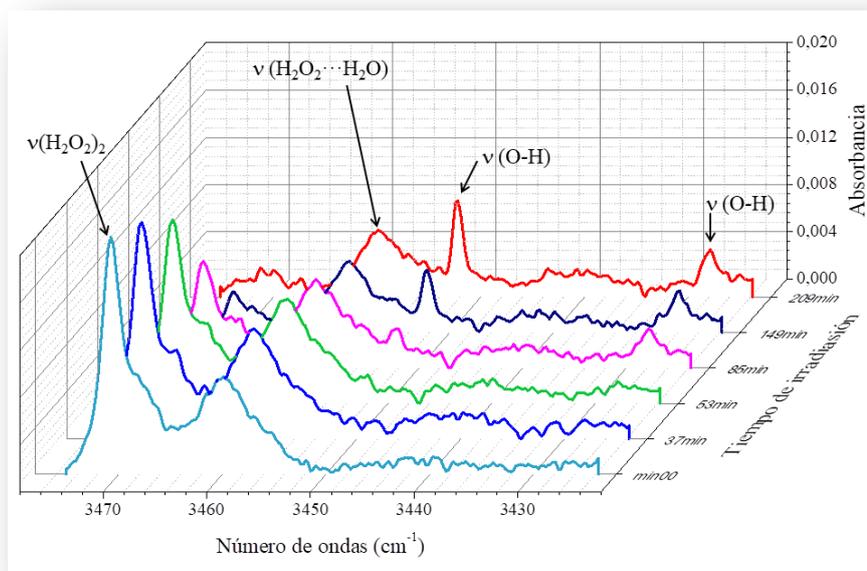


Figura 5.13 Espectros FTIR de una matriz de H_2O_2 en Ar (experiencia B). Espectro gris sin irradiar y espectros tomados a diferentes tiempos de fotólisis: violeta luego de 37 min., verde luego de 53 min., rosa luego de 85 min., rojo luego de 149 min. y negro luego de 209 min.

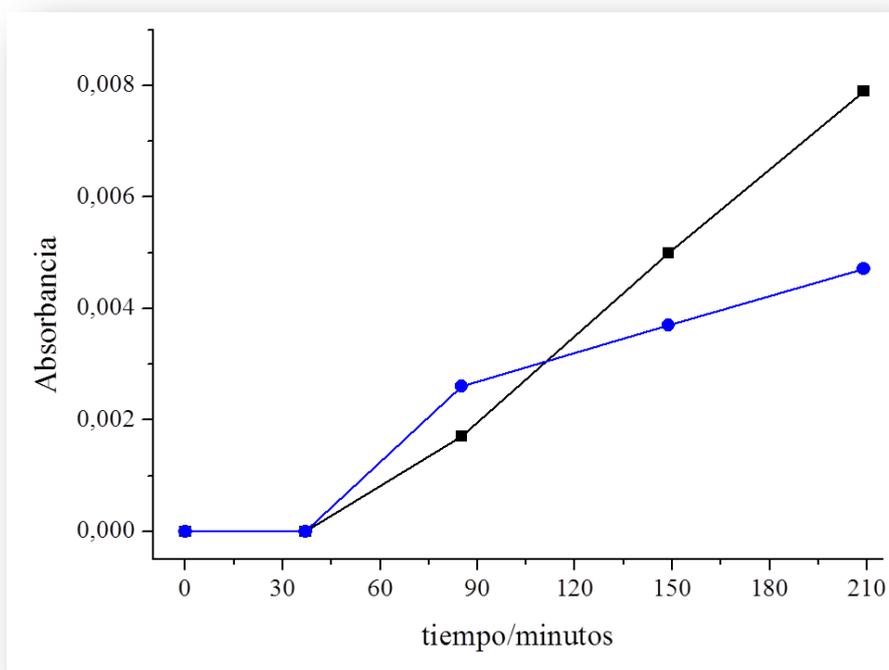


Figura 5.14 Gráficos de intensidad en función del tiempo de irradiación para las bandas asignadas al radical hidroxilo a $3428,0 \text{ cm}^{-1}$ (espectro azul) y a $3452,2 \text{ cm}^{-1}$ (espectro negro) en la matriz de H_2O_2 en Ar (experiencia B).

Tabla 5.3 Números de ondas (en cm^{-1}) asignadas al radical hidroxilo en la fotólisis en la matriz del H_2O_2 aislada en matriz de Ar (experiencia B) y comparación con datos de bibliografía.

Este trabajo	Reportado	Especie	Asignación
	3550,5 (Matriz de N_2) ²⁷		
	3554,1/3550,2 ²⁰		
	3554,1 ²⁸		
3452,2/3428,8	3548,2 ²⁵	OH	v(O-H)
	3549,6/3548,1 ²⁹		
	3452,3/3428,2 ²³		
	3452,7/3428,1 ²⁴		

5.7 Cálculos computacionales del H_2O_2 libre y complejada

Con el objeto de comparar los espectros experimentales con los teóricos se realizaron cálculos computacionales de los complejos moleculares del peróxido de hidrógeno detectados en este trabajo. Como punto de partida se calculó la molécula de H_2O_2 aislada, para posteriormente poder calcular los corrimientos en los espectros IR ocasionados por la complejación. La Figura 5.15 muestra el espectro IR calculado del peróxido de hidrógeno con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p), sobre la estructura optimizada con la misma aproximación (Figura 5.16).

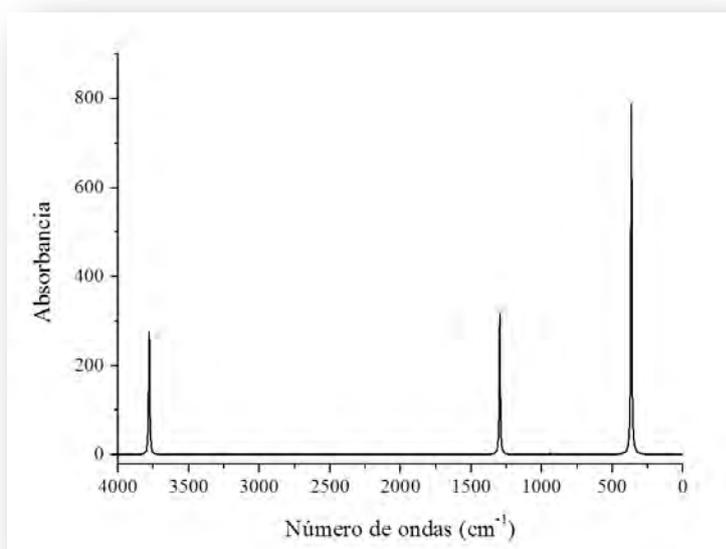


Figura 5.15 Espectro IR teórico del H_2O_2 calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G (d, p).

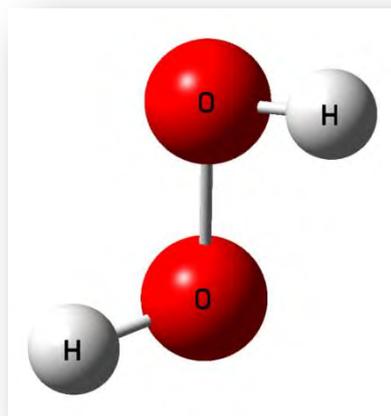


Figura 5.16 Estructura optimizada del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

En la Tabla 5.4 se comparan los valores de números de ondas del H_2O_2 en fase gaseosa observados en esta Tesis, con los de la referencia 30 y los calculados. Solo fue posible observar la banda fundamental a 1265 cm^{-1} , asignada a la deformación del (HOO) fuera de fase y una banda de combinación, debido a la presencia de agua en el espectro proveniente de la descomposición del peróxido de hidrógeno como consecuencia del calentamiento del cristal. En la Tabla 5.5 se presentan la comparación de las absorciones observadas en el espectro de matriz del monómero de peróxido de hidrógeno con los valores calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.4 Números de ondas (en cm^{-1}) del monómero del H_2O_2 en fase gaseosa y cálculos computacionales con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

$\nu(\text{cm}^{-1})$		B3LYP/6-311++G(d,p) ^a		Asignación
Este trabajo	Referencia 30	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I _{IR}	
		3633,5	13	$\nu(\text{O-H})$ <i>en-fase</i>
	3610	3632,7	68	$\nu(\text{O-H})$ <i>fuera-de-fase</i>
				$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i> + $\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
		1397,1	1.10^{-3}	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i>
		1245,6	92	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>

$\nu(\text{cm}^{-1})$		B3LYP/6-311++G(d,p)^a		Asignación
Este trabajo	Referencia 30	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	
		897,9	1	$\nu(\text{O-O})$
		350,0	228	$\tau(\text{HOOH})$

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹

Los parámetros geométricos calculados para la molécula de H₂O₂ corresponden a una distancia de enlace de 1,454 Å para el O–O; una distancia de enlace entre cada H–O de 0,967 Å; un ángulo diedro de 121,307° y ángulos de 60,654° para los grupos OOH. Estos valores están en muy buen acuerdo con los datos experimentales publicados en la referencia 31, son de 1,49 Å para la distancia O–O, un ángulo diedro de 112° y el ángulo OOH de 96°; y en la referencia 30, de 1,475 Å para la distancia O–O; 0,950 Å para la distancia del H–O, un ángulo diedro 119,8° y un ángulo OOH de 94,8°.

Tabla 5.5 Números de ondas (en cm⁻¹) e intensidades IR del monómero del H₂O₂ aislado en matriz de Ar y calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Matriz de Ar			B3LYP/6-311++G(d,p)^a		Asignación
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Ref. 20	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	
3596,9	14	3597,0	3633,5	14	$\nu(\text{O-H})$ <i>en-fase</i>
3588,1	21	3587,8	3632,6	74	$\nu(\text{O-H})$ <i>fuera-de-fase</i>
,	}	'	'	'	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i> + $\delta(\text{HOO})$
,					
,	}	'	1245,6	100	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
,					

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹

En la Figura 5.17 se presenta el espectro teórico del dímero del peróxido de hidrógeno (H₂O₂)₂ calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p), calculado sobre la estructura optimizada con la misma aproximación, que se muestra en la Figura 5.18. La Tabla

5.6 presenta un listado de las bandas asignadas al dímero del peróxido de hidrógeno, donde se comparan las absorciones experimentales con los datos teóricos.

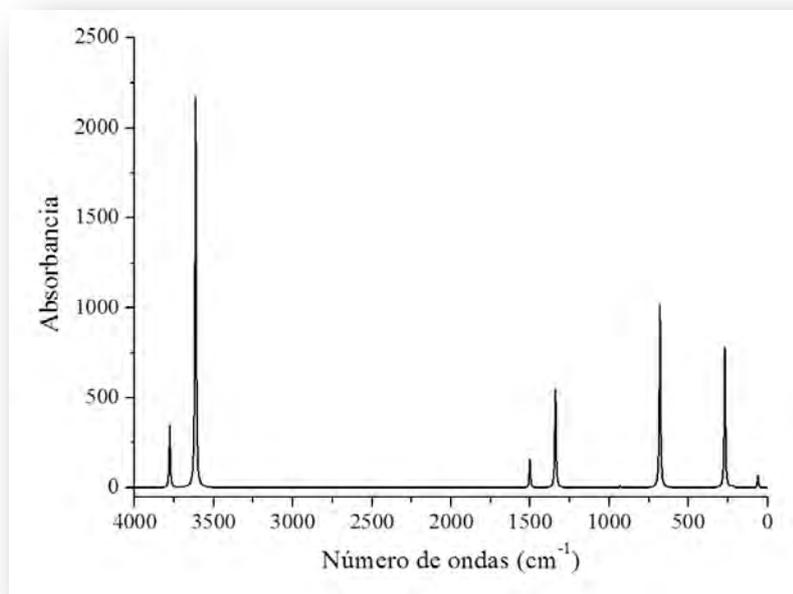


Figura 5.17 Espectro teórico del dímero del peróxido de hidrógeno, $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$, calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

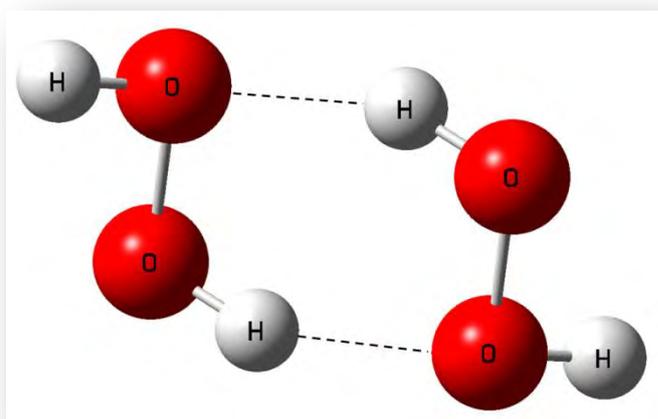


Figura 5.18 Estructura del dímero del peróxido de hidrógeno $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ optimizada con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.6 Números de ondas (en cm^{-1}) e intensidades IR relativas del dímero del H_2O_2 aislado en matriz de Ar y calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p) ^c			Asignación
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}^a	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Ref. 11	$\nu(\text{cm}^{-1})^b$	I_{IR}	
		3576,9	3630,8	15	$\nu(\text{O-H})$ <i>fuera-del-plano</i>
3470,7	100	3471,3	3474,6	100	$\nu(\text{O-H})$ <i>en-el-plano</i>
1417,9	2	1417,9	1442,6	7	$\delta(\text{HOO})$ <i>en-fase</i>
1293,3	50	1293,5	1286,8	25	$\delta(\text{HOO})$ <i>fuera-de-fase</i>
		866,6	894,3	<1	$\nu(\text{O-O})$
			651,9	46	

^a Las intensidades relativas corresponden a la experiencia B.

^b Solo se incluyen los modos normales que son activos en IR y que se encuentran dentro del rango experimental de medida.

^c Escalados por el factor 0.9613.²¹

La banda a $1280,0 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro del peróxido de hidrógeno aislado en matriz de Ar coincide con la asignada al complejo de van der Waals $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$ en la referencia 20. La intensidad de esta banda, con respecto a la del monómero del peróxido de hidrógeno, se incrementa a medida que aumenta la masa de cristal utilizada, como puede verse en la Figura 5.9, donde se muestran una ampliación del espectro en esta región espectral. La presencia de N_2 puede deberse a una impureza del Ar. Se han observado complejos de van der Waals con N_2 en nuestro grupo con anterioridad. Por ejemplo, en el estudio del dímero del CO_2 se asignó una de las bandas del espectro FTIR en matriz de Ar a un complejo $\text{CO}_2 \cdots \text{N}_2$.³² La prueba concluyente que corroboró esta asignación fue el crecimiento proporcional de esta banda a medida que se agregaba al sistema nitrógeno molecular en forma controlada. También fue posible en la matriz de H_2O_2 identificar los estiramientos correspondientes a los grupos O-H del H_2O_2 para el complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$, a $3587,3$ y $3582,0 \text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.7), y la banda de combinación (ver Figura 5.8). La Tabla 5.7 presenta las absorciones experimentales y calculadas correspondientes al complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$ aislado en matriz de Ar. En la Figura 5.19 puede observarse el espectro teórico del complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$, y en la Figura 5.20 la estructura optimizada del complejo.



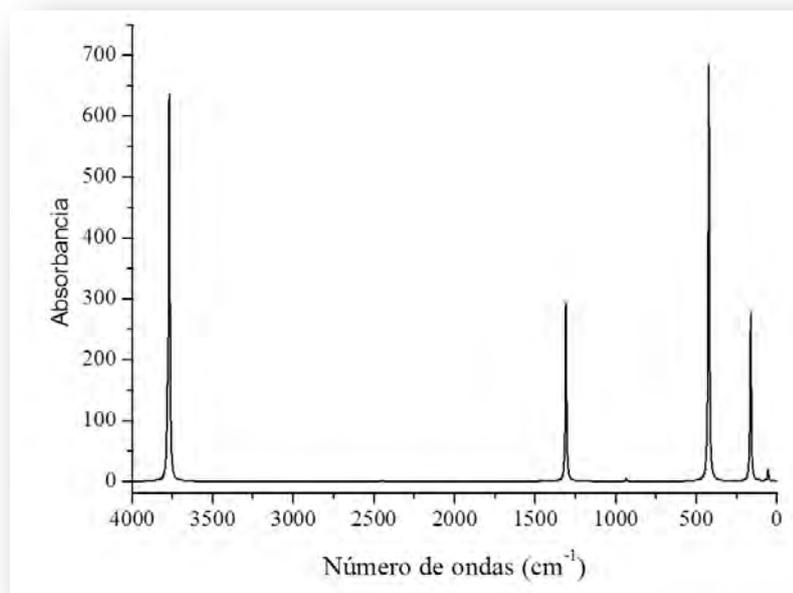


Figura 5.19 Espectro teórico del complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$ calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

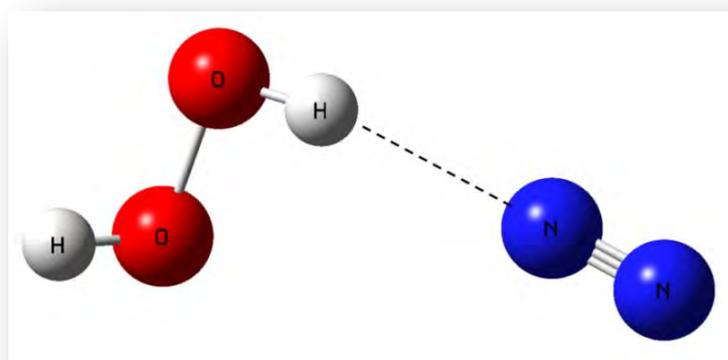


Figura 5.20 Estructura del complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$ optimizada con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.7 Números de ondas (en cm^{-1}) e intensidades IR relativas del complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$ aislado en matriz de Ar y calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p) ^a		Asignación	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Ref. 20	$\nu(\text{cm}^{-1})$		I_{IR}
3587,3	54	3587,2	3634,4	15	$\nu(\text{O-H})_{\text{en-fase}}$
3582,0	83	3582,1	3622,5	100	$\nu(\text{O-H})_{\text{fuera-de-fase}}$
2656,4	2	2656,5			$\delta(\text{HOO})_{\text{en-fase}} + \delta(\text{HOO})_{\text{fuera-de-fase}}$
1280,0	100	1280,0	1257,8	46	$\delta(\text{HOO})_{\text{fuera-de-fase}}$

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹



En la Figura 5.21 se presenta el espectro teórico del complejo $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p), mientras que en la Figura 5.22 se observa la estructura del complejo $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ optimizada con la misma aproximación. Este complejo fue detectado en la matriz de peróxido de hidrógeno mediante las absorciones a $3460,0\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.7) y $1295,4\text{ cm}^{-1}$, que coinciden con los valores reportados para el aducto $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$.¹² Los valores de las absorciones asignadas a este complejo, junto con los números de ondas calculados y la asignación tentativa, se presentan en la Tabla 5.8.

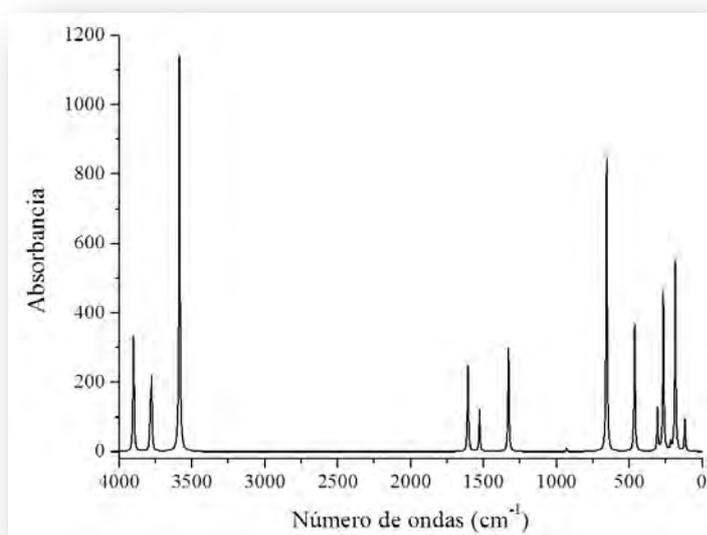


Figura 5.21 Espectro teórico del complejo $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ calculado con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

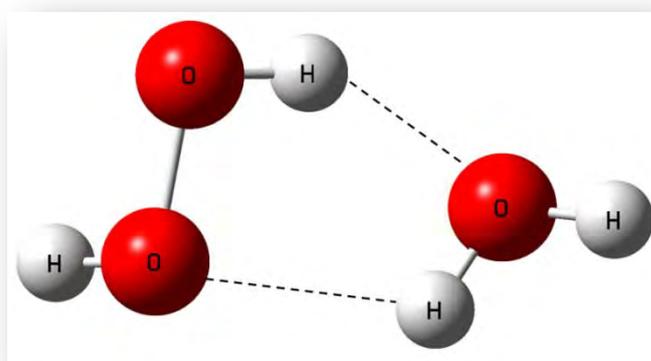


Figura 5.22 Estructura del complejo $\text{H}_2\text{O}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ optimizada con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.8 Números de ondas (en cm^{-1}) e intensidades IR relativas del complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ aislado en matriz de Ar y calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Matriz de Ar			B3LYP/6-311++G(d,p) ^a		Asignación
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Ref. 12	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{IR}	
		3701	3749,5	98	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
3590,5	–	3590	3637,2	37	$\nu(\text{O-H})_{(\text{no ligado})} (\text{H}_2\text{O}_2)$
		3522	3630,6	54	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3460,9	83	3460,3	3446,3	330	$\nu(\text{O-H})_{(\text{ligado})} (\text{H}_2\text{O}_2)$
1593,1	100	1593,5	1543,4	73	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
			1467,8	35	$\delta(\text{HOO})_{\text{en-fase}}$
1295,4	2	1295,9	1277,1	87	$\delta(\text{HOO})_{\text{fuera-de-fase}}$
		896,8	893,5	3	$\nu(\text{O-O})$

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹

5.8 Cálculos computacionales del radical OH

En la referencia 33 los autores discuten una discrepancia existente en la literatura sobre el número de ondas del radical OH aislado en matriz de Ar, mencionando una diferencia de hasta 100 cm^{-1} , dependiendo de los autores y del método de generación. A partir de estas diferencias surgió la idea de asignar las señales observadas en el espectro a especies diméricas, cuando el radical OH se genera en matriz a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno. Para predecir la existencia, estabilidad y espectros IR de posibles dímeros de este radical, de manera de poder interpretar los resultados experimentales, se realizaron cálculos teóricos.

Inicialmente se calculó el radical OH con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p), para poder posteriormente comparar los corrimientos en los números de ondas de los dímeros con respecto al radical aislado. En la Figura 5.23 se muestra la estructura optimizada y en la Tabla 5.9 se presentan la distancia interatómica, la frecuencia vibracional y los valores de energía y energía libre calculados.

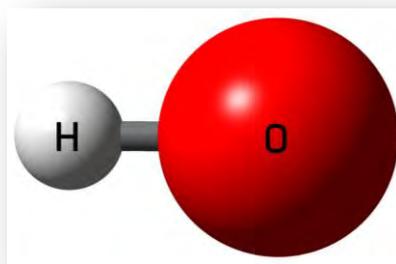


Figura 5.23 Modelo molecular del radical OH calculado con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.9 Parámetros obtenidos para el radical OH calculado con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p)

d O–H (Å)	0,9759
ν O–H (cm⁻¹)^a	3565,9
E (hartree)	-75,76241234
G° (Hartree)	-75,77089000

^a Escalados por el factor 0.9613.²¹

Para calcular el dímero se partió de diferentes geometrías iniciales, realizando en primer lugar un barrido de la distancia entre las dos subunidades. Para mantener las dos subunidades como radicales los cálculos se realizaron para estados triplete.

El primer scan se realizó a partir de la estructura plana angular de la Figura 5.24, variando la distancia d 2O–3H desde 1 a 4 Å, en intervalos de 0,1 Å. El resto de los parámetros se mantuvieron fijos. El resultado se muestra en la Figura 5.24. El mínimo de la curva corresponde a una distancia 2O–3H de 1,9 Å. Utilizando la estructura correspondiente al mínimo de la curva de la Figura 5.25 se realizó la optimización, cálculo de frecuencias y cálculo de interacción orbital según el modelo NBO (ver Figura 5.26). Esta especie pertenece al grupo puntual de simetría C_s, y lo llamaremos por lo tanto dímero–OH–C_s.

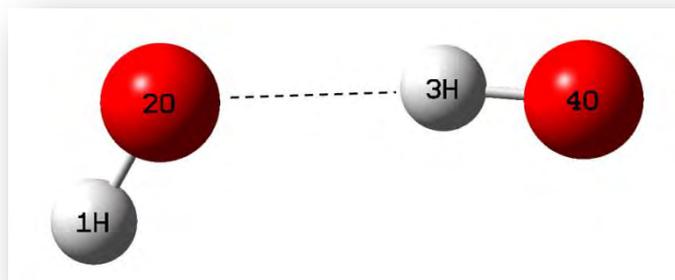


Figura 5.24 Entrada del barrido de la distancia entre el átomo de oxígeno de una de las unidades OH y el átomo de hidrógeno de la otra unidad para un dímero del radical OH con estructura angular.

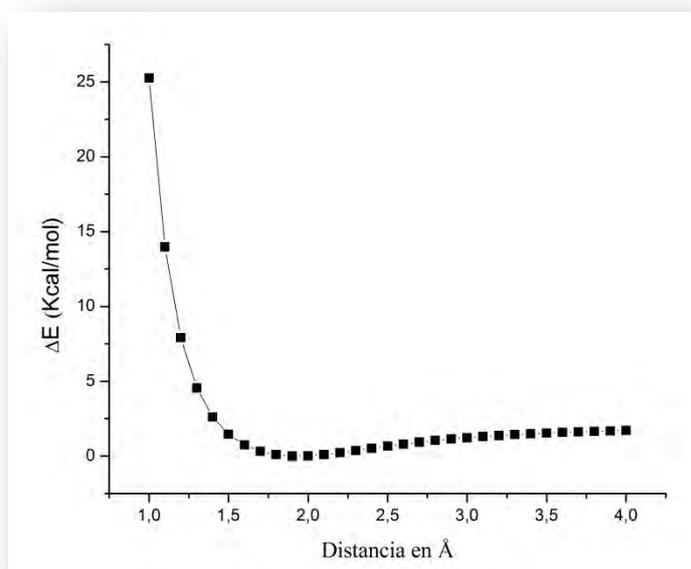


Figura 5.25 Variación de la energía del dímero del radical OH de la Figura 5.24 con la distancia 2O–3H desde 1 a 4 Å en intervalos de 0,1 Å, calculado con la aproximación UB3LYP/6–311++G(d,p).

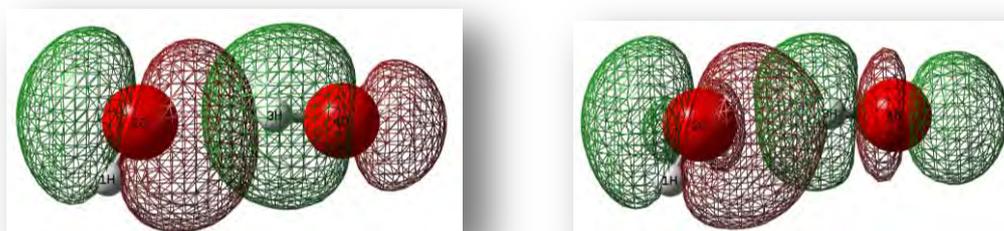


Figura 5.26 Principales interacciones orbitales calculadas con la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p) para el dímero–C_s del radical OH. Izquierda: $\sigma(4O-3H) \rightarrow lp^*(2O)$. Derecha: $lp(2O) \rightarrow \sigma^*(4O-3H)$.

Se realizó un segundo barrido a partir de la estructura lineal de la Figura 5.27, variando la distancia d 2O–3H desde 1 a 4 Å, en intervalos de 0,1 Å. El resto de los parámetros se mantuvieron fijos. El resultado se muestra en la Figura 5.28. El mínimo de la curva corresponde a una distancia 2O–3H de 1,4 Å.

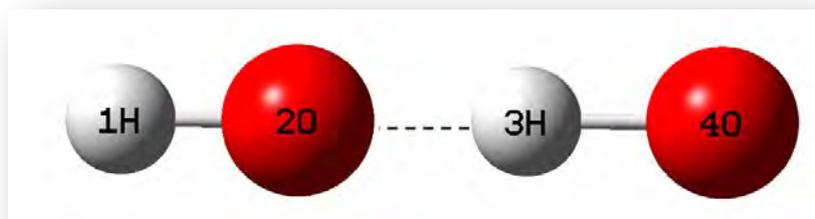


Figura 5.27 Entrada del barrido de la distancia entre el átomo de oxígeno de una de las unidades OH y el átomo de hidrógeno de la otra unidad para un dímero lineal del radical OH.

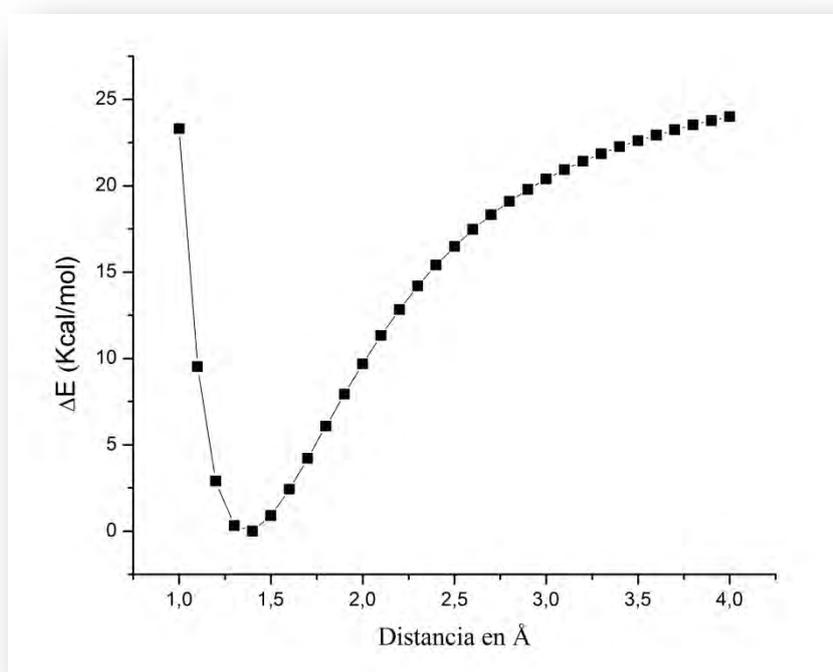


Figura 5.28 Variación de la energía del dímero del radical OH de la Figura 5.27 con la distancia 2O–3H desde 1 a 4 Å en intervalos de 0,1 Å, calculado con la aproximación UB3LYP/6–311++G(d,p).

La estructura correspondiente al mínimo de la curva de la Figura 5.28 se optimizó, obteniéndose como resultado un complejo con dos frecuencias imaginarias. Las dos frecuencias imaginarias corresponden a vibraciones que transforman la geometría lineal en la estructura encontrada como mínimo de energía.

Se encontraron otras dos estructuras, que corresponden a mínimos con la totalidad de las frecuencias vibracionales positivas. Uno de ellos perteneciente al grupo puntual C_2 (Figura 5.29) y el otro con simetría C_{2v} (Figura 5.30). En la Tabla 5.10 se presentan los parámetros geométricos de los dímeros del radical OH calculados. Como puede verse claramente en la tabla, en el dímero–OH– C_s las dos subunidades no son equivalentes. La distancia O–H de la unidad que interacciona a través del átomo de hidrógeno se incrementa en 0,0048 Å, como es esperable ya que participa en un enlace tipo puente de hidrógeno. Por otro lado, la distancia O–H de la unidad que interacciona a través del átomo de oxígeno presenta una variación mucho menor, con un incremento de solo 0,0006 Å. En este caso la interacción se produce a través de pares de electrones libres del átomo de oxígeno, por lo que el enlace O–H no se ve prácticamente afectado. En las otras dos estructuras, dímero–OH– C_2 y dímero–OH– C_{2v} , las distancias O–H prácticamente no se ven alteradas, ya que la interacción se produce a través de los átomo de oxígeno de cada una de las subunidades.

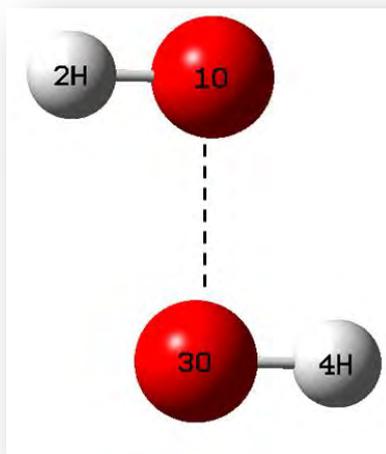


Figura 5.29 Estructura del dímero-OH-C₂ optimizada con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p).

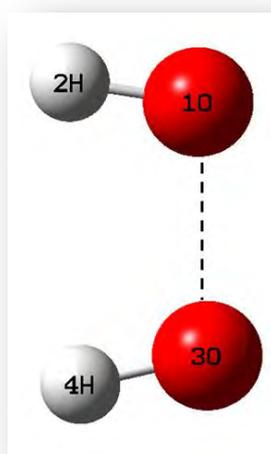


Figura 5.30 Estructura del dímero-OH-C_{2v} optimizada con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.10 Parámetros geométricos de los dímeros del radical OH calculados con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p) (distancias en Å, ángulos en grados).

Parámetro	dímero-OH-C _s	dímero-OH-C ₂	dímero-OH-C _{2v}
d 2O-1H	0,9765	0.9724	0.9753
Δ d 2O-1H ^a	0,0006	0,00014	0,00048
d 4O-3H	0,9807	0.9724	0.9753
Δ d 4O-3H ^a	0,0048	0,00014	0,00048

Parámetro	dímero-OH-C _s	dímero-OH-C ₂	dímero-OH-C _{2v}
d interacción	1,9836 ^b	1.9292 ^c	1.9218 ^c
α 1H-2O···3H	122,8	-	-
α 2O···3H-4O	172,2	-	-
α 2H-1O···3O	-	87,4	100,8
α 1O···3O-4H	-	87,4	100,8
τ 1H-2O···3H-4O	0,0	-	-
τ 1H-2O···3O-4H	-	-179,9	0,0

^a Δ d O-H = d O-H_{dímero} - d O-H_{monómero}

^b d O···H

^c d O···O

La Tabla 5.11 presenta los números de ondas (en cm⁻¹) e intensidades IR (en Km.mol⁻¹) de los dímeros del radical OH y los corrimientos de los modos de estiramiento O-H con respecto al valor del monómero, calculados con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p). Como es de esperar, el dímero que presenta el mayor corrimiento de uno de estos modos, hacia menores números de ondas, es el dímero-OH-C_s, ya que uno de los átomos de H participa en una interacción puente de hidrógeno, debilitando por lo tanto uno de los enlaces O-H. En las otras dos estructuras diméricas los corrimientos de los modos ν O-H puede explicarse debido al acoplamiento de las vibraciones de los dos grupos O-H, en estiramientos simétrico y antisimétrico.

Tabla 5.11 Números de ondas (en cm⁻¹) e intensidades IR (en Km.mol⁻¹) de los dímeros del radical OH calculados con la aproximación UB3LYP/6-311++G(d,p)

dímero-OH-C _s			dímero-OH-C ₂			dímero-OH-C _{2v}			Asignación
ν ^b	I _{IR}	Δν ^a	ν ^b	I _{IR}	Δν ^a	ν ^b	I _{IR}	Δν ^a	
3564,0	35	-2,0	3615,8	0,0	+49,9	3572,4	17	+6,5	ν O-H
3476,6	138	-92,9	3597,5	240	+31,6	3552,6	134	-13,3	ν O-H
395,7	210		723,5	0,0		642,9	1		δ O-H
179,3	82		589,2	78		510,5	194		δ O-H
142,7	15		523,0	0,0		516,1	<1		ν (O···O)
128,6	217		592,8	241		373,3	0,0		τ O-H

^a Δν = ν_{dímero} - ν_{monómero}, ν_{monómero} = 3565,9 cm⁻¹, I_{IR} = 13 Km.mol⁻¹.

^b Escalados por el factor 0.9613.²¹

En la Tabla 5.12 se tabulan las diferencias de energía entre cada uno de los dímeros y los monómeros. Como puede apreciarse en la tabla, las tres especies diméricas consideradas resultaron más estables que los radicales OH no interactuantes. En la tabla también se incluyen las energías de estabilización orbital y los orbitales intervinientes en la transferencia de carga. Cabe mencionar que en los dímeros C_2 y C_{2v} cada unidad puede actuar en forma simultánea como donador y como aceptor, lo que duplica la energía de estabilización de cada una de las interacciones individuales.

Tabla 5.12 Diferencias de energías $\Delta E^{s/corr}$ entre el complejo y los monómeros y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los dímeros del radical OH obtenidos mediante el método B3LYP y la base $++G(d,p)$.

Complejos Moleculares	$\Delta E^{s/corr}$ (Kcal/mol)	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
dímero-OH- C_s	- ,	-3,36 lpO ₂ → $\sigma^*(H_3 - O_4)$
dímero-OH- C_2	- ,	-1,06 lpO ₃ → $\sigma^*(O_1 - H_2)$ -1,06 lpO ₁ → $\sigma^*(O_3 - H_4)$
dímero-OH- C_{2v}	-2,36	-1,35 lpO ₁ → $\sigma^*(O_3 - H_4)$ -1,35 lpO ₃ → $\sigma^*(O_1 - H_2)$

A partir de los cálculos presentados en esta sección es posible concluir que las discrepancias reportadas en la literatura entre los valores de los números de ondas del radical OH podrían atribuirse a la formación de especies diméricas. Como puede verse en la Tabla 5.11, el modelo empleado predice para el complejo angular, (dímero-OH- C_s) un corrimiento del estiramiento O-H del hidrógeno interactuante hacia menores números de ondas de aproximadamente 93 cm^{-1} con respecto al radical aislado. Este valor es del mismo orden que la diferencia experimental observada en este trabajo y en el de otros autores (REF 23, 24) con respecto al valor reportado para el radical OH libre (ver Tabla 5.3).

5.9 Conclusiones

Fue posible la obtención de peróxido de hidrógeno en fase gaseosa, por calentamiento de un aducto 1:1 ($\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$):(H_2O_2) cristalino sintetizado en este trabajo. Las condiciones experimentales óptimas, que maximizaran la presión de vapor de H_2O_2 en equilibrio con el cristal sin que se obtengan los productos de descomposición de la urea, se encontraron midiendo espectros FTIR del vapor en equilibrio con el aducto en función de la temperatura de calentamiento, en condiciones de vacío. Para ello se utilizó la absorción más intensa del H_2O_2 , centrada en $1265,3 \text{ cm}^{-1}$ (rama Q), correspondiente a la deformación (HOO) fuera de fase (ver Figura 5.5). A partir de estos estudios se decidió generar el peróxido de hidrógeno calentando el cristal a aproximadamente $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se midieron los espectros FTIR para las matrices de H_2O_2 :Ar, partiendo de diferentes masas del sólido del aducto y calentando el cristal a temperaturas cercanas a la optimizada. Los espectros IR de las matrices formadas pudieron ser explicados por la presencia de peróxido de hidrógeno aislado, así como también proporciones variables de $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{N}_2$, $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ y $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$. También se observan señales atribuibles a H_2O y CO_2 aislados y no perturbados por otros componentes de la matriz.

Las matrices H_2O_2 :Ar fueron irradiadas con luz UV-Visible de amplio espectro, y se tomaron espectros antes y después de diferentes tiempos de irradiación. Se observó la aparición de dos bandas de absorción en los espectros FTIR de las matrices irradiadas, con números de ondas a $3452,2$ y $3428,8 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores coinciden con los asignados en las referencias 23 y 24 al radical OH, pero difieren en alrededor de 100 cm^{-1} con los reportados por otros autores en la bibliografía para esta especie aislada en matrices de Ar. Se proponen en la literatura tres posibles explicaciones a esta diferencia. En este trabajo se propone, tentativamente, la posibilidad de que esta diferencia se deba a la formación de especies diméricas. Por tal motivo se exploró la estabilidad y los espectros IR mediante cálculos



computacionales. Se encontraron tres formas estables, que denominamos dímeros C_s , C_2 y C_{2v} , respectivamente, de acuerdo al grupo puntual de simetría al cual pertenecen. Comparando los corrimientos en los espectros IR teóricos de los dímeros con respecto al monómero se concluye que las diferencias observadas experimentalmente podrían ser atribuidas a especies diméricas.

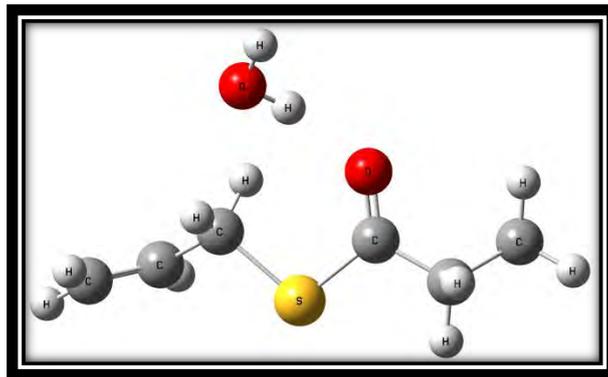
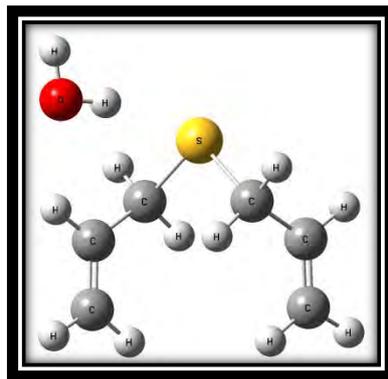
Referencias

- ¹ Ondrey, G.; van Veen, N. y Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* () – .
- ² Comes, F. J.; Gericke, K. H.; Grunewald, A. U.; y Klee, S. *Ber. Bunsen–Ges. Phys. Chem.* () – .
- ³ Forster, P. y Ramaswamy, V. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. 2 (1999) 129–234.
- ⁴ Finlayson–Pitts, B. J. y Pitts, J. N., Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA. (2000).
- ⁵ Pehkonen, S.; Marushkevich, K.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Grigorenko, B. L. y Nemukhin, A. V. *J. Phys. Chem. A*, 111 (20) – .
- ⁶ Carlson, R. W.; Anderson, M. S.; Johnson, R. E.; Smythe, W. D.; Hendrix, A. R.; Barth, C. A.; Soöderblom, L. A.; Hansen, G. B.; McCord, T. B.; Dalton, J. B.; Clark, R. N.; Shirley, J. H.; Ocampo, A. C. y Matson, D. L. *Science*. 283 (199) – .
- ⁷ *Molecular Complexes in Earth’s, Planetary, Cometary and Inter–stellar Atmospheres*; Vigasin, A. A., Slanina, Z., Eds.; World Scientific: Singapore. (1998).
- ⁸ Salby, M. L.; *International Geophysics Series*, Vol. 61; Academic Press: San Diego, CA. (1996).
- ⁹ Svishchev, I. M. y Boyd, R. J. *J. Phys. Chem. A*, () – .
- ¹⁰ Tso, T.–L. y Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* () – .
- ¹¹ Engdahl, A.; Nelander, B. y Karlström, G.; *J. Phys. Chem. A* 105, (2001) – .
- ¹² Engdahl, A.; y Nelander, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* () – .
- ¹³ Pettersson, M.; Tuominen, S.; y Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A*, () – .
- ¹⁴ Goebel, J.; Ault, B. S. y Del Bene J. E. *J. Phys. Chem. A*, () – .
- ¹⁵ Kuo, Y.–P.; Wann, G.–H. y Lee, Y. P. *J. Chem. Phys.* () – .
- ¹⁶ S. Tanatar, *J. Russ. Phys.–chem. Soc.*, 40L (1906) 376.
- ¹⁷ Lu, C.–S.; Hughes E. W. y Giguère. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* () – .

- ¹⁸ Bentwood, R. M.; Barnes, A. J. y Orville–Thomas, W. J. *J. Mol. Spectrosc.* 84 (1980) 391–404.
- ¹⁹ Tso, T.–L.; Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* () – .
- ²⁰ Pehkonen, S.; *Spectroscopy and photochemistry of hydrogen peroxide and its complexes in solid rare gases*, Academic Dissertation, Helsinki. (2008).
- ²¹ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
- ²² Tinti, D. S. *J. Chem. Phys.* () – .
- ²³ Aquista N.; Schoen, L. J.; Lide, D.R., Jr. *J. Chem. Phys.* () – .
- ²⁴ Suzer, S. y Andrews, L. J. *J. Chem. Phys.* () – .
- ²⁵ Cheng, B.–M.; Lee, Y.–P. y Ogilvie, J. F. *J. Chem. Phys. Lett.* () – .
- ²⁶ Goodman, J. y Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* () – .
- ²⁷ Krupa, J. y Wierzejewska, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 330 (2016) 134–139.
- ²⁸ Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Tuominen, S. y Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) – .
- ²⁹ Langford, V. S.; McKinley, A. J. y Quickenden, T. I. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12859–12863.
- ³⁰ Osias, B. y Paul, A. G. *Can. J. Chem.* () – .
- ³¹ Abraham, S. C.; Collin, R. L. y Lipscomb, W. N. *Acta Cryst.* () – .
- ³² Gómez Castaño, J. A.; Fantoni, A.; Romano, R. M. *Journal of Molecular Structure.* 881 (2008) 68–75.
- ³³ Engdahl, A.; Karlström, G.; y Nelander, B. *Journal of Chemical Physics.* 118, 17 (2003) – .

CAPÍTULO 6

Complejos DAS···H₂O y SATP···H₂O



“Los bosques preceden a las
civilizaciones. Los desiertos la siguen”
Chteaubriand

6.1 Introducción

El agua circula constantemente por la atmósfera: se evapora de la superficie de la Tierra y se eleva en corrientes cálidas hacia la atmósfera, se condensa en nubes, es arrastrada por el viento y luego vuelve a caer a la Tierra en forma de lluvia o nieve. A través de este ciclo el calor y la energía se transfieren desde la superficie de la Tierra a la atmósfera y se transportan de un lugar a otro en nuestro planeta. El porcentaje de vapor de agua en la atmósfera es variable, dependiendo de la altitud y temperatura de la atmósfera, así como también de diferentes factores de la superficie terrestre como temperatura, luz solar, vientos, si corresponde a una zona terrestre u oceánica, entre otros.^{1,2} Existen mapas que muestran el contenido de vapor de agua promedio en la atmósfera para un mes determinado en base a datos recolectados por el sensor Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) presente en el satélite Aqua de la NASA.³

El vapor de agua es también el gas de efecto invernadero más importante en la atmósfera. El calor irradiado desde la superficie de la Tierra es absorbido por las moléculas de vapor de agua en la atmósfera inferior. Las moléculas de vapor de agua, a su vez, irradian calor en todas las direcciones. Parte del calor vuelve a la superficie de la Tierra. Por lo tanto, el vapor de agua es una segunda fuente de calor (además de la luz solar) en la superficie de la Tierra.⁴

Existen en la literatura diferentes ejemplos de complejos moleculares o de van der Waals entre moléculas de agua y otras especies y sus posibles implicancias atmosféricas. Por ejemplo se ha demostrado que las moléculas de agua pueden formar complejos moleculares de van der Waals con moléculas de O₂ y N₂.^{5,6,7,8,9} Los espectros infrarrojos de estos complejos presentan modos vibracionales de baja frecuencia inducidos por la interacción, mientras que sus fracciones atmosféricas estimadas

parecen ser más grande que para muchas especies reconocidas como responsables del efecto invernadero. De acuerdo a las conclusiones del trabajo de Svishchev y Boyd, los complejos H₂O:O₂ y H₂O:N₂ pueden absorber más radiación de la superficie de la tierra que las moléculas individuales y, por lo tanto, contribuir al efecto invernadero.⁸

La interacción entre las moléculas de agua y de dióxido de carbono es un tema de gran importancia en los estudios atmosféricos y el sistema H₂O:CO₂ fue también ampliamente estudiado empleando tanto métodos experimentales como teóricos.^{10,11,12,13,14} En estos trabajos se postulan tres estructuras diferentes. En una de ella interaccionan el átomo de oxígeno del agua con el átomo de carbono del dióxido de carbono, con el grupo H₂O···C en un plano. La segunda estructura coincide con la primera en cuanto a los átomos que interactúan, aunque con los átomos de hidrógeno fuera del plano. En una tercera estructura la interacción entre las dos moléculas se produce a través de un puente de hidrógeno en el que participa uno de los átomos de hidrógeno del agua y un átomo de oxígeno del CO₂.¹⁵

Los complejos moleculares de especies azufradas con agua pueden catalizar reacciones químicas, como fue reportado para sistemas H₂O:SO₃ y H₂O:CS₂.^{16,17} Varios estudios experimentales y teóricos han demostrado la existencia y la importancia de complejos entre H₂O y H₂S.^{18,19} También se han encontrado estudios exhaustivos de complejos de agua con otras especies de azufre, importantes desde el punto de vista ambiental, como el sistema H₂O:SO₂.^{20,21}

Por lo expuesto anteriormente, resulta de fundamental importancia estudiar los posibles complejos moleculares entre un compuesto orgánico volátil (COV) y moléculas de agua. Además, como se mencionó en la introducción o en el capítulo 1, uno de los objetivos de este trabajo de Tesis fue el estudio de la reacción fotoquímica en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas de COVs

conteniendo átomos de azufre, en particular DAS y SATP, con radical hidroxilo. La producción de radical hidroxilo fue realizada a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno, codepositado en la matriz junto con el compuesto orgánico. Debido a la inestabilidad térmica del peróxido de hidrógeno en fase gaseosa, y considerando que su obtención se realiza a aproximadamente 70 °C, cantidades variables de agua fueron codepositadas junto con el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, en lugar de mezclas conteniendo solo COV y H₂O₂ en Ar se depositaron tres componentes, COV, H₂O₂ y H₂O en matriz de Ar. Para simplificar el análisis e interpretación de los espectros vibracionales de estas mezclas complejas, se realizaron estudios de matrices formadas por mezclas de COV y H₂O, para poder posteriormente descontar de los espectros conteniendo los tres componentes aquellas señales atribuibles a productos generados por la interacción y/o reacción entre el COV y el agua. Cabe mencionar que no existen en la literatura estudios sobre estos complejos moleculares. También se realizaron experiencias reemplazando H₂O por D₂O, aprovechando la gran ayuda en la asignación vibracional que resulta del intercambio de un átomo de hidrógeno por uno de deuterio.²²

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares 1:1 formados entre el agua y los compuestos orgánicos volátiles (VOC), sulfuro de dialilo (DAS) y S-tiopropionato de alilo (SATP). Los estudios se realizaron empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Además los sistemas fueron estudiados por métodos ab initio (MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Los espectros vibracionales calculados resultaron fundamentales para la realización de las asignaciones en los espectros experimentales.

6.2 Aislamiento de H₂O y D₂O en matriz de Ar

Para poder identificar las absorciones de H₂O y D₂O en los espectros IR de los sistemas COV: H₂O y COV:D₂O, se realizaron en primer lugar las matrices de estas dos especies y se compararon los espectros FTIR obtenidos con los de bibliografía.

El H₂O es una molécula triatómica de geometría angular, y presenta por lo tanto $3N-6 = 3$ modos normales de vibración, que corresponden al estiramiento antisimétrico, ν_{as} H–O–H, el estiramiento simétrico, ν_s H–O–H, y la deformación, δ H–O–H. La molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v}, con los 3 modos normales activos en IR. En fase gaseosa el espectro IR del agua presenta estructura de vibrorrotación, con las bandas de vibración puras centradas en 3755,79 (ν_{as}), 3656,65 (ν_s) y 1594,59 cm⁻¹ (δ).²³¹⁰

Como se mencionó en el capítulo 2, los espectros IR de especies moleculares aisladas en matrices de gases inertes se caracterizan por absorciones muy agudas, debido a que la rotación molecular se encuentra impedida en esas condiciones. La molécula de agua es una de las pocas excepciones a esta regla, conjuntamente con, la molécula de HCl.²⁴ Como consecuencia de ello los espectros IR de estas especies presentan componentes de vibrorrotación. Adicionalmente, el agua es capaz de formar especies complejas como dímeros, trímeros y clústers con un mayor número de moléculas de agua. La contribución de estas especies al espectro dependerá de diferentes factores como la proporción H₂O:Ar, el método de depósito, entre otras condiciones experimentales. Por lo tanto, y a pesar de ser el agua una molécula muy simple, su espectro IR en matriz de Ar presenta un gran número de absorciones, que dependen en parte de las condiciones de medida, y que no pueden ser asignadas de manera directa. Es más, existen diferencias en la bibliografía sobre la asignación de

algunas de las bandas. Es por este motivo que a continuación se discutirán en detalle los espectros de la molécula de agua aislada en matriz de Ar.

En primer lugar se realizó una experiencia de matrices cargando en un balón de 1 L 500 mbar Ar. No se realizó, como se hizo habitualmente en esta Tesis, el secado del gas de matriz durante la carga, haciéndolo pasar por una trampa conteniendo zeolitas que retienen las trazas de humedad del gas del cilindro. Por lo tanto, se cargó en el balón Ar y trazas de H_2O , en una concentración desconocida, pero lo suficientemente baja como para suponer que el agua se encontrara en la matriz fundamentalmente en forma de monómero. En la Figura 6.1 se presenta el espectro IR de una matriz de Ar conteniendo trazas de agua, mientras que en las Figura 6.2 y Figura 6.3 se muestran ampliaciones de estos espectros en las zonas de interés.

Posteriormente se realizó una matriz con una mayor concentración de H_2O , para poder comparar con las matrices de los complejos $\text{COV}:\text{H}_2\text{O}$. Se empleó agua bidestilada producida en el CEQUINOR. En este caso se espera, además de la identificación del espectro vibrorrotacional del monómero, la detección de bandas vibracionales de dímeros, trímeros y multímetros del agua. La Figura 6.4 presenta el espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ en una proporción 1:300. La Figura 6.5, Figura 6.6 y Figura 6.7 muestran ampliaciones de estos espectros en las zonas de interés, donde claramente se pueden identificar las absorciones de las especies mencionadas anteriormente.

En la Tabla 6.1 se listan los números de ondas de las absorciones IR de la molécula de H_2O aislada en matriz de Ar para las dos experiencias, tanto para la matriz donde solo se cargó argón como para la matriz con proporciones $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ 1:300. En la Tabla se incluye la comparación con datos bibliográficos y las asignaciones tentativas.

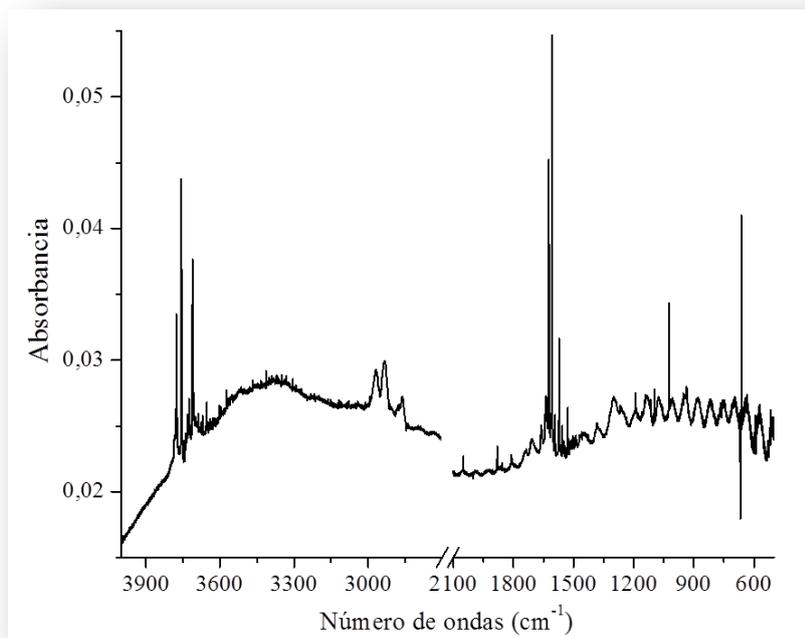


Figura 6.1 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar en la región entre 4000 y 2700 y 2100 y 500 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones.

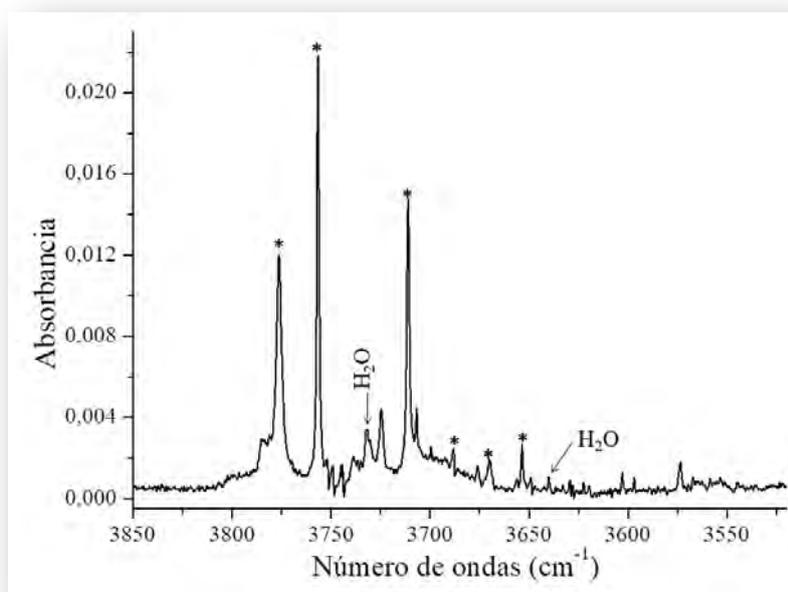


Figura 6.2 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar en la región entre 3850 a 3520 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones. Se señalaron en la figura las bandas vibracionales puras ν_{as} H₂O y ν_s H₂O, (bandas Q) y con un asterisco las componentes vibrorrotacionales.

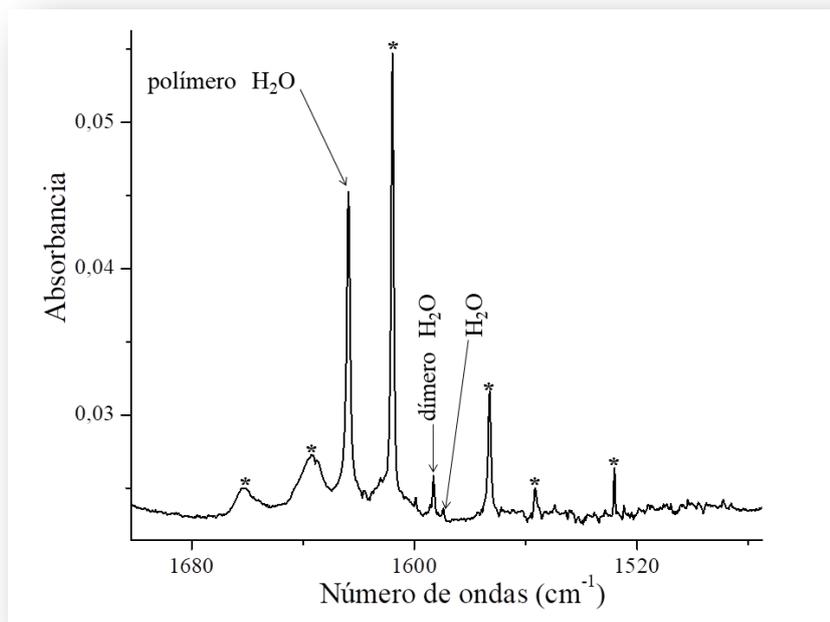


Figura 6.3 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar en proporciones 1:300 en la región entre 1701 a 1475 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones. Se señaló en la figura la banda de vibración pura asignada a la deformación δ H₂O (banda Q) y con un asterisco las componentes vibrorrotacionales.

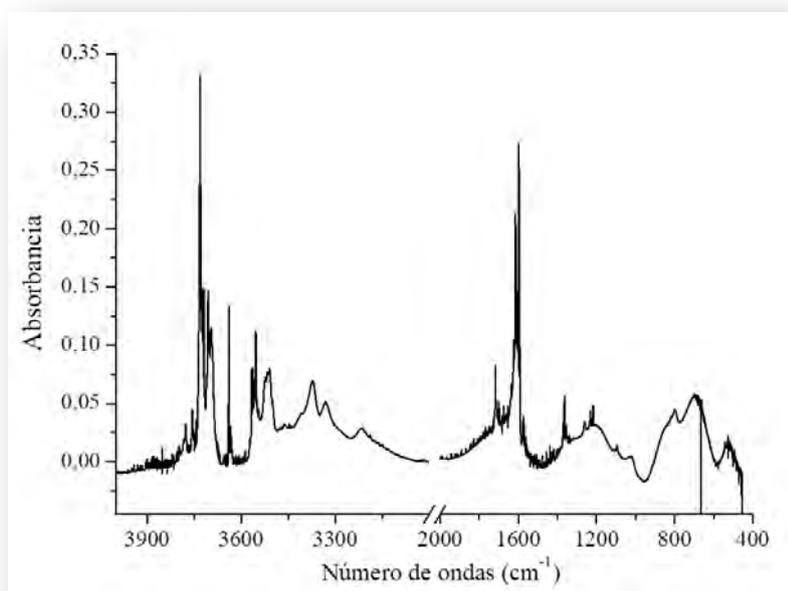


Figura 6.4 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar 1:300 en la región entre 4000 y 3000 y 2000 y 400 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones.

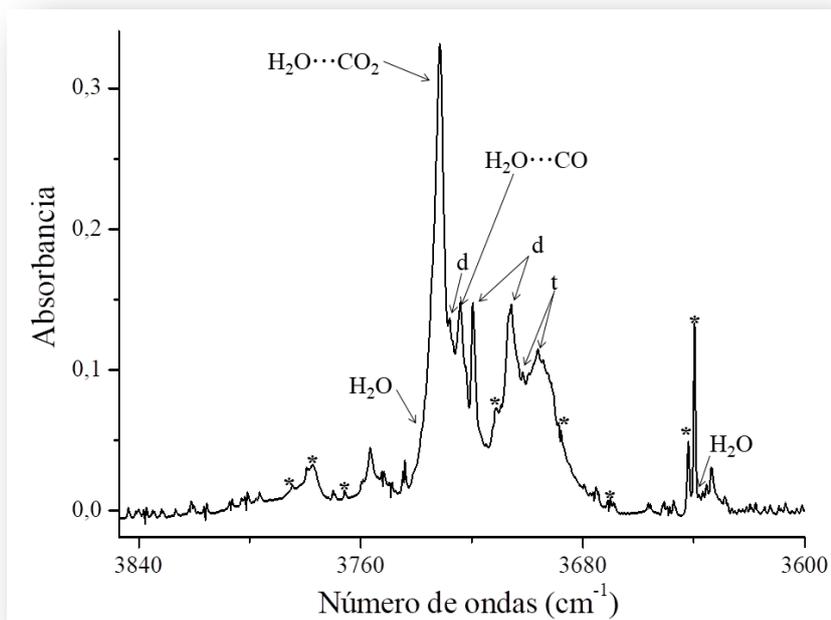


Figura 6.5 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar 1:300 en la región entre 3847 a 3600 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones. Se señalaron en la figura las absorciones asignadas a ν_{as} H₂O y ν_s H₂O (bandas Q), con un asterisco las componentes vibrorrotacionales del monómero y con las letras d y t, las bandas asignadas a dímeros y trímeros, respectivamente.

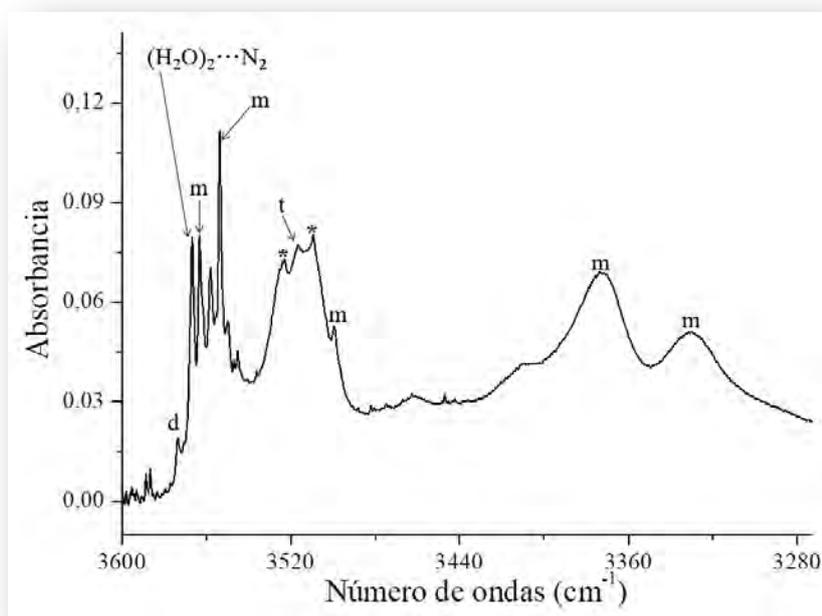


Figura 6.6 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar en proporciones de 1:300 en la región entre 3600 a 3272 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones. Se indica con las letras d, t y m los dímeros, trímeros y múltiplos, respectivamente y con asterisco (*) el vibrorrotacional del monómero.

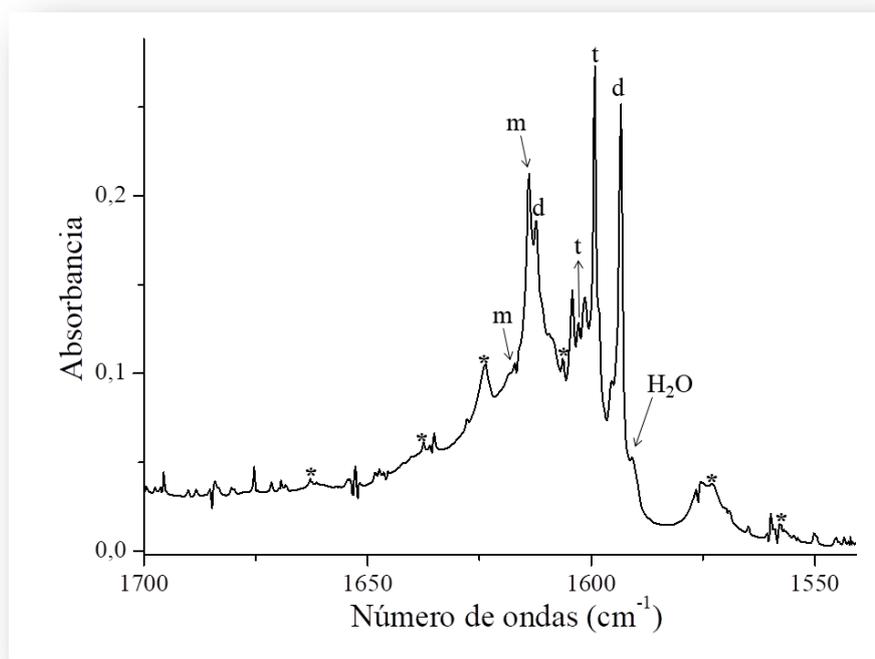


Figura 6.7 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de H₂O:Ar en proporciones de 1:300 en la región entre 1700 a 1540 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones. Se señaló en la figura la deformación pura 1590,0 cm⁻¹ δ H₂O (banda Q); con un asterisco las componentes vibrorrotacionales y las letras d, m, t, significan dímero, monómero y trímero respectivamente.

Tabla 6.1 Números de ondas (en cm⁻¹) de las absorciones IR de la molécula de H₂O aislada en matriz de Ar, comparación con datos bibliográficos y asignación tentativa.

Matriz Ar 500 mbar	Matriz H ₂ O:Ar 1:300	Ref. 26	Asignación tentativa
3784,6	3784,7	3785	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3776,3	3777,2	3776	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3756,5	3756,6	3756	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3732,0		3733	v _{as} H ₂ O (Q)
3731,5	3731,5	3731,3 Ref. 10	v _{as} H ₂ O···CO ₂
3727,9	3727,9	3726	v _{as} H ₂ O dímero

Matriz Ar 500 mbar	Matriz H ₂ O:Ar 1:300	Ref. 26	Asignación tentativa
3724,6	3724,1	3723,5 Ref. 10	v _{as} H ₂ O···CO
3711,1	3711,2	3711	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3706,7	3709,4	3709	v _{as} H ₂ O dímero
	3701,6	3700	v _{as} H ₂ O trímero
3688,0	3688,0	3687	v _s H ₂ O vibrorrotación
3670,1	3671,0	3671	v _s H ₂ O vibrorrotación
3653,5		3654	v _s H ₂ O vibrorrotación
3639,5	3639,7	3638	v _s H ₂ O (Q)
3633,0	3633,6	3633,5 Ref. 10	v _s H ₂ O···CO ₂
3573,5	3573,6	3574	v _s H ₂ O dímero
3567,2 3573,5	3566,7	3566	v _s H ₂ O (H ₂ O) ₂ ···N ₂
	3563,2	3565	v _s H ₂ O H ₂ O multímetro
	3516,6	3516	v _s H ₂ O H ₂ O trímero
	3374,5	3374	v _s H ₂ O H ₂ O multímetro
	3329,8	3327	v _s H ₂ O H ₂ O multímetro
1661,1	1662,8	1660	δ H ₂ O vibrorrotación
1636,8	1636,1	1636	δ H ₂ O vibrorrotación
1623,6	1623,6	1623	δ H ₂ O polímero
	1617,1	1615	H ₂ O multímetro
	1612,3	1611	δ H ₂ O dímero
1607,8	1606,4	1607	δ H ₂ O vibrorrotación
1599,5	1599,2	1600 Ref. 10	δ H ₂ O···CO ₂
1593,1	1593,4	1593	δ H ₂ O dímero

Matriz Ar 500 mbar	Matriz H₂O:Ar 1:300	Ref. 26	Asignación tentativa
1590,0	1590,9	1590	δ H ₂ O (Q)
1573,0	1573,0	1573	δ H ₂ O vibrorrotación
1556,6	1557,8	1556	δ H ₂ O vibrorrotación

Se realizó una experiencia de matrices cargando en un balón de 1 L 3,2 mbar de D₂O en 1004 mbar Ar con una proporción aproximada 1:300 D₂O:Ar. Previo a la carga se hace pasar la corriente de argón por una trampa conteniendo zeolitas, con el objeto de retener las trazas de humedad del gas del cilindro. En la Figura 6.8 se presenta el espectro IR de la matriz D₂O:Ar, mientras que en la Figura 6.9, Figura 6.10, Figura 6.11 y Figura 6.12 se muestran ampliaciones de estos espectros en las zonas de interés donde se identificaron las diferentes especies presentes en la matriz.

En la Tabla 6.2 se muestran los números de ondas de las absorciones IR observadas en una matriz de D₂O en Ar con proporciones D₂O:Ar 1:300. En la tabla se incluyen además la comparación con datos bibliográficos y las asignaciones tentativas de las bandas.

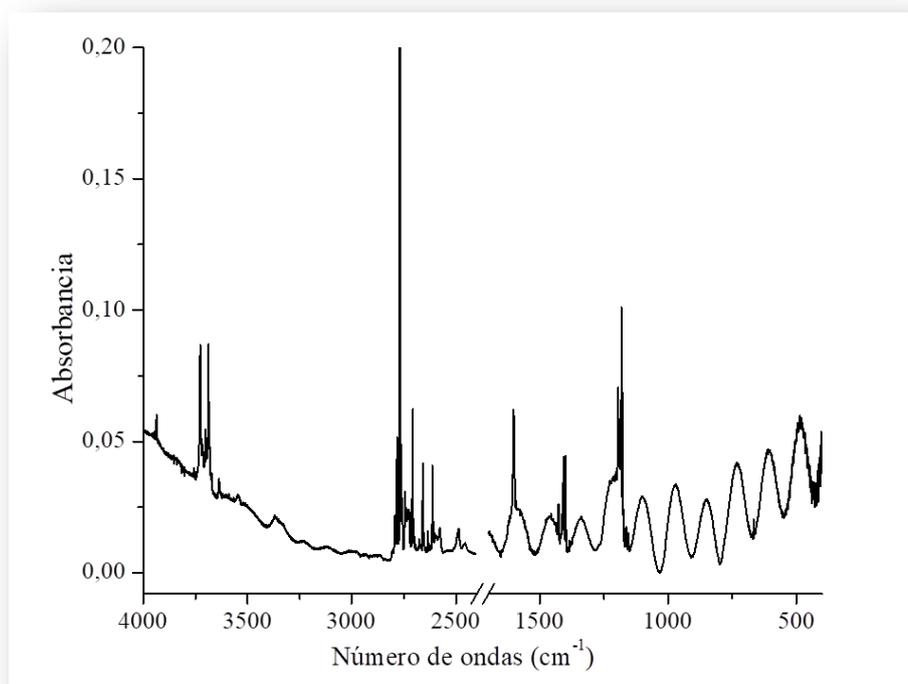


Figura 6.8 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de D₂O:Ar 1:300 en la región entre 4000 y 2400 y 1700 y 400cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones.

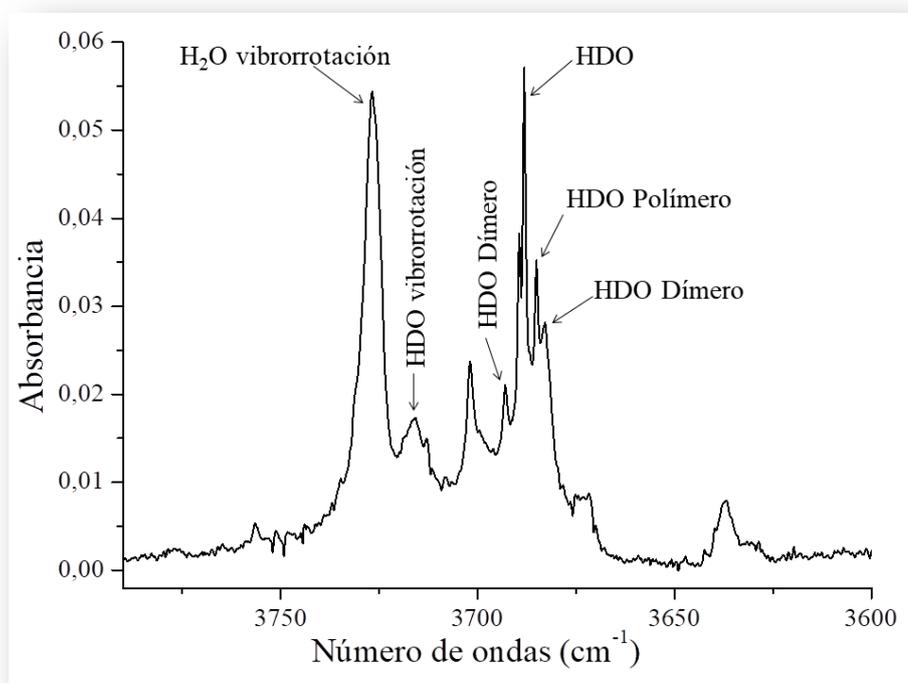


Figura 6.9 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de D₂O:Ar 1:300 en la región entre 3790 y 3600 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones.

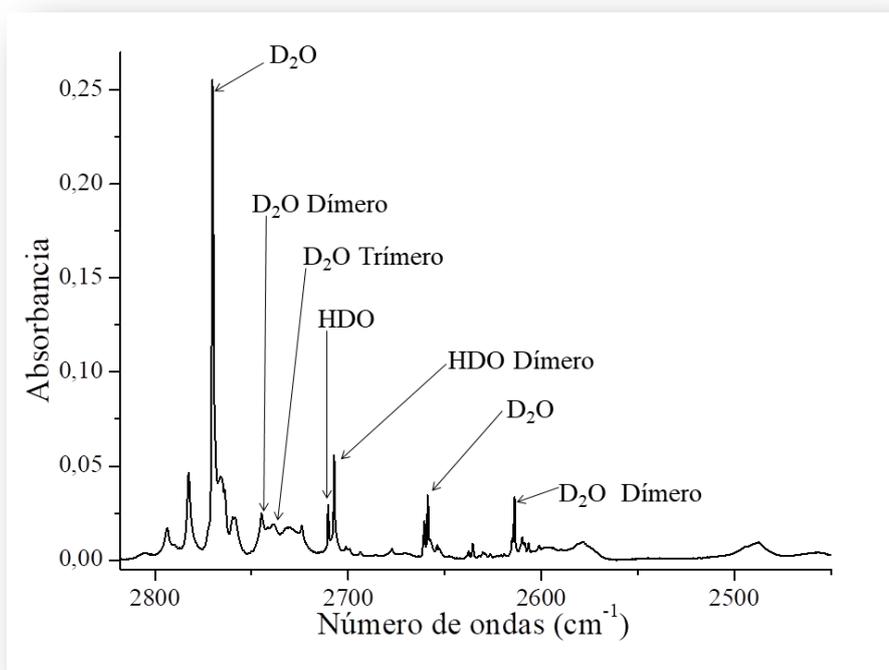


Figura 6.10 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de D₂O:Ar 1:300 en la región entre 2818 y 2450 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones.

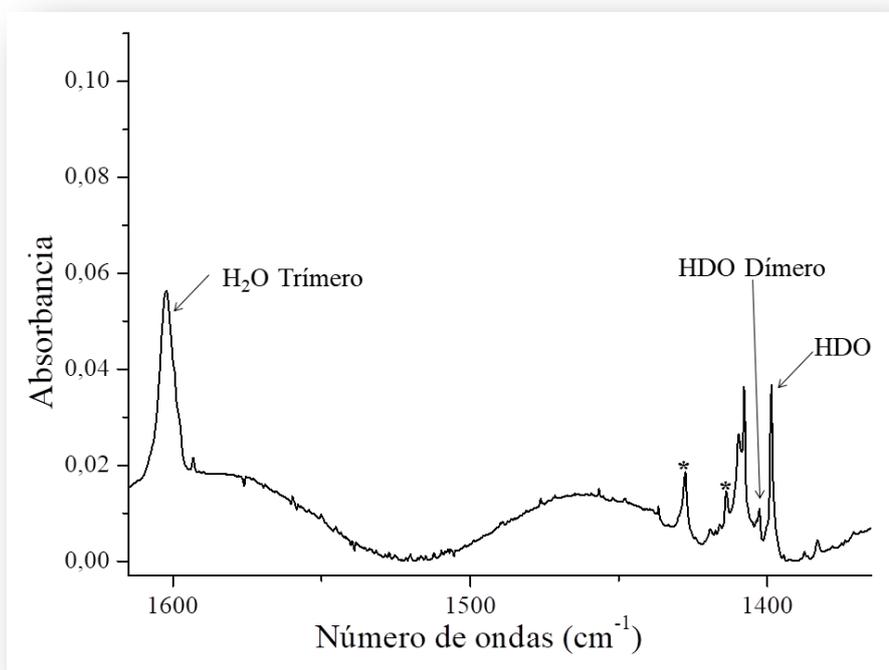


Figura 6.11 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de D₂O:Ar 1:300 en la región entre 1610 y 1370 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones y con un asterisco las componentes vibrorrotacionales del HDO.

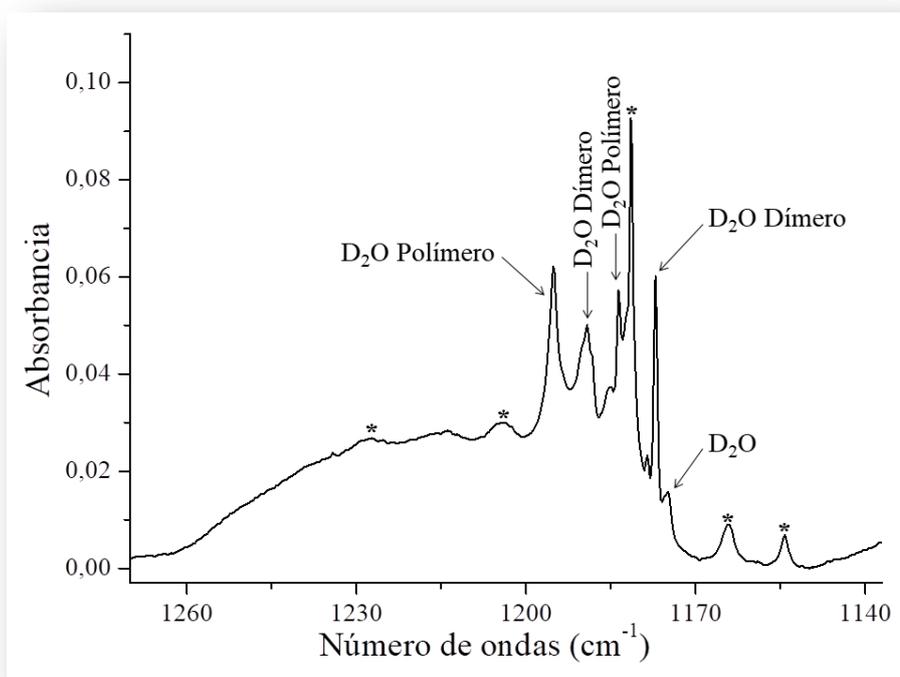


Figura 6.12 Espectro FTIR en condición de matriz medido para la muestra de D₂O:Ar 1:300 en la región entre 1270 y 1137 cm⁻¹. Resolución 0,5 y 128 acumulaciones y con un asterisco las componentes vibrorrotacionales del D₂O.

Tabla 6.2 Números de ondas (en cm⁻¹) de las absorciones de la molécula D₂O comparadas con referencias bibliográficas y sus respectivas asignaciones.

Matriz D ₂ O	Ref.25	Ref.26	Asignación tentativa
3726,8		3726	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3715,8		3716	v (H–O) HDO vibrorrotación
3713,0		3711	v _{as} H ₂ O vibrorrotación
3701,9	3702,5		¿?
3693,0	3693,6		v (H–O) HDO dímero
3688,2		3687	v _{as} HDO (banda Q)
3685,0	3685,7		HDO polímero
3682,9	3681,1		HDO Dímero
2770,2		2772	v _{as} D ₂ O (banda Q)

Matriz D₂O	Ref.25	Ref.26	Asignación tentativa
2766,0	2765,9		D ₂ O Monómero
2738,6	2738,0		v _{as} D ₂ O Trímero
2732,3	2733,0		v _{as} D ₂ O Tetrámero
2710,4	2709,4		v HDO Monómero
2707,3	2705,7		v _s HDO (banda Q)
2658,8	2658,5	2658	v _s D ₂ O (banda Q)
2654,0	2654,8		D ₂ O Dímero
2635,4	2634,1		H ₂ O Dímero
2626,4	2624,2		H ₂ O Trímero
2614,0	2614,8		D ₂ O Dímero
2595,5	2595,7		HDO Polímero
2494,4	2494,0		HDO Polímero
2487,4	2488,0		D ₂ O Tetrámero
2456,4	2456,0		D ₂ O Polímero
1427,6		1428	δ HDO vibrorrotación
1413,7		1412	δ HDO vibrorrotación
1402,7		1403	δ HDO Dímero
1398,6	1398,3		δ HDO (banda Q)
1387,5	1389,2		HDO Polímero
1227,3		1228	δ D ₂ O vibrorrotación
1203,8		1204	δ D ₂ O vibrorrotación
1195,1	1196,0		D ₂ O Polímero
1189,2	1189,1		D ₂ O Dímero
1183,5	1182,7		D ₂ O Polímero
1177,1	1177,9		δ D ₂ O Dímero

Matriz D ₂ O	Ref.25	Ref.26	Asignación tentativa
1174,9	1174,6	1176	δ D ₂ O (banda Q)
1164,1		1166	δ D ₂ O vibrorrotación
1154,2		1155	δ D ₂ O vibrorrotación

6.3 Cálculos computacionales del complejo DAS···H₂O

Los complejos moleculares formados entre el DAS y la molécula de H₂O fueron estudiados empleando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP) y el conjunto de funciones base 6–311++G(d,p). En todos los casos, para encontrar la geometría de cada complejo molecular correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía potencial en función de la distancia y el ángulo intermolecular, variando la distancia en intervalos de 0,1 Å desde 2.0 hasta 4.0 Å y el ángulo en intervalos de 10° desde 60 hasta 180°. Luego, utilizando como valores de partida los mínimos encontrados se optimizaron las geometrías y se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente mínimos de las hipersuperficie de energía potencial. Se realizaron cálculos NBO para analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares en términos del modelo “donor–aceptor”. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa Gaussian03 bajo Windows.

Para comenzar con el estudio teórico se consideró que la molécula de DAS puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos: uno interaccionando a través del átomo de azufre y el otro ligando por el doble enlace de uno de los grupos alilo. Se realizaron barridos de energía variando tres ángulos de torsión del complejo en forma independiente: $\tau_1(\text{H1–O2–H3}\cdots\text{S4})$, $\tau_2(\text{O2–H3}\cdots\text{S4–C5})$ y $\tau_3(\text{H3}\cdots\text{S4–C5–C6})$. Las curvas de energía potencial se presentan en la Figura 6.13, en

la que cada uno de los ángulos de torsión antes mencionados se varió en intervalos de 10°, entre 0 y 360°. Se obtuvo un único mínimo para la variación de τ_1 y τ_2 , que corresponden a $\tau_1(\text{H1-O2-H3}\cdots\text{S4}) = 210^\circ$ y $\tau_2(\text{O2-H3}\cdots\text{S4-C5}) = 290^\circ$. La curva de energía potencial en función de τ_3 presenta dos mínimos, uno a 180°, el de menor energía, y otro a 330°. Posteriormente los mínimos encontrados en los barridos fueron optimizados, permitiendo la relajación de la totalidad de los parámetros geométricos en forma simultánea. Todas las estructuras de partida convergieron a un único mínimo de energía, que llamaremos (DAS···H₂O)–I.

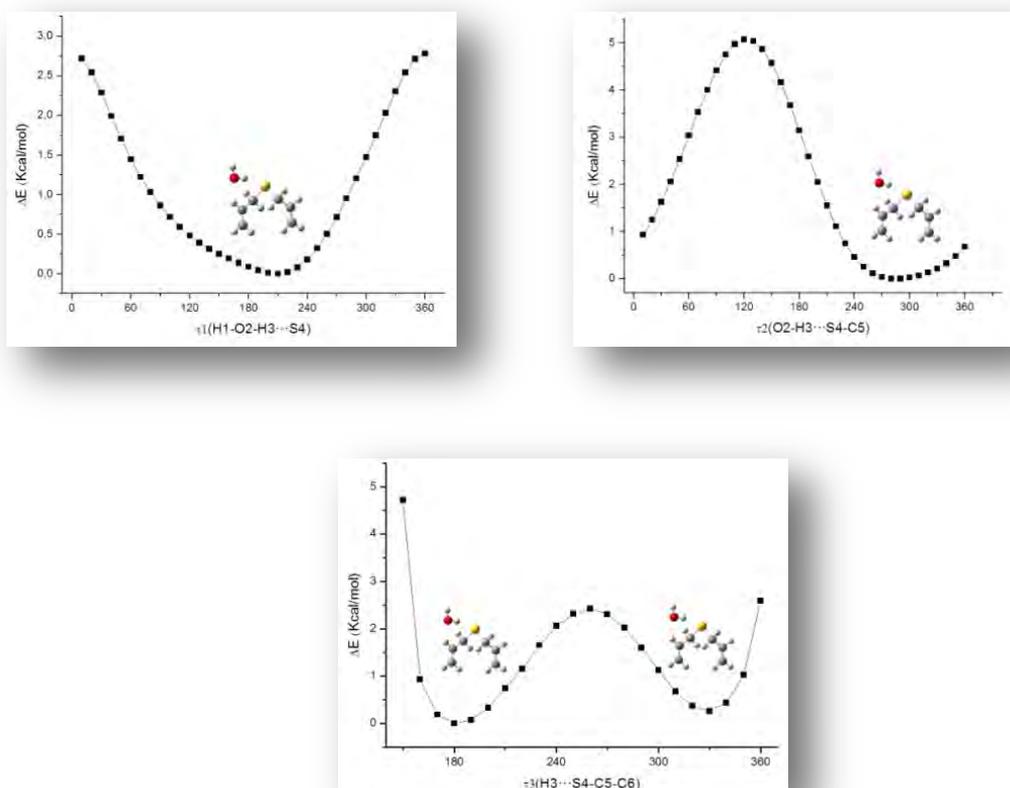


Figura 6.13 Curvas de energía potencial del complejo DAS···H₂O calculada con la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p) para la variación de $\tau_1(\text{H1-O2-H3}\cdots\text{S4})$, $\tau_2(\text{O2-H3}\cdots\text{S4-C5})$ y $\tau_3(\text{H3}\cdots\text{S4-C5-C6})$ de 0 a 360°, en pasos de 10°.

Se optimizó además la estructura del complejo que interacciona a través del doble enlace de uno de los grupos alilo. Se obtuvo un mínimo de energía que llamaremos (DAS···H₂O)–II. En la Figura 6.14 se muestran los modelos moleculares de los dos complejos 1:1 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p) y en la Tabla 6.3 se presentan los parámetros geométricos obtenidos.

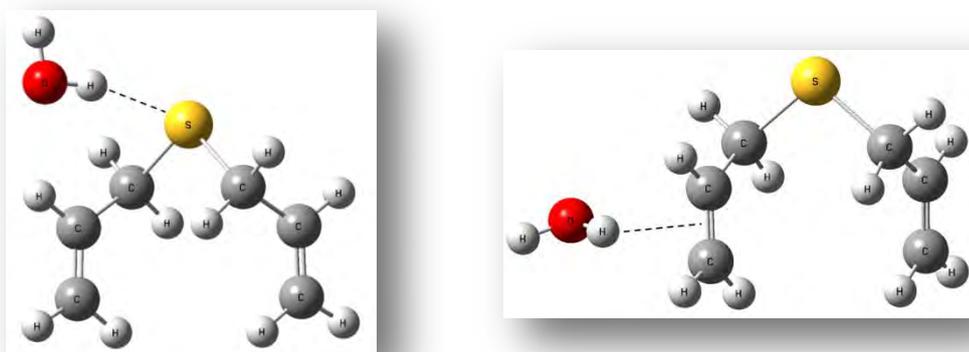


Figura 6.14 Complejos moleculares 1:1 formados entre DAS y H₂O utilizando la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p). Izquierda (DAS···H₂O)–I, derecha (DAS···H₂O)–II.

Tabla 6.3 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los diferentes complejos moleculares formados entre DAS y H₂O obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p).

Parámetro Geométrico	(DAS···H ₂ O)–I	(DAS···H ₂ O)–II
r(H–O)	0,962	0,962
r(O–H)	0,971	0,966
r(H···S)	2,444	–
r(H···C6)	–	2,549
r(H···C9)	–	2,545
r(S–C2)	1,847	1,846
r(C2–C3)	1,496	1,496

Parámetro Geométrico	(DAS···H₂O)-I	(DAS···H₂O)-II
r(C3–C4)	1,332	1,332
r(C2–H13)	1,091	1,092
r(C2–H14)	1,093	1,093
r(C3–H15)	1,087	1,087
r(C4–H16)	1,085	1,086
r(C4–H17)	1,084	1,084
r(S–C5)	1,851	1,844
r(C5–C6)	1,497	1,496
r(C6–C9)	1,332	1,335
r(C5–H7)	1,091	1,092
r(C5–H8)	1,093	1,093
r(C6–H10)	1,087	1,088
r(C9–H11)	1,086	1,086
r(C9–H12)	1,084	1,084
α (H–O–H)	105,411	105,165
α (O–H···S)	162,494	–
α (O–H···C6)	–	147,005
α (O–H···C9)	–	166,161
α (H···S–C2)	104,709	–
α (H···S–C5)	95,312	–
α (H···C9–C6)	–	74,964
τ (H–O–H···S)	–150,031	–
τ (O–H···S–C2)	–92,177	–
τ (O–H···S–C5)	11,109	–
τ (H···S–C5–C6)	–39,123	–

Parámetro Geométrico	(DAS···H ₂ O)–I	(DAS···H ₂ O)–II
$\tau(\text{H}\cdots\text{S}-\text{C}2-\text{C}3)$	170,647	–
$\tau(\text{H}\cdots\text{C}9-\text{C}6-\text{C}5)$	–	–84.600
$\tau(\text{O}-\text{H}\cdots\text{C}9-\text{C}6)$	–	90,536

(DAS···H₂O)–I = complejo que liga por el átomo de azufre.
 (DAS···H₂O)–II = complejo que liga por el doble enlace.

En la Tabla 6.4 se presentan los valores correspondientes a la sumatoria de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración d_p . En el complejo molecular (DAS···H₂O)–I, que liga por el azufre, el valor del parámetro d_p es superior a los 0,1 Å y la interacción intermolecular puede ser explicada claramente a través del modelo “donor–aceptor”. Lo mismo ocurre para el caso del complejo (DAS···H₂O)–II, en que la interacción de la molécula de agua con el DAS se produce a través del doble enlace C=C.

Tabla 6.4 Radios de van der Waals y distancia de penetración de van der Waals.

	(DAS···H ₂ O)–I	(DAS···H ₂ O)–II
r_{vdw}^a	3,00	2,90
d_p^b	0,56	0,35

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 27.

^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{vdw} - r_{eq}$.
 (DAS···H₂O)–I=complejo que liga por el átomo de azufre.
 (DAS···H₂O)–II=complejo que liga por el doble enlace.

6.4 Estudio vibracional teórico de los complejos DAS···H₂O

Los complejos moleculares DAS···H₂O presentan 54 modos normales de vibración, de los cuales 45 están asociados a la molécula DAS, 3 corresponden a la

molécula de H₂O y los seis restantes son modos propios del complejo molecular DAS···H₂O.

La formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Además de la aparición de los modos vibracionales propios del complejo, los cálculos teóricos realizados predicen corrimientos en las absorciones del DAS correspondientes a los estiramientos ($\nu_s(-CH_2-)$), a la deformación ($\delta(CCH)$), a la torsión ($\tau(CH_2)$), el estiramiento antisimétrico $\nu_{as}(C-S-C)$ y el estiramiento simétrico $\nu_s(C-S-C)$, entre otros, así como también corrimientos significativas en el espectro IR de la molécula de H₂O.

En la Tabla 6.5 se presentan los corrimientos teóricos s en las absorciones más relevantes para el complejo molecular (DAS···H₂O)-I empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/6-311+G*, M06-2X/aug-CC-pVDZ y M06-2X/aug-CC-pVTZ.²⁸ Las diferencias calculadas para los modos vibracionales del complejo con respecto a los valores calculados para los monómeros se compararon con las bandas observadas en la matriz de Ar conteniendo DAS y H₂O, que se presentará más adelante en este capítulo. Se observó que el método teórico que mejor concuerda con la dirección de los corrimientos experimentales es el B3LYP/6-311+G(d,p). En la Tabla 6.6 se presentan los números de ondas calculados y los cambios en los números de ondas respecto de los monómeros debido a la formación de los complejos (DAS···H₂O)-I y (DAS···H₂O)-II utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p), que como se mencionó anteriormente es la que mejor reproduce los valores encontrados experimentalmente.

Tabla 6.5 Corrimientos vibracionales teóricos y experimentales (en cm⁻¹) para el complejo molecular (DAS···H₂O)-I obtenido utilizando diferentes aproximaciones.

Corrimientos ^a	(DAS···H ₂ O)-I							Matriz de Ar (Exp)
	B3LYP 6-311++G(3df,2p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	B3LYP aug-CC-pVDZ	B3LYP aug-CC-pVTZ	MP2 6-31-G*	M06-2X aug-CC-pVDZ	M06-2X aug-CC-pVTZ	
$\Delta v_{as(HOH)}$	-35,3	-41,4	-39,3	-33,6	-47,0	-35,9	-27,6	-33,5
$\Delta v_s(HOH)$	-143,4	-148,9	-154,9	-140,4	-89,3	-77,2	-99,5	-126,2
$\Delta v_s(-CH_2-)_{o.o.p.}$	+0,6	+1,9	+1,8	+0,6	+2,2	+8,9	+4,0	+2,0
$\Delta \delta_{(HOH)}$	+11,1	+14,4	+14,2	+8,7	+11,1	-7,7	+1,1	+14,0
$\Delta \delta_{(CCH)_{i.p.}}$	+6,7	+2,9	+9,1	+6,9	+11,3	+10,6	+9,8	+1,8
$\Delta \omega_{(CH_2)_{i.p.}}$	+2,1	+2,9	+1,7	+2,5	+1,8	+2,6	+10,1	+4,0
$\Delta \tau_{(CH_2)_{i.p.}}$	+1,0	-1,0	+0,7	+1,2	+1,4	+20,6	+23,0	+2,3
$\Delta \rho_{(-CH_2)_{i.p.}}$	+0,1	+1,0	+0,6	+0,1	+1,4	+11,5	+0,5	+1,2
$\Delta v_{as(C-S-C)}$	-4,8	-2,9	-4,3	-4,5	-0,9	-15,0	-10,9	-0,8
$\Delta v_s(C-S-C)$	-2,6	-2,3	-2,9	-2,5	-2,9	-11,6	-10,3	-2,0

^a Diferencia entre el valor del modo normal en el complejo y el mismo modo normal en el monómero.

Tabla 6.6 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares (DAS···H₂O)–I y (DAS···H₂O)–II mediante la aproximación B3LYP/6–31++G(d,p).

(DAS···H ₂ O)–I ^a	Δv^b	(DAS···H ₂ O)–II ^a	Δv^b	Vibraciones
3730,6	–41,4	3744,0	–28,0	$\nu_{as}(\text{HOH})$
3522,2	–148,9	3619,3	–51,8	$\nu_s(\text{HOH})$
2930,0	+1,9	2934,8	+6,7	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$ _{o.o.p.}
1554,4	+14,4	1549,6	+4,8	$\delta(\text{HOH})$
1274,6	+2,9	1271,8	+0,1	$\delta(\text{CCH})$ _{o.o.p.}
1226,6	+2,9	1223,7	–0,5	$\omega(\text{CH}_2)$ _{i.p.}
1192,9	–1,0	1193,4	–0,5	$\tau(\text{CH}_2)$ _{i.p.}
875,7	+1,0	872,8	–1,9	$\rho(=\text{CH}_2)$ _{i.p.}
718,0	–2,9	722,1	+1,0	$\nu_{as}(\text{C–S–C})$
703,2	–2,3	707,5	+1,9	$\nu_s(\text{C–S–C})$

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 30.

(DAS···H₂O)–I=complejo que liga por el átomo de azufre.

(DAS···H₂O)–II=complejo que liga por el doble enlace.

$$^b \Delta v = v_{\text{complejo}} - v_{\text{monómero}}$$

6.5 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo DAS···H₂O

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares formados entre el DAS y el H₂O. En la Tabla 6.7 se presentan las diferencias de energía entre el complejo molecular (DAS···H₂O)–I y los monómeros sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$), corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las diferencias de energías de interacción definida por Nagy y colaboradores (ΔE)²⁹ y las correcciones BSSE y GEOM para el complejo molecular (DAS···H₂O)–I, calculadas empleando diferentes aproximaciones como lo son B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/aug–cc–pVDZ, B3LYP/aug–cc–pVTZ, MP2/6–311+G*, M06–2X/aug–CC–pVDZ y M06–2X/aug–CC–pVTZ²⁸.

Los complejos moleculares (DAS···H₂O)–I y (DAS···H₂O)–II presentan energías de estabilización ($\Delta E^{(2)}$) negativas, es decir en los dos casos las aproximaciones teóricas utilizadas predicen que los aductos son más estables que los monómeros no interactuantes. La forma (DAS···H₂O)–I es la más estable, con una diferencia de energía ($E(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O})\text{--II} - E(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O})\text{--I}$) de aproximadamente 2 Kcal/mol de acuerdo al modelo B3LYP/6–311+G(d,p), como se presenta en la Tabla 6.8.

La mayor energía de estabilización orbital la presenta el complejo molecular (DAS···H₂O)–I, con un valor calculado de –5,93 Kcal/mol, y se debe a la interacción entre un par libre del átomo de azufre del DAS localizado en un orbital p y el orbital $\sigma^*(\text{O–H})$ de la molécula de H₂O. En la Figura 6.15 se muestra una representación de esta interacción a través del solapamiento entre los orbitales involucrados. En cambio para el complejo (DAS···H₂O)–II la interacción más importante se produce por una transferencia de carga desde un orbital π del enlace C=C del DAS y el orbital $\sigma^*(\text{O–H})$ de la molécula de H₂O.

Tabla 6.7 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para el complejo molecular (DAS···H₂O)–I utilizando diferentes aproximaciones. Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	(DAS···H ₂ O)–I						
	B3LYP 6–311++G(3df,2p)	B3LYP 6–311++G(d,p)	B3LYP aug–CC–pVDZ	B3LYP aug–CC–pVTZ	MP2 6–31–G*	M06–2X aug–CC–pVDZ	M06–2X aug–CC–pVTZ
$\Delta E^{s/corr}$	–3,82	–4,20	–4,03	–3,59	–2,62	–5,52	–5,10
ΔE^{CP}	–3,65	–3,89	–3,66	–3,64	–2,33	–5,09	–5,14
ΔE	–3,54	–3,75	–3,52	–3,53	–2,03	–4,88	–4,93
BSSE	–0,27	–0,45	–0,49	–0,06	–0,59	–0,64	–0,17
GEOM	0,11	0,14	0,08	0,10	0,31	0,20	0,21
q (e)	0,024	0,026	0,024	0,020	0,019	0,018	0,018
$\Delta E^{(2)}$ (lp S) \rightarrow σ^* (H–O)	–5,67	–5,93	–7,60	–5,39	–9,45	–7,84	–6,04

Tabla 6.8 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares $DAS \cdots H_2O$ con el modelo B3LYP6-311++G(d,p). Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	B3LYP 6-311++G(d,p)	
	(DAS \cdots H ₂ O)-I	(DAS \cdots H ₂ O)-II
$\Delta E^{s/corr}$	-4,20	-2,13
ΔE^{CP}	-3,89	-1,82
ΔE	-3,75	-1,77
BSSE	-0,45	-0,35
GEOM	0,14	0,05
q (e)	0,026	0,002
$\Delta E^{(2)}$ (lp S) \rightarrow $\sigma^*_{(H-O)}$	-5,93	-
$\Delta E^{(2)}$ $\pi_{(C_6=C_9)} \rightarrow \sigma^*_{(H-O)}$	-	-0,88

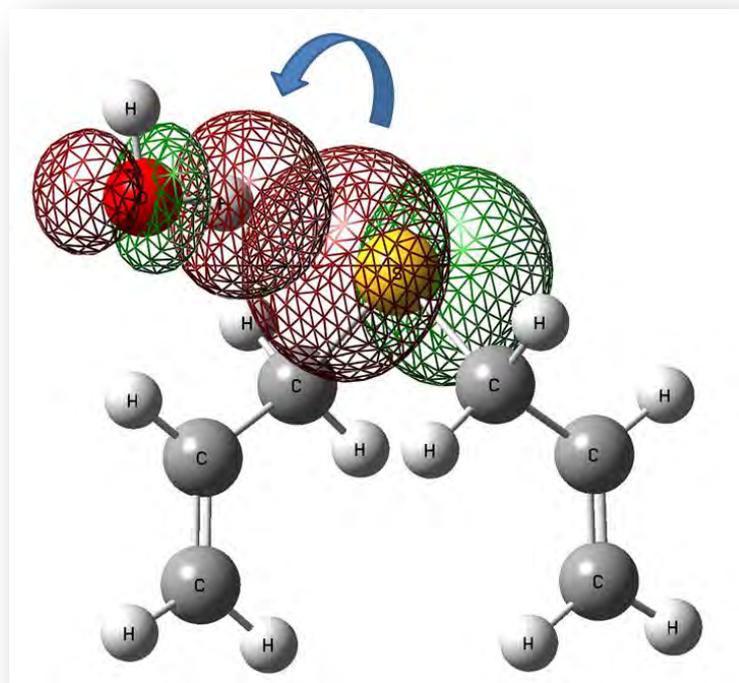


Figura 6.15 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del DAS (lp S) y el orbital $\sigma^*_{(O-H)}$ de la molécula de H₂O en el complejo molecular (DAS \cdots H₂O)-I.

6.6 Metodología experimental para el estudio de los complejos DAS···H₂O

Las experiencias en matrices de los complejos se realizaron empleando el método de deposición continuo descrito en el capítulo 2. Se llevaron a cabo diferentes experiencias de matrices depositando mezclas, preparadas en balones de un litro, de DAS:H₂O:Ar y DAS:D₂O:Ar sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 10 K. Luego de realizar cada depósito se tomó un espectro IR empleando para ello un espectrómetro Nexus Nicolet con una resolución de 0.5 cm⁻¹ y 128 barridos, en el rango de 4000–400 cm⁻¹. Además, las matrices fueron expuestas a radiación UV–Vis de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio de banda ancha ($200 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$) Spectra–Physics Hg–Xe. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación desde 15 segundos hasta 64 minutos. Los espectros se analizaron utilizando el programa OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron a través de la medición del área debajo de cada pico. La información experimental fue comparada con cálculos computacionales.

6.7 Resultados experimentales de los complejo DAS···H₂O y DAS···D₂O

Las mezclas gaseosas de DAS y H₂O diluidas en argón DAS:H₂O:Ar 1:1:300 (3 mbar de DAS, 3 mbar de H₂O y 1000 mbar de argón) fueron depositadas en el portamuestra enfriado a 10 K. Luego de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR que se presenta en la Figura 6.16. En esta Figura se incluye el espectro del DAS, en ausencia de agua, medido en las mismas condiciones. Pueden observarse claramente bandas adicionales en el espectro de la mezcla, como consecuencia de la formación de complejos moleculares. En la Figura 6.17 se presenta la zona de 3754 a 3254 cm⁻¹ del espectro, en la que se señalan las bandas tentativamente asignadas a dos de los complejos moleculares propuestos, denominados I y II, por comparación con los cálculos computacionales. Esta formación de complejos es debido a la

interacción de puentes de hidrogeno entre uno de los hidrógenos del H₂O, y tanto por el azufre como por el doble enlace C=C de uno de los alilos del DAS.

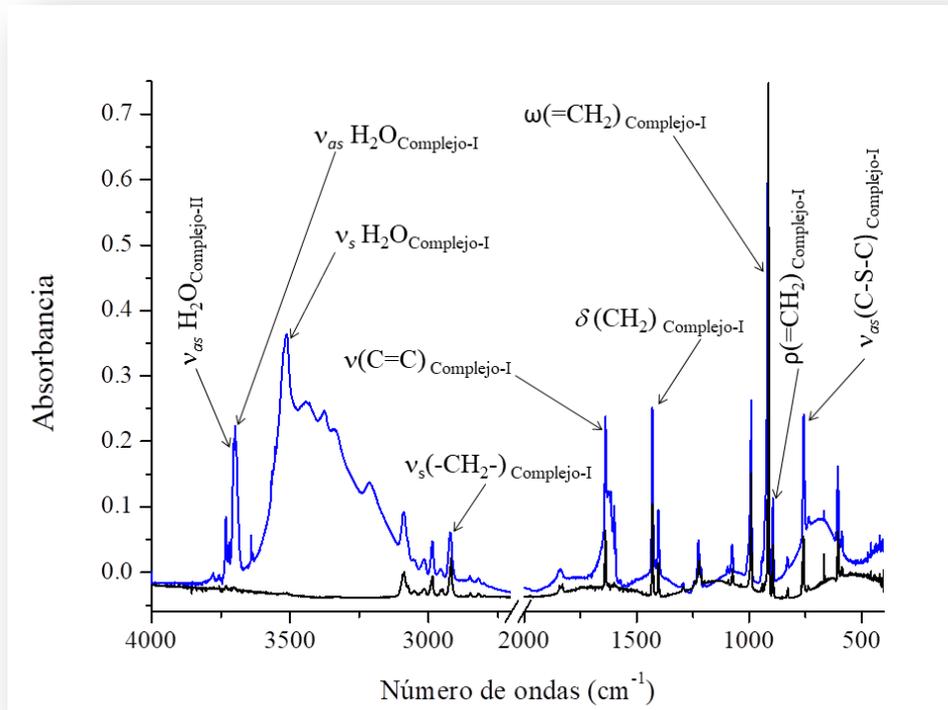


Figura 6.16 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

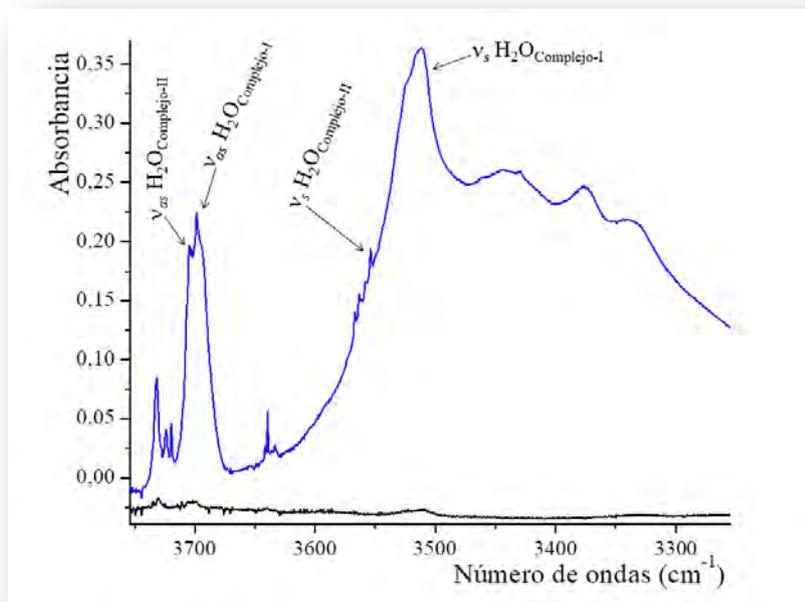


Figura 6.17 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de zona de 3754 a 3254 cm⁻¹.

La absorción correspondiente al $\nu_s (-CH_2-)_{o.o.p.}$, con un número de ondas de 2920,8 cm^{-1} , presenta un corrimiento de 2,0 cm^{-1} hacia mayores números de ondas respecto de la molécula DAS libre ubicada a 2918.8 cm^{-1} . Esta banda fue asignada al complejo (DAS \cdots H₂O)-I, coincidiendo la dirección del corrimiento con el resultado del cálculo. Se muestran las ampliaciones de estos espectros en las zonas de interés en la Figura 6.18.

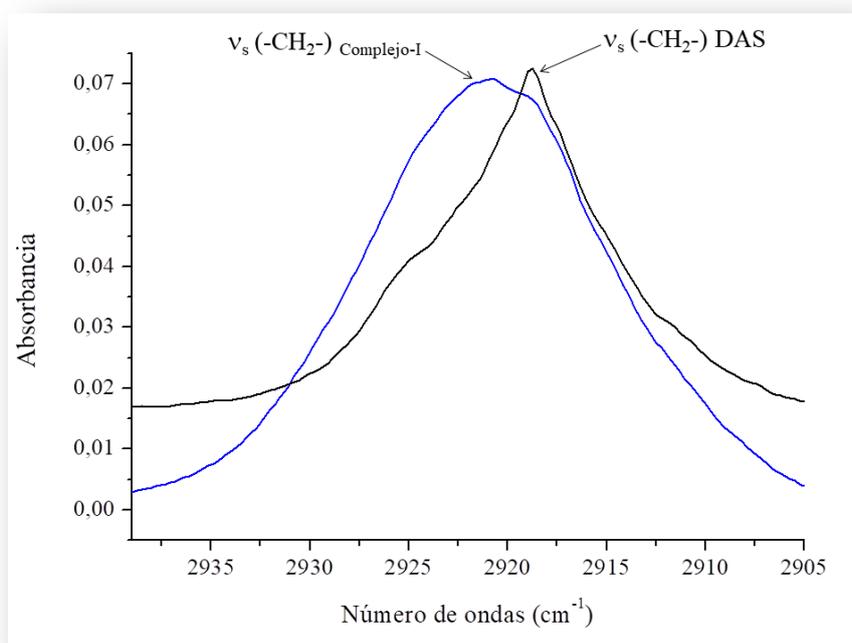


Figura 6.18 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 2940 a 2905 cm^{-1} .

La absorción correspondiente al $\omega(=CH_2)_{i.p.}$, del complejo (DAS \cdots H₂O)-I se observan a 916,3 cm^{-1} , con un corrimiento de 2,7 cm^{-1} hacia mayores números de ondas con respecto la molécula de DAS libre, en coincidencia con el corrimiento calculado. Esta es la banda IR con mayor intensidad del compuesto DAS (ver Figura 6.19). Para la señal asignada al $\rho(=CH_2)_{i.p.}$ del complejo a 893,9 cm^{-1} se observa un corrimiento de 1,2 cm^{-1} hacia mayores números de ondas. Este corrimiento, que puede apreciarse en la Figura 6.20, coincide en la dirección del calculado teóricamente.

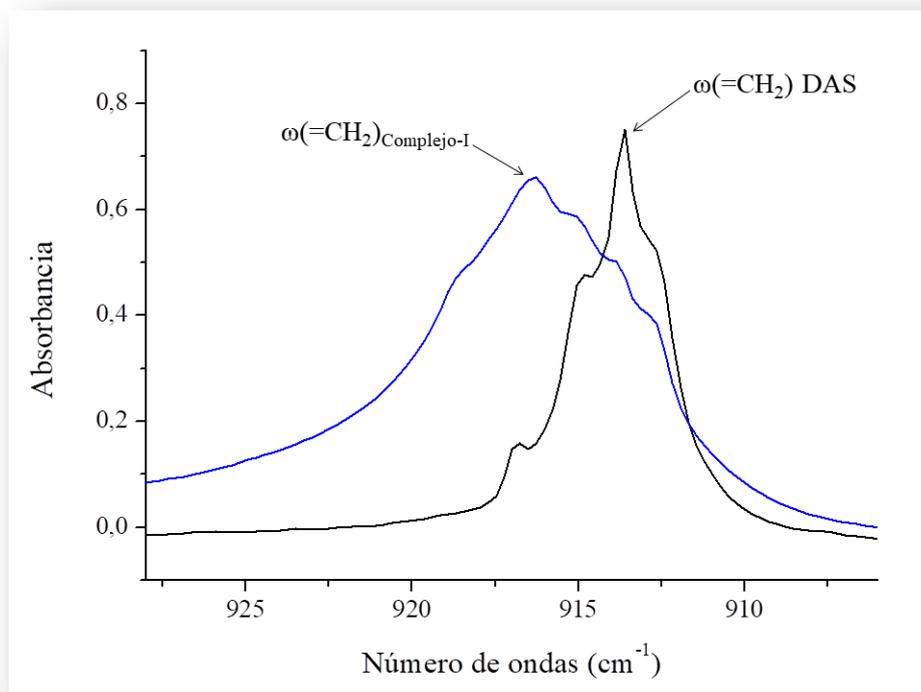


Figura 6.19 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 930 a 905 cm⁻¹.

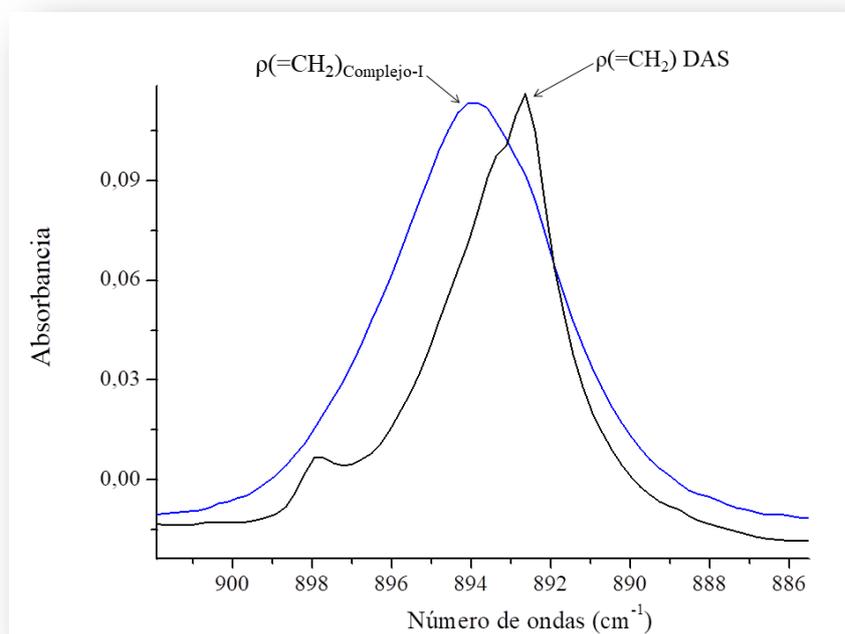


Figura 6.20 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 902 a 885 cm⁻¹.

Para complementar el trabajo realizado con los complejos de H₂O se realizó la matriz de la mezcla DAS:D₂O en argón (ver Figura 6.21 y Figura 6.22) y se comparó el espectro IR de la matriz obtenida con los espectros IR de los monómeros del DAS y D₂O en matriz de Ar, para poder determinar los valores de los corrimientos de las bandas IR. En la Figura 6.22 se observa claramente el corrimiento de la absorción ν_{as} D₂O, que presenta un valor de 2765,0 cm⁻¹ para el agua deuterada aislada en matriz de Ar, a 2739,0 cm⁻¹ para el complejo (DAS···D₂O)–I.

Realizar la experiencia reemplazando H₂O por D₂O fue de gran ayuda en la asignación vibracional que resulta del intercambio de un átomo de hidrógeno por uno de deuterio, como puede apreciarse claramente en la Tabla 6.9. Los tres modos normales del agua deuterada en el complejo I con DAS, ν_{as} DOD (2739,0 cm⁻¹), ν_s DOD (2577,5 cm⁻¹), y δ DOD (1190,1 cm⁻¹) presentan corrimientos de -31,2, -81,2 y +15,2 cm⁻¹ respectivamente; teniendo la misma dirección que los corrimientos calculados con la aproximación B3LYP 6-311++G(d,p), con valores de -38,4, -93,8 y +7,5 cm⁻¹ y para el complejo II con DAS, ν_{as} DOD (2741,4 cm⁻¹), ν_s DOD (2580,2 cm⁻¹), y δ DOD (1180,0 cm⁻¹) presentan corrimientos de -28,8, -78,6 y +5,1 cm⁻¹ respectivamente; teniendo la misma dirección que los corrimientos calculados con la aproximación B3LYP 6-311++G(d,p), con valores de -24,0, -33,4 y +5,7 cm⁻¹.

En la Tabla 6.9 se presentan las absorciones observadas experimentalmente y asignadas tentativamente a los complejos moleculares (DAS···H₂O)–I y (DAS···H₂O)–II, aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales con el modelo 6-311++G(d,p). La tabla también incluye los datos correspondientes a los ensayos realizados con agua deuterada.

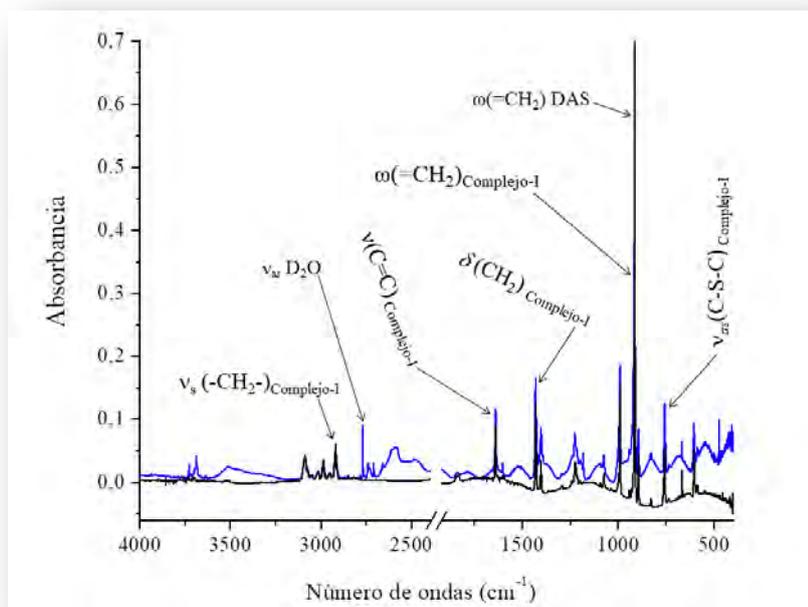


Figura 6.21 Espectros FTIR de la matriz DAS:D₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y DAS:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

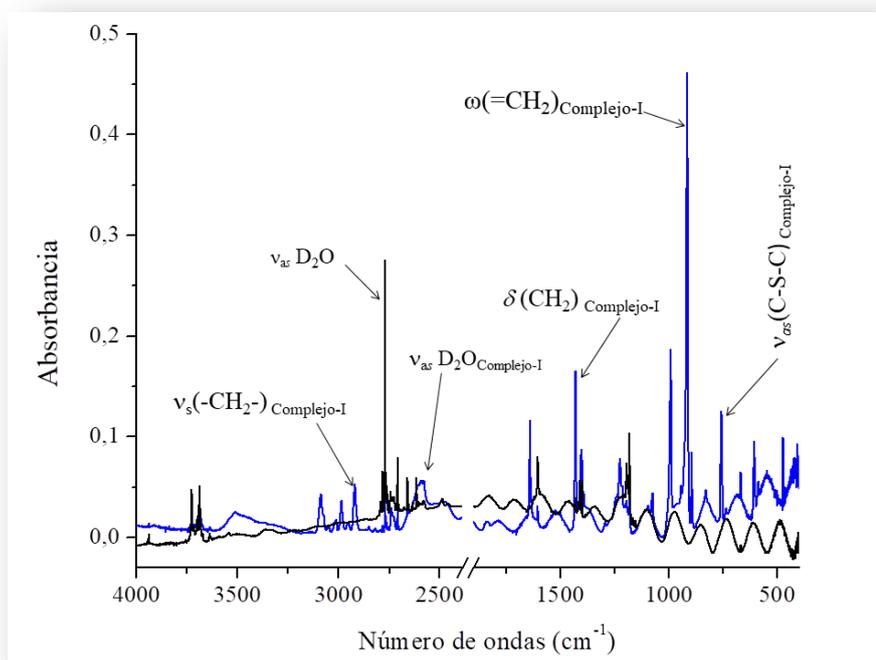


Figura 6.22 Espectros FTIR de la matriz DAS:D₂O:Ar en proporción 1:1:300 (línea azul), y D₂O:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

Tabla 6.9 Números de ondas (en cm^{-1}) experimentales en matriz de Ar y calculados mediante el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) para los complejos moleculares $\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}$ y $\text{DAS}\cdots\text{D}_2\text{O}$.

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p)						Asignación
$\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}$	$\Delta\nu$	$\text{DAS}\cdots\text{D}_2\text{O}$	$\Delta\nu$	$\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}^a$	$\Delta\nu$	$\text{DAS}\cdots\text{D}_2\text{O}^a$	$\Delta\nu$	
3704,4	-20,8	2741,4	-28,8	3744,0	-28,0	2740,6	-24,0	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})_{\text{complejo-II}}$
3698,5	-33,5	2739,0	-31,2	3730,6	-41,4	2724,1	-40,7	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})_{\text{complejo-I}}$
3558,8	-79,2	2580,2	-78,6	3619,3	-51,8	2613,0	-33,4	$\nu_{\text{s}}(\text{HOH})_{\text{complejo-II}}$
3511,2	-126,2	2577,5	-81,3	3522,2	-148,9	2550,0	-96,4	$\nu_{\text{s}}(\text{HOH})_{\text{complejo-I}}$
2920,8	+2,0	2921,6	+2,8	2930,0	+1,9	2930,0	+1,9	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2^-)_{\text{complejo-I}}$
1638,7	-0,1	1638,5	-0,2	1626,4	+1,0	1626,5	+1,0	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{complejo-I}}$
				1617,8	-7,7	1617,8	-7,7	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{complejo-II}}$
1604,0	+14,0	1190,1	+15,2	1554,4	+14,4	1135,2	+7,6	$\delta(\text{HOH})_{\text{complejo-I}}$
1601,2	+11,2	1180,0	+5,1	1549,6	+4,8	1133,3	+5,7	$\delta(\text{HOH})_{\text{complejo-II}}$
1293,1	+1,8	1298,2	+3,6	1274,6	+2,9	1274,6	+2,9	$\delta(\text{CCH})_{\text{complejo-I}}$
1244,3	+4,0	1242,7	+2,4	1226,6	+2,9	1226,6	+2,9	$\omega(\text{CH}_2)_{\text{i.p. complejo-I}}$
1225,3	+3,0	1224,5	+2,2	1209,8	+1,5	1209,8	+1,5	$\omega(\text{CH}_2)_{\text{o.o.p. complejo-I}}$
1214,6	-2,3	1214,0	-0,2	1192,9	-1,0	1192,9	-1,0	$\tau(\text{CH}_2)_{\text{complejo-I}}$
916,3	+2,6	914,9	+1,2	914,2	+5,8	914,2	+5,8	$\omega(=\text{CH}_2)_{\text{complejo-I}}$

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p)						Asignación
DAS···H ₂ O	Δv	DAS···D ₂ O	Δv	DAS···H ₂ O ^a	Δv	DAS···D ₂ O ^a	Δv	
893,9	+1,2	893,4	+0,7	875,7	+1,0	875,7	+1,0	$\rho(=CH_2)_{i.p.}$ complejo-I
829,8	+1,3	829,2	+0,7	815,1	+2,9	815,1	+2,9	$\rho(=CH_2)_{o.o.p.}$ complejo-I
757,0	-0,8	757,5	-0,3	718,0	-2,9	718,0	-2,9	$\nu_{as}(C-S-C)_{complejo-I}$
735,8	-2,0	735,4	-2,4	703,2	-2,3	703,2	-2,3	$\nu_s(C-S-C)_{complejo-I}$

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 30.

Complejo I = (complejo que liga por el átomo de azufre).

Complejo II = (complejo que liga por el doble enlace).

La matriz conteniendo DAS, H₂O y Ar se irradió con una energía de 200 a 800 nm. A medida que transcurre la irradiación la intensidad de las bandas IR asignadas a los complejos (DAS···H₂O)-I y (DAS···H₂O)-II disminuye, desapareciendo completamente luego de 16 minutos de irradiación (ver Figura 6.23). En la Figura 6.24 se observa la zona carbonílica del espectro, donde se puede observar en primer lugar la formación de la *trans*-CH₂=CHC(O)H. A mayores tiempos de irradiación se observa, en menor proporción, la banda carbonílica característica de la *cis*-CH₂=CHC(O)H. La diferente cinética de aparición de este isómero podría deberse a que su formación se produce por el proceso de fotoisomerización *trans*→*cis* descrito en el capítulo 3.^{31,32} También se observa una señal pequeña en la región característica del HC(O)OH.

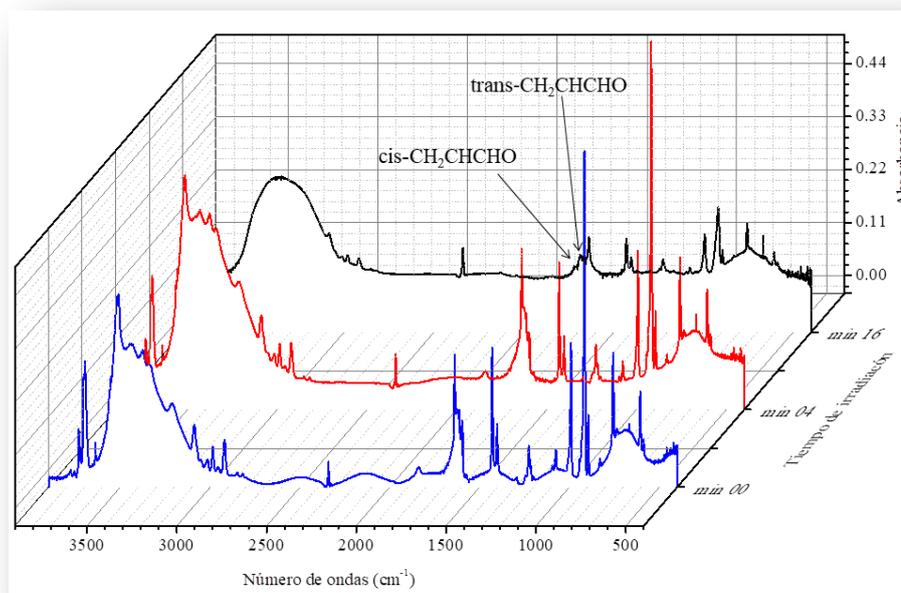


Figura 6.23 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

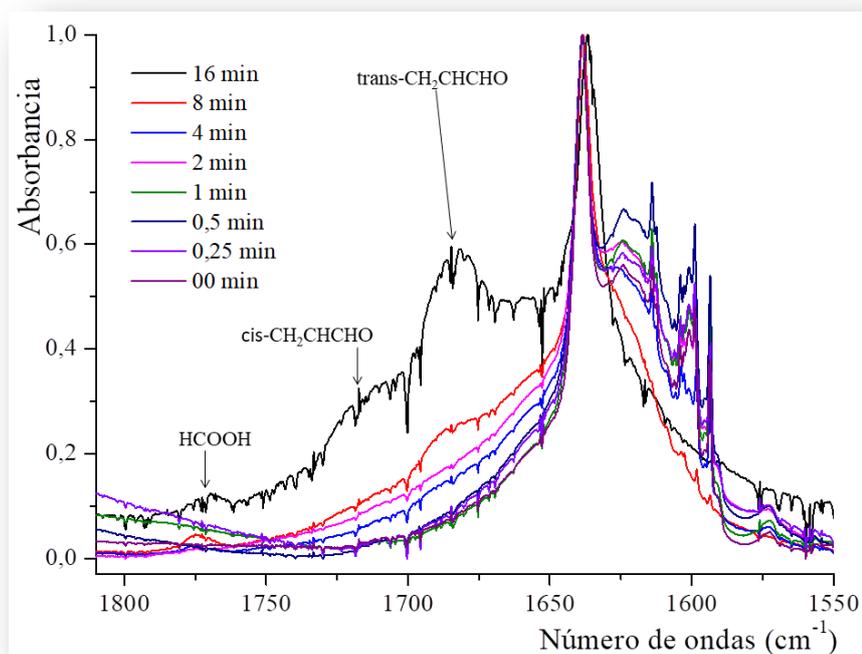


Figura 6.24 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O:Ar en proporción 1:1:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 1804 y 1550 cm⁻¹.

También se realizó la fotoquímica de la muestra de DAS:D₂O:Ar en proporciones de 1:1:300 (3 mbar de DAS, 3 mbar de D₂O y 1000 mbar de argón) con una energía de 200–800 nm. Se observó un comportamiento muy similar al descrito anteriormente para el sistema DAS:H₂O:Ar, con la única diferencia que fue posible; además de los productos ya mencionados, la detección de alilmercaptano, CH₂=CHCH₂SH. La Figura 6.25 muestra los espectros a diferentes tiempos de irradiación, mientras que la Figura 6.26 se limita a la región carbonílica del espectro IR.

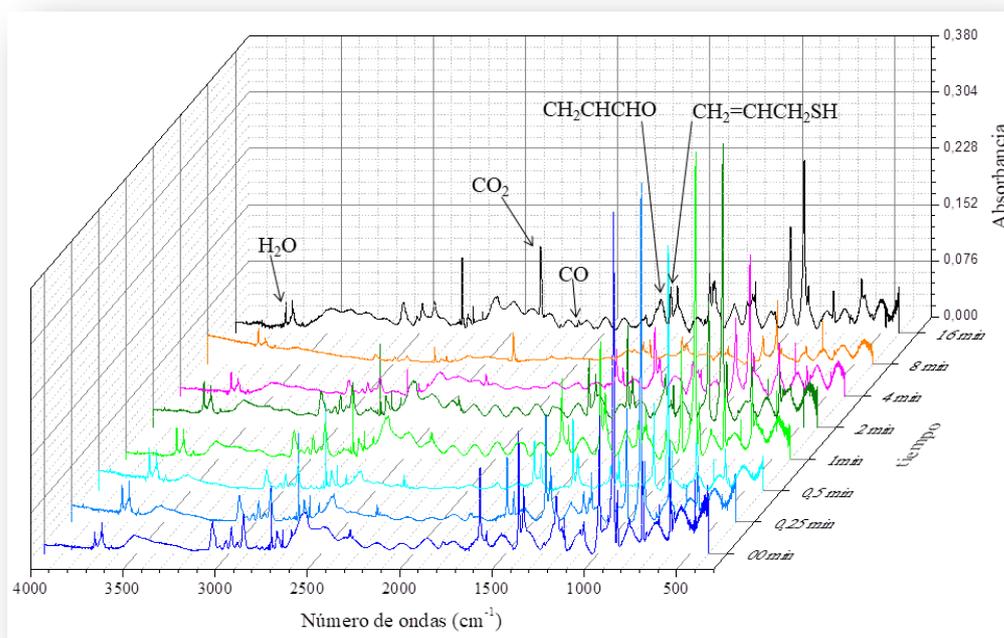


Figura 6.25 Espectros FTIR de la matriz DAS:D₂O:Ar en proporción 1:1:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

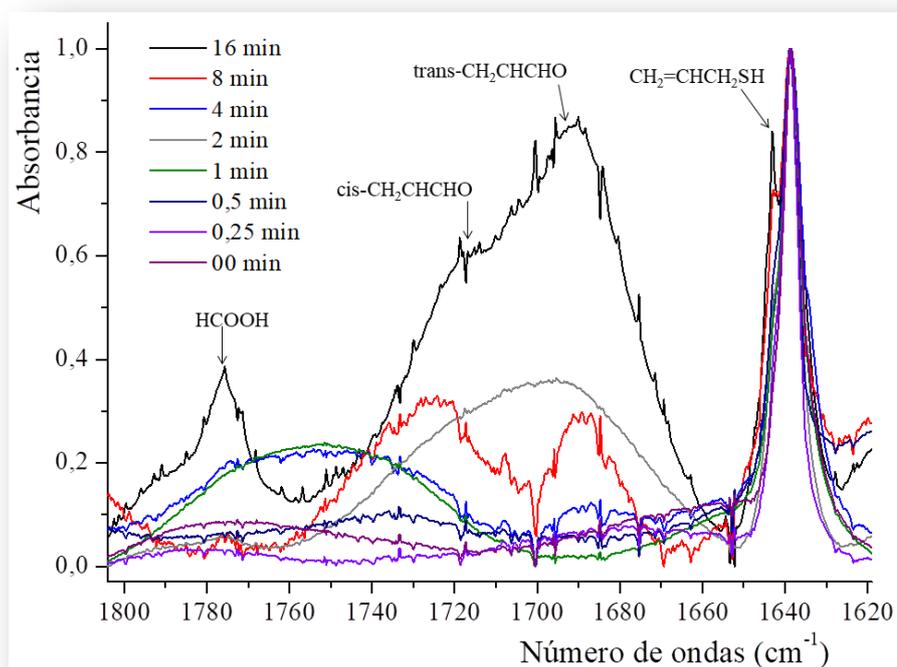


Figura 6.26 Espectros FTIR de la matriz DAS:D₂O:Ar en proporción 1:1:300 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 1804 y 1619 cm⁻¹.

6.8 Análisis de las mezclas DAS···H₂O y DAS···D₂O en fase gaseosa

Se realizó el estudio de la mezcla entre DAS y H₂O en fase gaseosa en proporciones aproximadamente 1:6 (2,7 milibar de DAS y 17,7 mbar de H₂O). El espectro IR de la mezcla inicial no presentó absorciones adicionales con respecto a los espectros IR de los monómeros, lo que permite concluir que no se produce reacción química entre los reactantes, siendo el DAS estable en presencia de agua. Posteriormente, la mezcla se irradió hasta 54 minutos, con detección en simultáneo de los espectros IR. No se observaron cambios en el espectro IR, es decir que la mezcla en fase gaseosa es estable ante la irradiación con energía de 200 a 800 nm (ver Figura 6.27).

También se realizó la experiencia en fase gaseosa con una mezcla de DAS:D₂O en proporciones 1:10 (3 milibar de DAS y 30 mbar de D₂O). La muestra se irradió con la misma energía de la experiencia anterior por un total de 49 minutos sin observar cambios, demostrando la estabilidad fotoquímica de la mezcla (ver Figura 6.28).

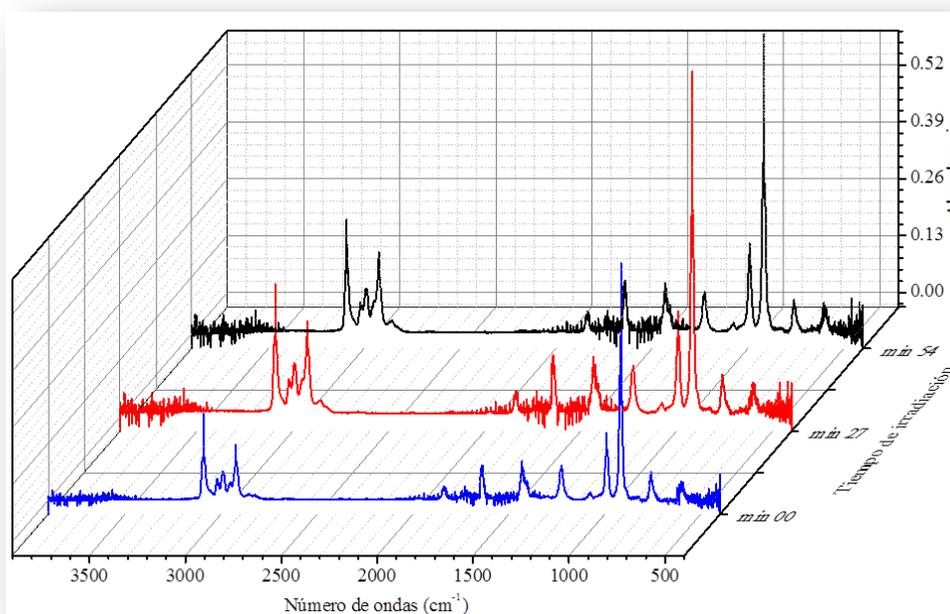


Figura 6.27 Espectros experimentales en fase gaseosa del DAS:H₂O en proporciones 1:6 a diferentes tiempos de irradiación; espectro negro antes de irradiar, espectro azul a 27 minutos y espectro verde a 54 minutos de irradiación.

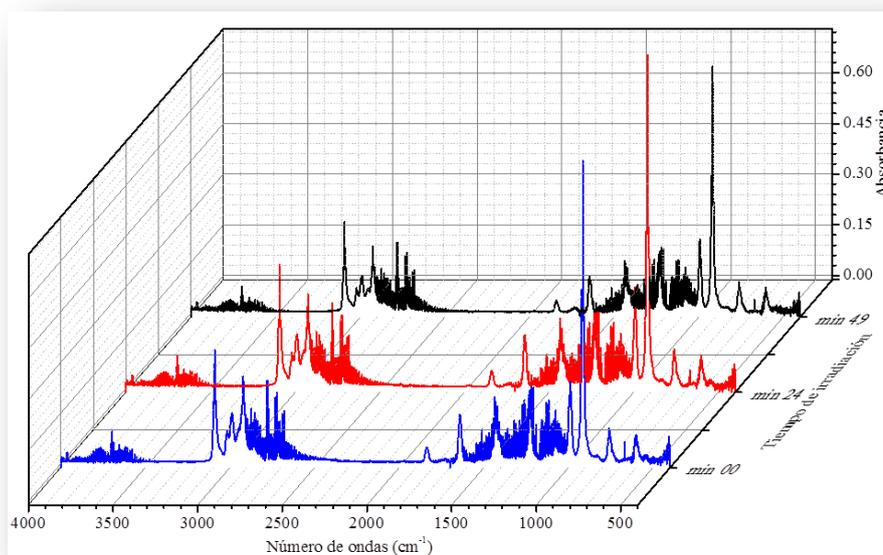


Figura 6.28 Espectros experimentales en fase gaseosa del DAS:D₂O en proporciones 1:10 a diferentes tiempos de irradiación; espectro azul antes de irradiar, espectro rojo a 24 minutos de irradiación y espectro negro a 49 minutos de irradiación.

6.9 Cálculos computacionales del complejo SATP···H₂O

Los complejos moleculares formados entre el SATP y H₂O fueron estudiados empleando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP) y el conjunto base 6-311++G(d,p). Se consideraron en principio dos posibles complejos, uno en el que el SATP interactúa con el agua a través del átomo de oxígeno, y el otro en el que la interacción se produce mediante el átomo de azufre. Como punto de partida para encontrar las geometrías de cada complejo molecular correspondiente a él o los mínimos de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía variando diferentes ángulos de torsión de los complejos en forma independiente: $\tau_1(\text{H1-O2-H3}\cdots\text{O4})$; $\tau_2(\text{O2-H3}\cdots\text{O4-C5})$ y $\tau_3(\text{H3}\cdots\text{O4-C5-C6})$ para los que ligan por el átomo de oxígeno y $\tau_4(\text{H1-O2-H3}\cdots\text{S4})$; $\tau_5(\text{O2-H3}\cdots\text{S4-C5})$ y $\tau_6(\text{H3}\cdots\text{S4-C5-O6})$ para los que ligan por el átomo de azufre del SATP. Las curvas de energía potencial se presentan en la Figura 6.29, en la que cada uno de los ángulos de torsión antes mencionados se variaron en intervalos de 10°, entre 0 y 360°.

Posteriormente los mínimos encontrados en los barridos fueron optimizados, permitiendo la

relajación de la totalidad de los parámetros geométricos en forma simultánea. Las estructuras de partida convergieron a cuatro mínimos de energía, que llamaremos (SATP···H₂O)–I, (SATP···H₂O)–II; (SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa Gaussian03 bajo el sistema operativo Windows.

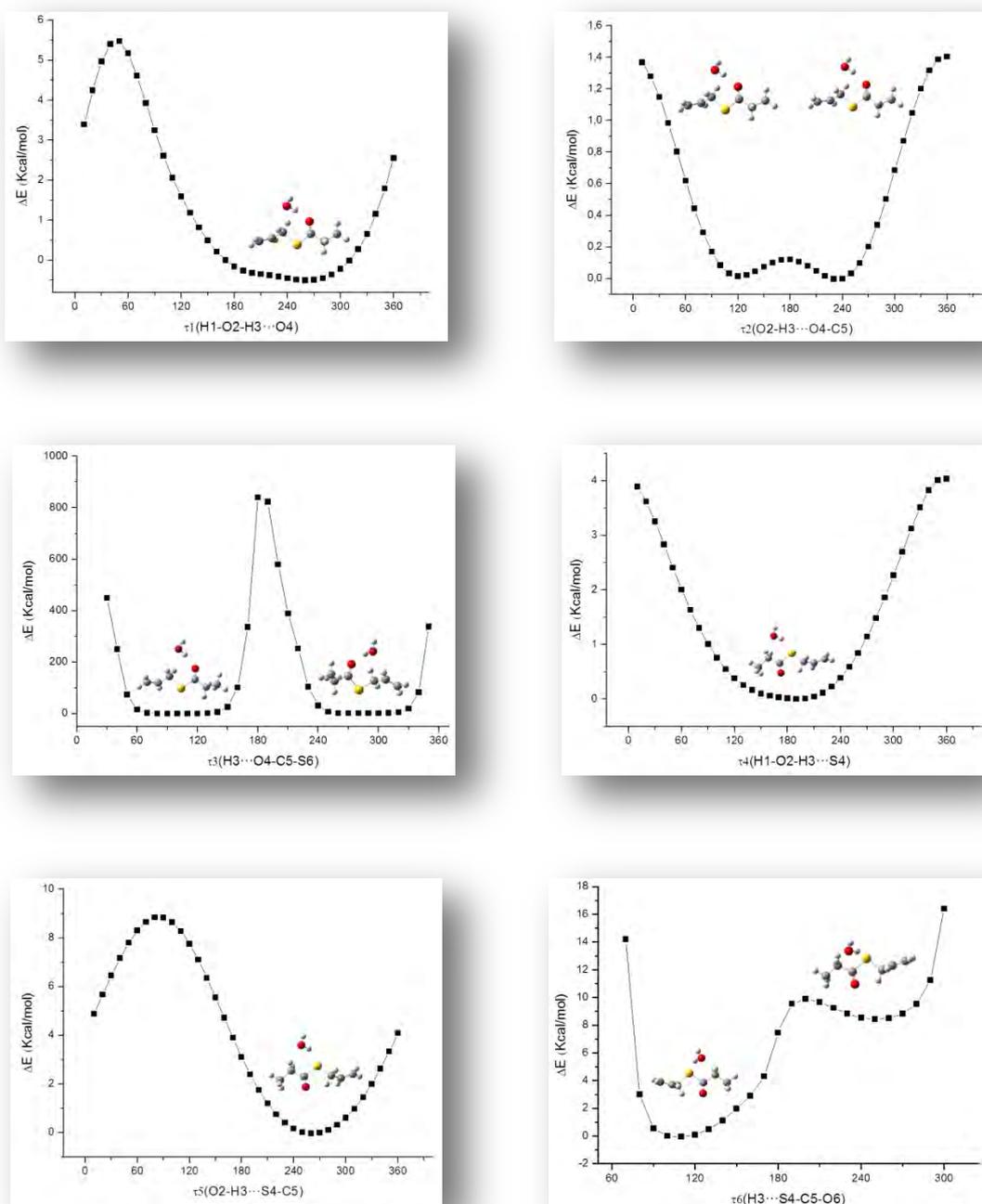


Figura 6.29 Curvas de energía potencial del complejo SATP···H₂O calculada con la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p) para la variación de τ_1 (H1–O2–H3···O4), τ_2 (O2–H3···O4–C5), τ_3 (H3···O4–C5–S6), τ_4 (H1–O2–H3···S4), τ_5 (O2–H3···S4–C5) y τ_6 (H3···S4–C5–O6) de 0 a 360°, en pasos de 10°.

Se trató de optimizar además la estructura del complejo que interacciona a través del doble enlace del grupo alilo, aunque la misma no convergió. En la Figura 6.30 se muestran los modelos moleculares de los cuatro complejos 1:1 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) y en la Tabla 6.10 se presentan los parámetros geométricos.

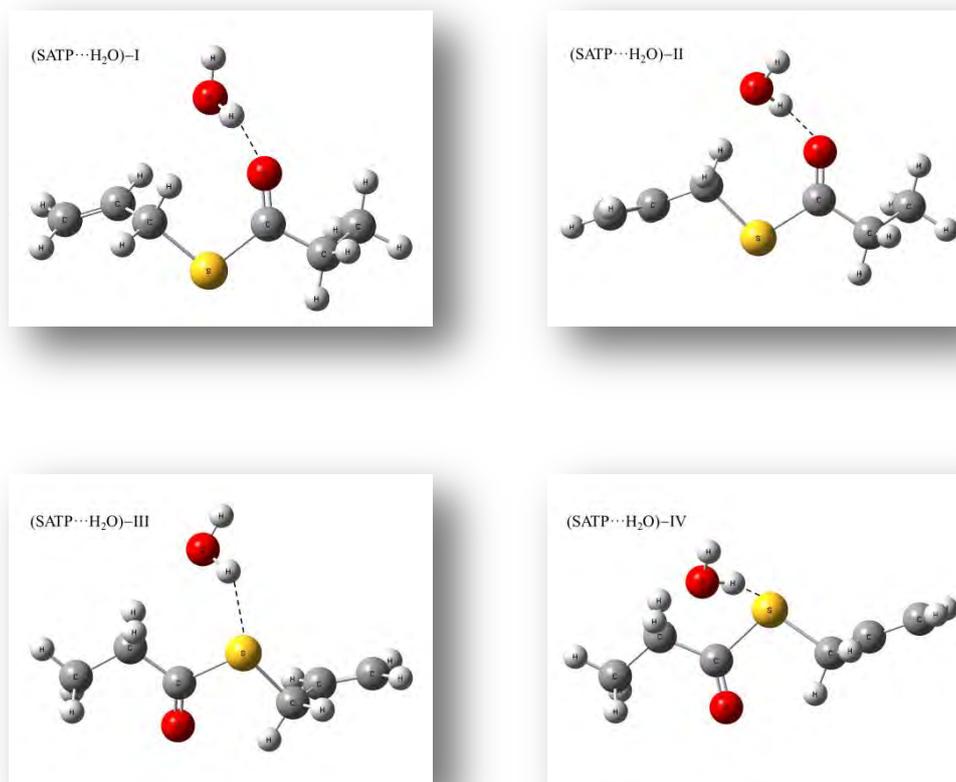


Figura 6.30 Complejos moleculares 1:1 formados entre SATP y H₂O utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p): complejos que ligan por el átomo de oxígeno (figuras en la parte superior), y complejos que ligan por el átomo de azufre (figuras en la parte inferior).

Tabla 6.10 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los diferentes complejos moleculares formados entre SATP y H₂O obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Parámetro Geométrico	(SATP···H ₂ O)-I	(SATP···H ₂ O)-II	(SATP···H ₂ O)-III	(SATP···H ₂ O)-IV
r(H-O)	0,961	0,961	0,962	0,962
r(O-H)	0,969	0,969	0,967	0,967

Parámetro Geométrico	(SATP···H ₂ O)–I	(SATP···H ₂ O)–II	(SATP···H ₂ O)–III	(SATP···H ₂ O)–IV
r(H···O)	1,957	1,944	–	–
r(H···S)	–	–	2,558	2,560
r(O=C10)	1,214	1,214	1,202	1,202
r(C10–C12)	1,518	1,519	1,515	1,515
r(C12–H14)	1,096	1,096	1,096	1,095
r(C12–H13)	1,092	1,096	1,095	1,096
r(C12–C15)	1,533	1,534	1,528	1,528
r(C15–H16)	1,092	1,093	1,092	1,092
r(C15–H17)	1,091	1,091	1,091	1,091
r(C15–H18)	1,092	1,092	1,092	1,092
r(S–C2)	1,851	1,851	1,848	1,847
r(S–C10)	1,786	1,783	1,832	1,832
r(C2–H5)	1,091	1,091	1,093	1,093
r(C2–H6)	1,091	1,089	1,090	1,090
r(C2–C3)	1,496	1,496	1,495	1,495
r(C3–H7)	1,087	1,087	1,087	1,087
r(C3=C4)	1,332	1,331	1,331	1,331
r(C4–H8)	1,086	1,085	1,086	1,085
r(C4–H9)	1,083	1,083	1,084	1,083
α(H–O–H)	105,571	105,407	105,516	105,580
α(O–H···O)	161,466	167,797	–	–
α(O–H···S)	–	–	147,454	147,537
α(H···O–C10)	130,773	133,975	–	–
α(H···S–C2)	–	–	113,595	117,099
α(H···S–C10)	–	–	90,065	91,127

Parámetro Geométrico	(SATP···H ₂ O)–I	(SATP···H ₂ O)–II	(SATP···H ₂ O)–III	(SATP···H ₂ O)–IV
$\tau(\text{H–O–H}\cdots\text{O})$	173,538	145,493	–	–
$\tau(\text{H–O–H}\cdots\text{S})$	–	–	–161,796	–152,937
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{O–C10})$	–14,870	–4,707	–	–
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{S–C2})$	–	–	–123,603	–125,608
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{S–C10})$	–	–	22,048	–22,778
$\tau(\text{H}\cdots\text{O–C10–S})$	–70,167	41,428	–	–
$\tau(\text{H}\cdots\text{O–C10–C12})$	110,324	–138,042	–	–
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C10–O})$	–	–	–118,421	–120,994
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C2–C3})$	–	–	5,320	–140,579
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C10–C12})$	–	–	–60,910	58,657

(SATP···H₂O)–I y (SATP···H₂O)–II = Complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV = Complejos que ligan por el átomo de azufre.

En la Tabla 6.11 se presentan los valores correspondientes a la sumatoria de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración dp . En los complejos moleculares SATP···H₂O que ligan por el átomo de oxígeno, el valor del parámetro dp es superior a los 0,1 Å con un valor de 0,78 y por lo tanto la interacción intermolecular puede ser explicada claramente a través del modelo “donor–aceptor. Lo mismo ocurre para el caso de los complejos (SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV, en que la interacción de la molécula de agua con el SATP se produce a través del azufre.

Tabla 6.11 Radios de van der Waals y distancia de penetración de van der Waals.

	(SATP···H ₂ O)–I	(SATP···H ₂ O)–II	(SATP···H ₂ O)–III	(SATP···H ₂ O)–IV
r_{vdW}^a	2,72	2,72	3,00	3,00
d_p^b	0,78	0,78	0,44	0,44

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 27.

^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{vdW} - r_{eq}$.

(SATP···H₂O)–I y (SATP···H₂O)–II= Complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV= Complejos que ligan por el átomo de azufre.

6.10 Estudio vibracional teórico de los complejos SATP···H₂O

Los complejos moleculares SATP···H₂O presentan 57 modos normales de vibración, de los cuales 48 están asociados a la molécula SATP, 3 corresponden a la molécula de H₂O y los 6 restantes son modos propios del complejo molecular SATP···H₂O.

Como se mencionó anteriormente, la formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales, tanto por la aparición de modos vibracionales propios del complejo, como por corrimientos en los modos de los monómeros. De acuerdo a los espectros calculados y su comparación con los correspondientes al SATP y a la molécula de agua, los corrimientos más importantes se esperan para el espectro del H₂O, así como también para las absorciones del SATP correspondientes a los estiramientos CH₂ $\nu_s(-CH_2-)$, el estiramiento del carbonilo $\nu(C=O)$; la deformación $\delta(=CH_2)$ del grupo alilo, el aleteo del grupo alilo $\omega(-CH_2-)$, la torsión CH₃ $\tau(CH_3)$, el balanceo del CH₂ del grupo alilo $\rho(=CH_2)$ y el estiramiento S–C en dirección del alilo $\nu(S-C)$, entre otros.

En la Tabla 6.12 se presentan los corrimientos teóricos en las absorciones más relevantes para el complejo molecular (SATP···H₂O)–I empleando diferentes aproximaciones:

B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/aug–cc–pVDZ,
 B3LYP/aug–cc–pVTZ, MP2/6–311+G*, M06–2X/aug–CC–pVDZ y
 M06–2X/aug–CC–pVTZ.²⁸

Se observó que el método teórico que mejor concuerda con la dirección de los corrimientos experimentales es el B3LYP/6-311+G(d,p). En la Tabla 6.13 se presentan los números de ondas calculados y los cambios en los números de ondas respecto de los monómeros debido a la formación de los complejos (SATP \cdots H₂O)-I, (SATP \cdots H₂O)-II, (SATP \cdots H₂O)-III y (SATP \cdots H₂O)-IV utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p).

Tabla 6.12 Corrimientos vibracionales teóricos y experimentales (en cm⁻¹) para el complejo molecular (SATP···H₂O)–I obtenido utilizando diferentes aproximaciones.

Corrimientos ^a	(SATP···H ₂ O)–I							Matriz de Ar (Exp)
	B3LYP 6-311++G(3df,2p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	B3LYP aug-CC-pVDZ	B3LYP aug-CC-pVTZ	MP2 6-31-G*	M06-2X aug-CC-pVDZ	M06-2X aug-CC-pVTZ	
$\Delta v_{as(HOH)}$	-25,1	-26,9	-28,5	-23,3	-38,5	-26,7	-22,3	-30,4
$\Delta v_{s(HOH)}$	-105,1	-83,7	-108,5	-102,6	-68,8	-96,8	-100,1	-84,8
$\Delta v_{s SATP (-CH_2-)}$	-2,6	+5,8	+1,3	+2,5	+0,7	+7,1	+9,1	+0,7
$\Delta v_{SATP (C=O)}$	-33,3	-33,5	-34,1	-33,2	-8,1	-30,2	-28,3	-0,1
$\Delta \delta_{(HOH)}$	+22,3	+22,0	+24,0	+18,2	+12,9	+34,5	+25,7	+9,5
$\Delta \delta_{(=CH_2)}$	+2,9	+1,0	+7,0	+2,9	+12,6	+25,7	+14,2	+2,1
$\Delta \omega_{(-CH_2-)alilo}$	+4,9	+2,0	+7,9	+5,7	-0,3	+7,3	+9,5	+0,5
$\Delta \tau_{(CH_3)}$	+6,4	+8,7	+3,4	+6,3	+2,1	+4,4	+3,9	+0,5
$\Delta \rho_{(=CH_2)}$	+19,5	-5,8	+12,7	+18,4	+22,5	+17,8	+14,5	-0,7
$\Delta v_{(S-C-C)alilo}$	-2,5	-0,9	-4,3	-3,0	+2,6	+3,6	+1,5	-0,3

^a Diferencia entre el valor del modo normal en el complejo y el mismo modo normal en el monómero.

Tabla 6.13 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares SATP···H₂O, mediante la aproximación B3LYP/6-31++G(d,p).

(SATP···H ₂ O)-I ^a	Δv^b	(SATP···H ₂ O)-II ^a	Δv^b	(SATP···H ₂ O)-III ^a	Δv^b	(SATP···H ₂ O)-IV ^a	Δv^b	Asignación
3745,2	-26,9	3743,2	-28,9	3741,3	-30,8	3742,2	-29,9	$\nu_{as}(\text{HOH})$
3587,5	-83,7	3570,2	-101,0	3594,2	-77,0	3596,2	-75,0	$\nu_s(\text{HOH})$
2912,7	+5,8	2911,7	+4,8	2911,7	+4,8	2912,7	+5,8	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$
1659,1	-33,5	1655,3	-37,3	1712,0	+19,4	1713,0	+20,4	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1562,0	+22,0	1564,0	+24,0	1549,6	+9,9	1546,7	+6,7	$\delta(\text{HOH})$
1357,3	+1,0	1355,3	-1,0	1362,1	+5,8	1362,1	+5,8	$\delta(=\text{CH}_2)$
1218,0	+2,0	1222,7	+6,7	1218,0	+2,0	1219,8	+3,8	$\omega(-\text{CH}_2-)_{\text{alilo}}$
1078,6	+8,7	1077,6	+7,7	1062,2	-7,7	1061,2	-8,7	$\tau(\text{CH}_3)$
1069,9	-5,8	1056,4	-7,7	1048,7	+15,4	1049,7	-14,4	$\rho(=\text{CH}_2)$
576,7	-0,9	571,0	-4,8	576,7	+0,9	574,8	-1,0	$\nu(\text{S}-\text{C}-\text{C})_{\text{alilo}}$

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 30.

(SATP···H₂O)-I y (SATP···H₂O)-II= Complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O)-III y (SATP···H₂O)-IV= Complejos que ligan por el átomo de azufre.

^b $\Delta v = \nu_{\text{Complejo}} - \nu_{\text{monómero}}$.

6.11 Energías, energías de interacción y análisis NBO de los complejos 1:1 SATP···H₂O

Se calcularon las energías para los complejos moleculares formados entre el SATP y el H₂O. En la Tabla 6.14 se presentan las diferencias de energía entre el complejo molecular (SATP···H₂O)–I y los monómeros sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$), corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las diferencias de energías definida por Nagy y colaboradores (ΔE)²⁹ y las correcciones BSSE y GEOM para el complejo molecular (SATP···H₂O)–I, calculadas empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/aug–cc–pVDZ, B3LYP/aug–cc–pVTZ, MP2/6–311+G*, M06–2X/aug–CC–pVDZ y M06–2X/aug–CC–pVTZ.²⁸

Los complejos moleculares (SATP···H₂O)–I, (SATP···H₂O)–II, (SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV presentan energías negativas, es decir en todos los casos las aproximaciones teóricas utilizadas predicen que los aductos son más estables que los monómeros no interactuantes. Como puede observarse en la Tabla 6.15, las formas (SATP···H₂O)–I y (SATP···H₂O)–II presentan energías comparables, de acuerdo al modelo B3LYP/6–311+G(d,p). Por otra parte, las estructuras (SATP···H₂O)–III y (SATP···H₂O)–IV tienen energías comparables entre sí, y aproximadamente 1.5 kcal/mol por encima de las anteriores. Es decir que los complejos que ligan por el átomo de oxígeno se predicen con una mayor estabilidad que los que interactúan a través del átomo de azufre del SATP.

La mayor energía de estabilización orbital la presenta el complejo molecular (SATP···H₂O)–II, con un valor calculado de –2,94 Kcal/mol, aunque para los otros complejos los valores son del mismo orden. La interacción se produce entre un par libre del átomo de oxígeno del SATP localizado en un orbital p y el orbital $\sigma^*(O-H)$ de la molécula de H₂O. En la Figura 6.31 se muestra una representación esquemática de esta interacción a través del solapamiento entre los orbitales involucrados.

Tabla 6.14. Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para el complejo molecular (SATP···H₂O)–I utilizando diferentes aproximaciones. Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	(SATP···H ₂ O)–I						
	B3LYP 6-311++G(3df,2p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	B3LYP aug-CC-pVDZ	B3LYP aug-CC-pVTZ	MP2 6-31-G*	M06-2X aug-CC-pVDZ	M06-2X aug-CC-pVTZ
$\Delta E^{s/corr}$	-4,39	-4,78	-4,45	-4,15	-4,68	-5,62	-5,10
ΔE^{CP}	-4,72	-4,98	-4,59	-4,66	-4,55	-6,10	-6,34
ΔE	-4,07	-4,22	-3,92	-4,04	-3,81	-5,00	-5,31
BSSE	-0,31	-0,45	-0,53	-0,11	-0,87	-0,62	-0,20
GEOM	0,64	0,75	0,67	0,62	0,74	1,09	1,04
q (e)	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,008	0,008
$\Delta E^{(2)}_{(lp\ O) \rightarrow \sigma^*(H-O)}$	-3,05	-2,24	-4,17	-2,84	-6,12	-4,89	-3,44

Tabla 6.15 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares SATP···H₂O con el modelo B3LYP6-311++G(d,p). Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	B3LYP 6-311++G(d,p)			
	(SATP···H ₂ O)-I	(SATP···H ₂ O)-II	(SATP···H ₂ O)-III	(SATP···H ₂ O)-IV
$\Delta E^{s/corr}$	-5,04	-4,78	-3,35	-3,04
ΔE^{CP}	-4,60	-4,50	-3,05	-2,77
ΔE	-4,27	-4,22	-2,83	-2,54
BSSE	-0,76	-0,55	-0,51	-0,49
GEOM	0,33	0,75	0,21	0,23
q (e)	0,005	0,010	0,011	0,011
$\Delta E^{(2)}_{(lp\ O)\rightarrow\sigma^*(H-O)}$	-2,50	-2,94	–	–
$\Delta E^{(2)}_{(lp\ S)\rightarrow\sigma^*(H-O)}$	–	–	-2,66	-2,64

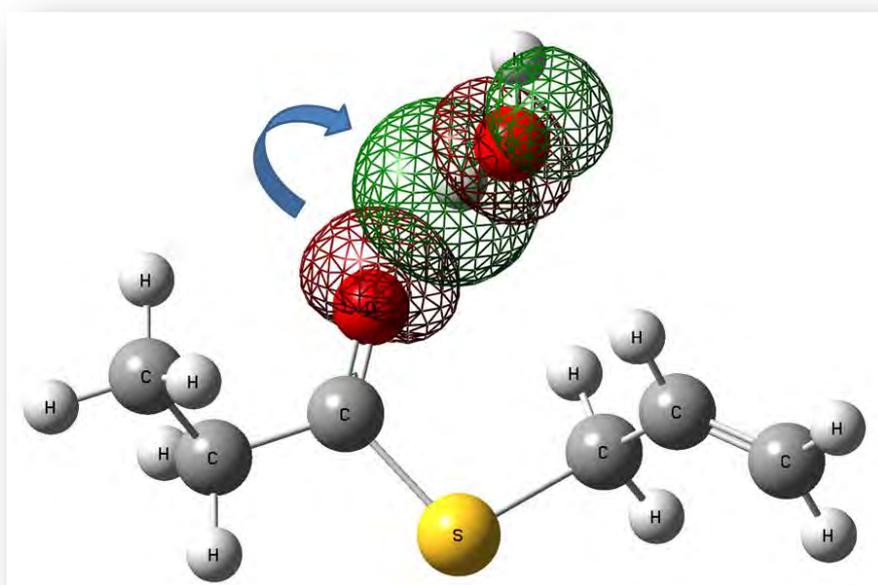


Figura 6.31 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del SATP ($lp\ O$) y el orbital $\sigma^*(O-H)$ de la molécula de H₂O en el complejo molecular (SATP···H₂O)-I.

6.12 Resultados experimentales de los complejos SATP···H₂O y SATP···D₂O

Las mezclas gaseosas de SATP y H₂O diluidas en argón en proporciones SATP:H₂O:Ar 1:1:600 (1,6 mbar de SATP, 1,7 mbar de H₂O y 1000 mbar de argón) fueron depositadas en el portamuestra enfriado a 10 K. Luego de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR que se presenta en la Figura 6.32. En esta Figura se incluye el espectro del SATP, en ausencia de agua, medido en las mismas condiciones. Pueden observarse claramente bandas adicionales en el espectro de la mezcla, como consecuencia de la formación de uno o más complejos moleculares. La formación de estos complejos se produce a través de la interacción tipo puente de hidrógeno entre uno de los átomos de hidrógeno del H₂O y tanto el oxígeno o el azufre del SATP.

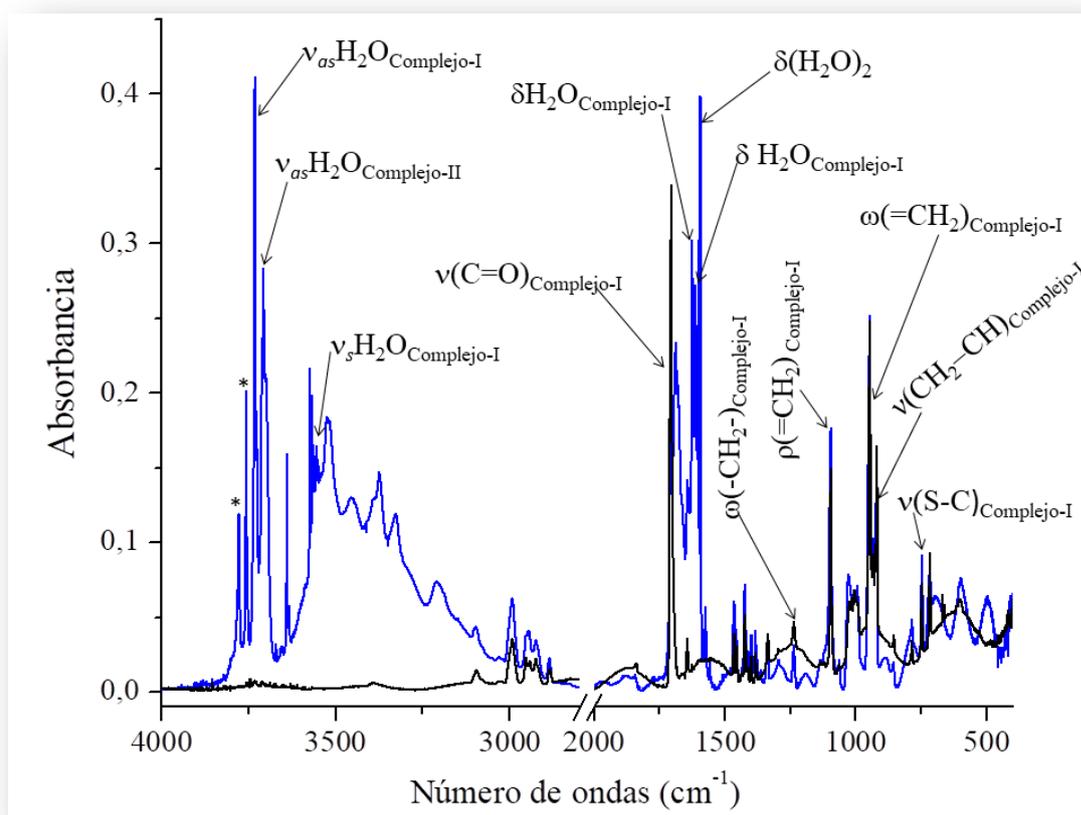


Figura 6.32 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), SATP:Ar en proporción 1:600 (línea negra) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹. Las bandas vibrorrotacionales del H₂O se indican con un asterisco.

La absorción correspondiente a la deformación δ ($=\text{CH}_2$), que presenta un corrimiento de $2,1 \text{ cm}^{-1}$ hacia mayores números de ondas respecto de la molécula SATP libre, como se puede ver en la Figura 6.33, fue asignada al complejo (SATP \cdots H₂O)-I ya que el resultado del cálculo tiene la misma orientación. El corrimiento experimental de la banda a $1336,6 \text{ cm}^{-1}$ (δ ($=\text{CH}_2$)) en el espectro del complejo con respecto al valor de $1334,5 \text{ cm}^{-1}$ (molécula de SATP libre) se puede observar claramente en la Figura 6.33.

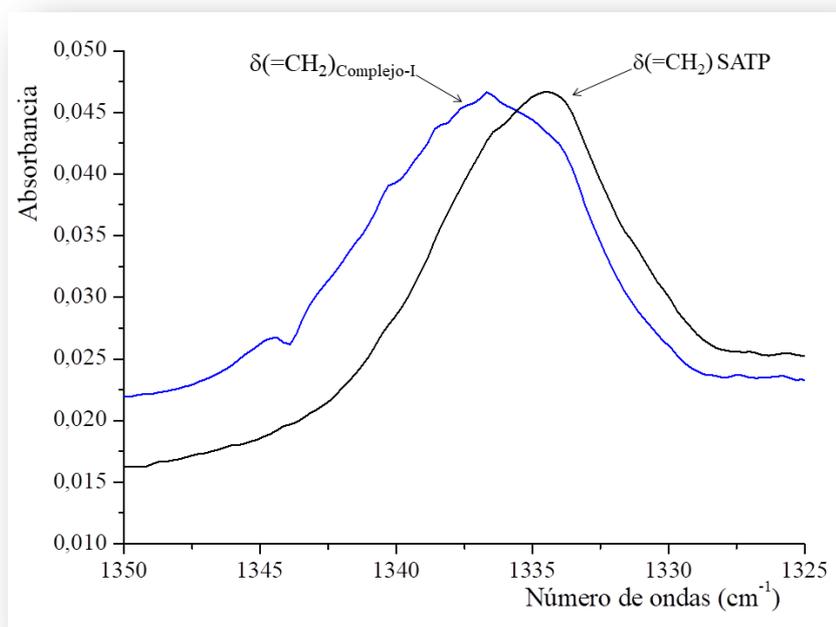


Figura 6.33 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), y SATP:Ar en proporción 1:600 (línea negra) en la zona de 1350 a 1325 cm^{-1} .

En la Figura 6.34 se observa el corrimiento experimental del complejo (SATP \cdots H₂O)-I para la torsión del CH₃ ($\tau(\text{CH}_3)$) a $1094,4 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a una banda del SATP libre, a $1093,9 \text{ cm}^{-1}$ con un corrimiento entre ambos de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Para la absorción del estiramiento ν (S-C) a $745,8 \text{ cm}^{-1}$ se nota un corrimiento de solo $0,3 \text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de onda, en coincidencia con el sentido que predice el cálculo para el corrimiento de esta absorción al formarse el complejo (ver Figura 6.35).

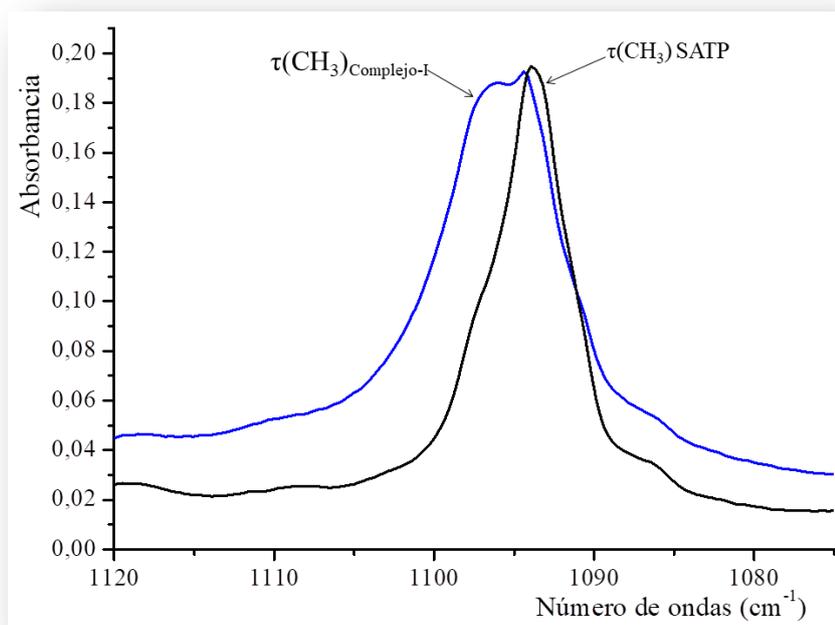


Figura 6.34 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), y SATP:Ar en proporción 1:600 (línea negra) en la zona de 1120 a 1075 cm⁻¹.

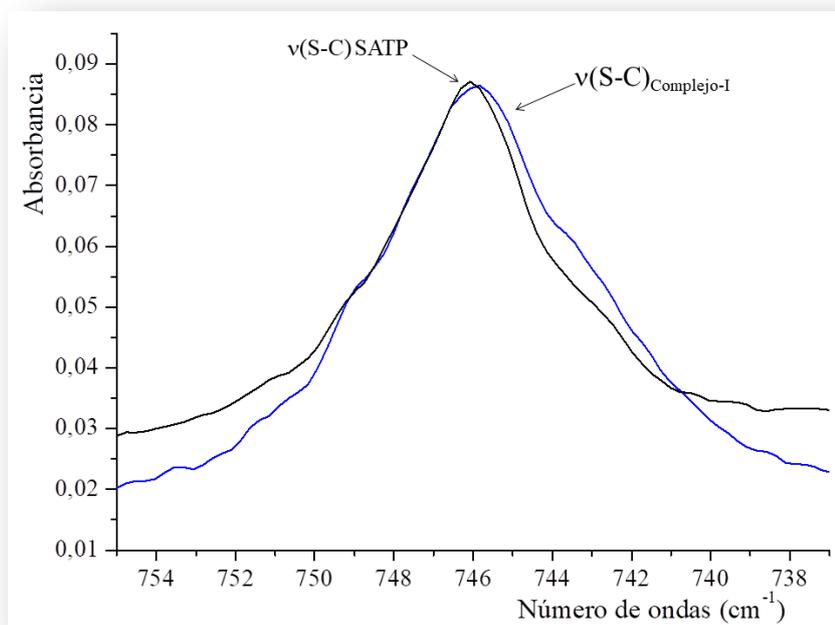


Figura 6.35 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), y SATP:Ar en proporción 1:600 (línea negra) en la zona de 755 a 737 cm⁻¹.

En la Figura 6.36 podemos observar las absorciones IR nuevas que atribuimos a las deformaciones en el espectro de la mezcla SATP y H₂O correspondiendo a los complejos (SATP \cdots H₂O)–I, (SATP \cdots H₂O)–II, (SATP \cdots H₂O)–III y (SATP \cdots H₂O)–IV. Por otro lado las bandas que están numeradas con (1) (2), (3), (4) y (5) corresponden a la deformación del dímero aceptor H₂O, a la deformación del complejo H₂O \cdots CO₂, a la deformación del trímero aceptor H₂O, a la deformación del dímero donador H₂O y la deformación de los múltiplos H₂O respectivamente.^{10,26} En la Figura 6.37 se presentan las bandas IR simuladas para los cuatro complejos junto con la banda del H₂O en la región de la deformación, en coincidencia con lo observado experimentalmente.

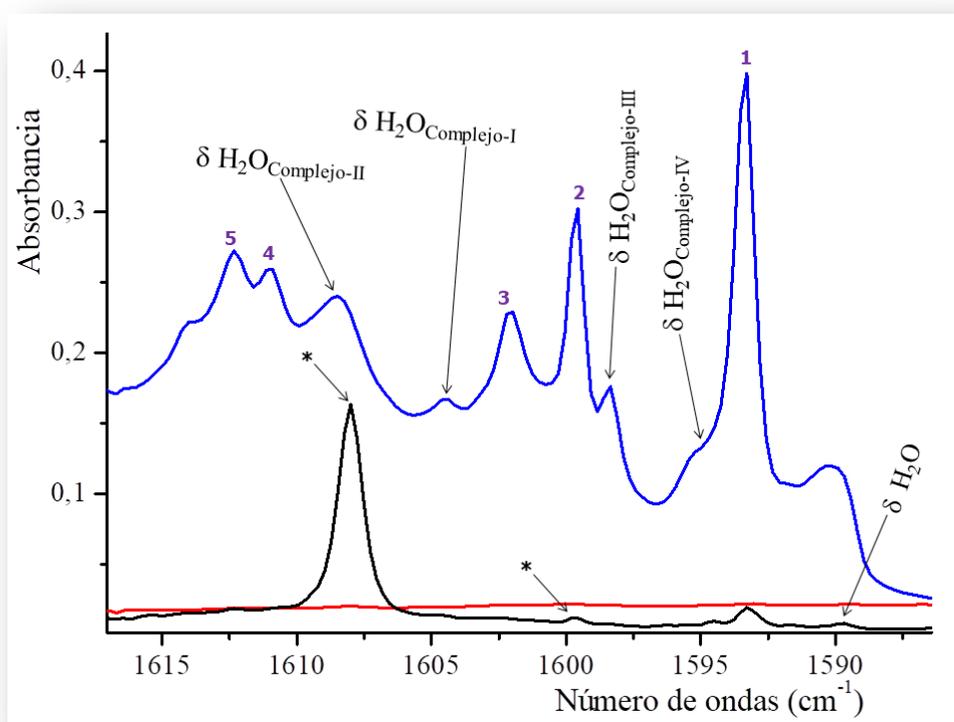


Figura 6.36 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), SATP:Ar en proporción 1:600 (línea roja), H₂O:Ar en proporción 1:300 (línea negra) y asignaciones para el dímero aceptor del H₂O (1), H₂O \cdots CO₂ (2), trímero aceptor H₂O (3), dímero donador H₂O (4) y múltiplos H₂O (5), en la zona de 1617 a 1586 cm⁻¹. Las bandas vibrorrotacional del H₂O se indican con un asterisco.

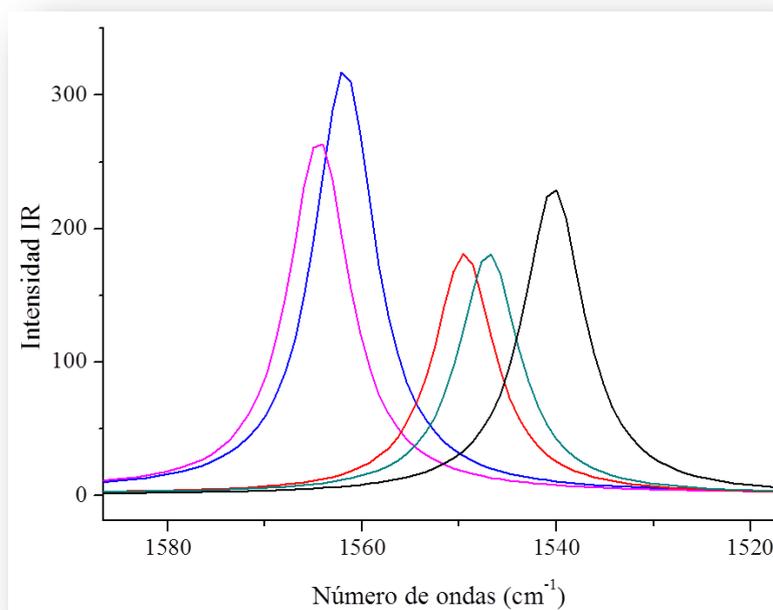


Figura 6.37 Espectros teóricos del agua (negro), del complejo (SATP···H₂O)-I (azul), del complejo (SATP···H₂O)-II (violeta), del complejo (SATP···H₂O)-III (rojo) y del complejo (SATP···H₂O)-IV (verde) calculados mediante el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Para complementar el análisis realizado para los complejos de H₂O y SATP se realizó la matriz de la mezcla SATP:D₂O en argón (ver Figura 6.38 y Figura 6.39) y se comparó el espectro IR de la matriz obtenida con los espectros IR de los monómeros del SATP y D₂O en matriz de Ar, para poder determinar los valores de los corrimientos de las bandas IR.

En la Tabla 6.16 se presentan las absorciones observadas experimentalmente y asignadas tentativamente a los complejos moleculares (SATP···H₂O)-I, (SATP···H₂O)-II, (SATP···H₂O)-III, y (DAS···H₂O)-IV, aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales con el modelo 6-311++G(d,p). La tabla también incluye los datos correspondientes a los ensayos realizados con agua deuterada.

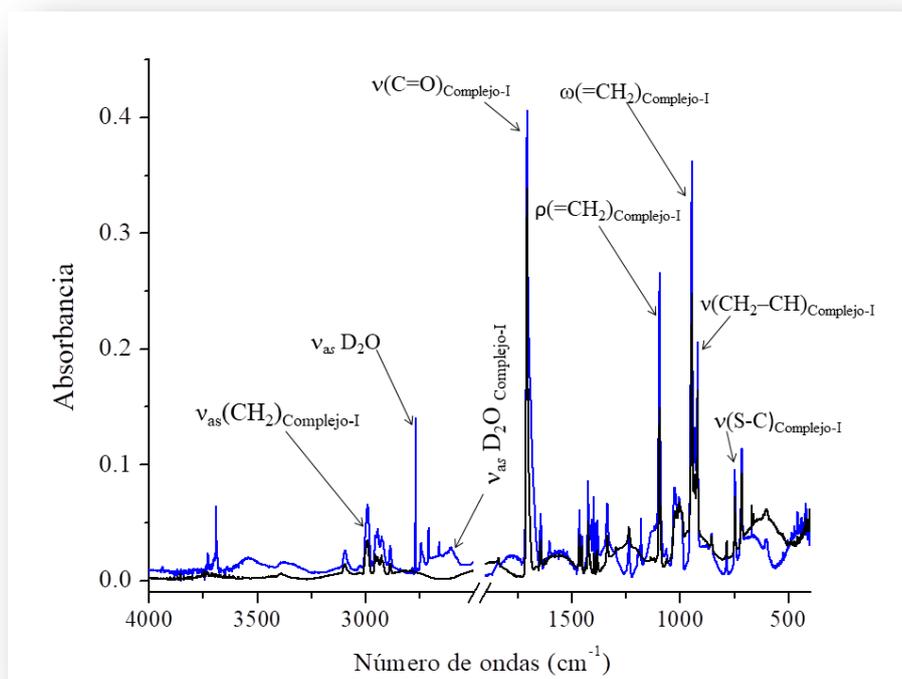


Figura 6.38 Espectros FTIR de la matriz SATP:D₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), y SATP:Ar en proporción 1:600 (línea negra) en la zona en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

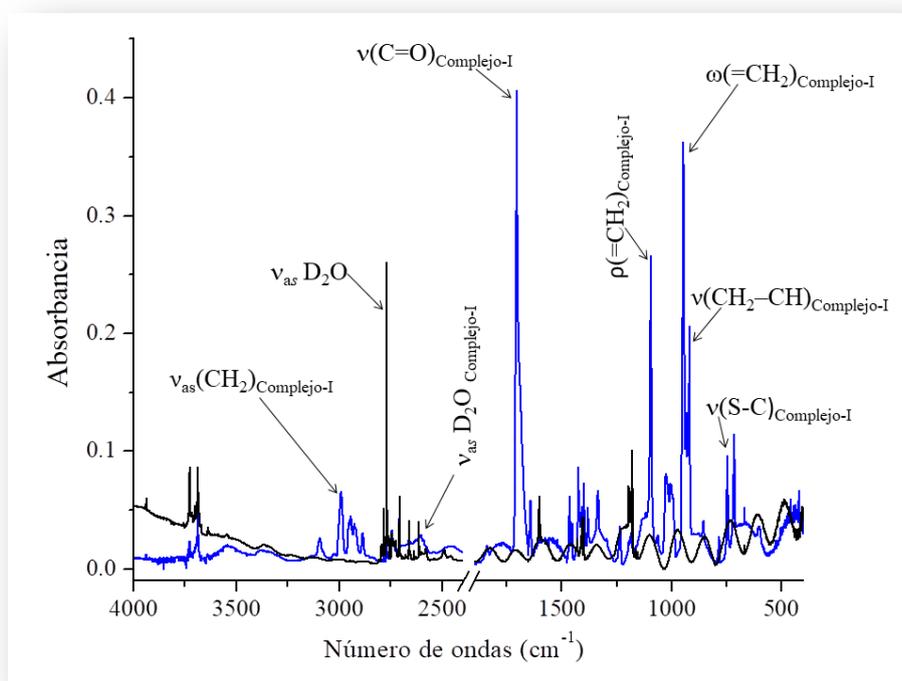


Figura 6.39 Espectros FTIR de la matriz SATP:D₂O:Ar en proporción 1:1:600 (línea azul), y D₂O:Ar en proporción 1:300 (línea negra) en la zona en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

Tabla 6.16 Números de ondas (en cm⁻¹) experimentales y calculados para los complejos moleculares SATP···H₂O y SATP···D₂O obtenidos mediante el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p)						Asignación
SATP···H ₂ O	Δv	SATP···D ₂ O	Δv	SATP···H ₂ O ^a	Δv	SATP···D ₂ O ^a	Δv	
3701,6	-30,4	2742,7	-27,3	3745,2	-26,9	2738,1	-26,5	$\nu_{as}(\text{HOH})_{\text{Complejo-I}}$
3699,5	-32,5	–	–	3743,2	-28,9	2735,8	-28,8	$\nu_{as}(\text{HOH})_{\text{Complejo-II}}$
3696,5	-35,5	–	–	3742,3	-29,8	2737,7	-26,9	$\nu_{as}(\text{HOH})_{\text{Complejo-IV}}$
3694,9	-37,1	–	–	3741,3	-30,8	2736,8	-27,8	$\nu_{as}(\text{HOH})_{\text{Complejo-III}}$
3563,0	-75,0	–	–	3596,2	-74,9	2598,4	-48,0	$\nu_s(\text{HOH})_{\text{Complejo-IV}}$
3557,4	-80,6	–	–	3594,2	-76,9	2597,4	-49,0	$\nu_s(\text{HOH})_{\text{Complejo-III}}$
3553,2	-84,8	2603,1	-55,7	3587,5	-83,6	2593,5	-52,9	$\nu_s(\text{HOH})_{\text{Complejo-I}}$
3524,0	-114,0	–	–	3570,2	-100,9	2583,0	-63,4	$\nu_s(\text{HOH})_{\text{Complejo-II}}$
2886,4	+0,7	2886,1	+0,4	2912,7	+5,8	2912,7	+5,8	$\nu_s(-\text{CH}_2^-)_{\text{Complejo-I}}$
1709,0	-0,1	1709,0	-0,1	1659,1	-33,6	1657,2	-35,5	$\nu(\text{C=O})_{\text{Complejo-I}}$
1705,2	-0,1	1705,2	-0,1					
1642,2	-1,0	1642,2	-1,0	1629,3	-0,7	1629,3	-0,7	$\nu(\text{C=C})_{\text{Complejo-I}}$
1604,3	+14,3	–	–	1564,1	+24,1	1142,0	+14,5	$\delta(\text{HOH})_{\text{Complejo-II}}$
1599,5	+9,5	1186,7	+11,8	1562,0	+22,0	1141,0	+13,5	$\delta(\text{HOH})_{\text{Complejo-I}}$

Matriz de Ar		B3LYP/6-311++G(d,p)						Asignación
SATP···H ₂ O	Δv	SATP···D ₂ O	Δv	SATP···H ₂ O ^a	Δv	SATP···D ₂ O ^a	Δv	
1598,3	+8,3	–	–	1549,5	+9,5	1132,3	+4,8	$\delta(\text{HOH})_{\text{Complejo-III}}$
1595,0	+5,0	–	–	1546,7	+6,7	1130,4	+2,9	$\delta(\text{HOH})_{\text{Complejo-IV}}$
1336,6	+2,1	1335,0	+0,5	1386,1	–2,0	1386,1	–2,0	$\delta(=\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
				1391,0	+2,9	1391,0	+2,9	$\delta(=\text{CH}_2)_{\text{Complejo-II}}$
1235,7	+0,5	1235,6	+0,5	1218,0	+2,0	1218,0	+2,0	$\omega(-\text{CH}_2-)_{\text{Complejo-I}}$
1094,4	+0,5	1094,0	+0,1	1078,6	+8,7	1078,6	+8,7	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{Complejo-I}}$
1062,0	+0,7	1062,0	+0,5	1069,6	+5,8	1069,6	+5,8	$\rho(=\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
745,0	–0,3	745,7	–0,4	576,7	+0,9	576,7	+0,9	$\nu(\text{S-C-C})_{\text{Complejo-I}}$
				571,0	–4,8	571,0	–4,8	$\nu(\text{S-C-C})_{\text{Complejo-II}}$

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 30.

Complejo I= (complejo que liga por el átomo de oxígeno).

Complejo II= (complejo que liga por el átomo de oxígeno).

Complejo III= (complejo que liga por el átomo de azufre).

Complejo IV= (complejo que liga por el átomo de azufre).

La matriz conteniendo SATP, H₂O y Ar se irradió con una energía de 200 a 800 nm. Como consecuencia de la irradiación se detectó la aparición de nuevas absorciones identificadas como CO a 2137,7 cm⁻¹; CO₂ a 2341,8 cm⁻¹, CH₃CH=C=O a 2124,2 cm⁻¹, HC(O)OH 1777,0 cm⁻¹ (ver Figura 6.40). La fotoquímica del SATP fue descrita detalladamente en el capítulo 4 de esta Tesis. En la Figura 6.41 se puede observar claramente como la banda característica del ν_s (HOH) complejo-I ubicada a 3553,2 cm⁻¹ disminuye al transcurrir la fotólisis, al igual que las bandas de los otros complejos. En la Figura 6.42 se observa la zona del espectro correspondiente a metilcetena (CH₃CH=C=O), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) y en la Figura 6.43 la zona carbonílica, donde se observa la formación del ácido fórmico (HC(O)OH), originadas presumiblemente a partir de la fotólisis del complejo SATP···H₂O.

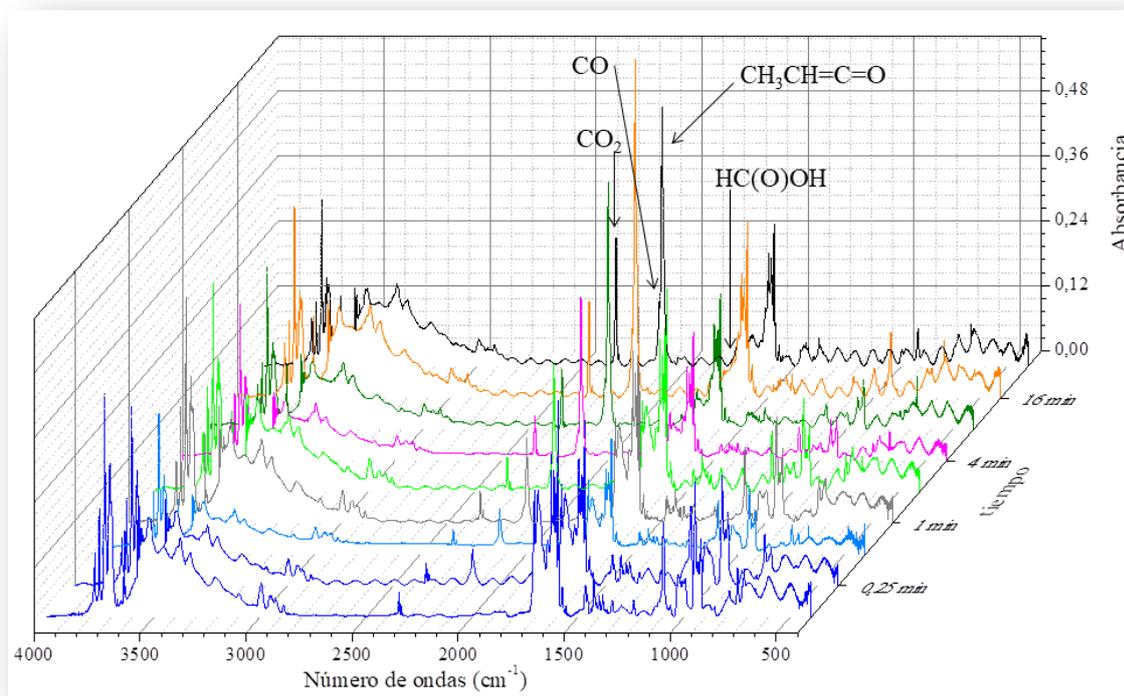


Figura 6.40 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

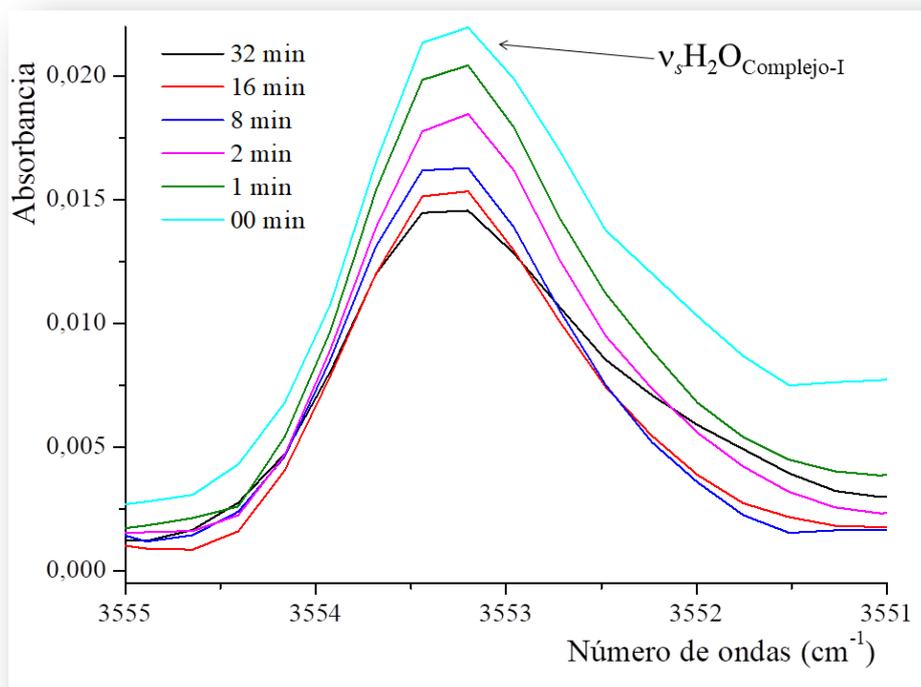


Figura 6.41 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 3555 y 3551 cm⁻¹.

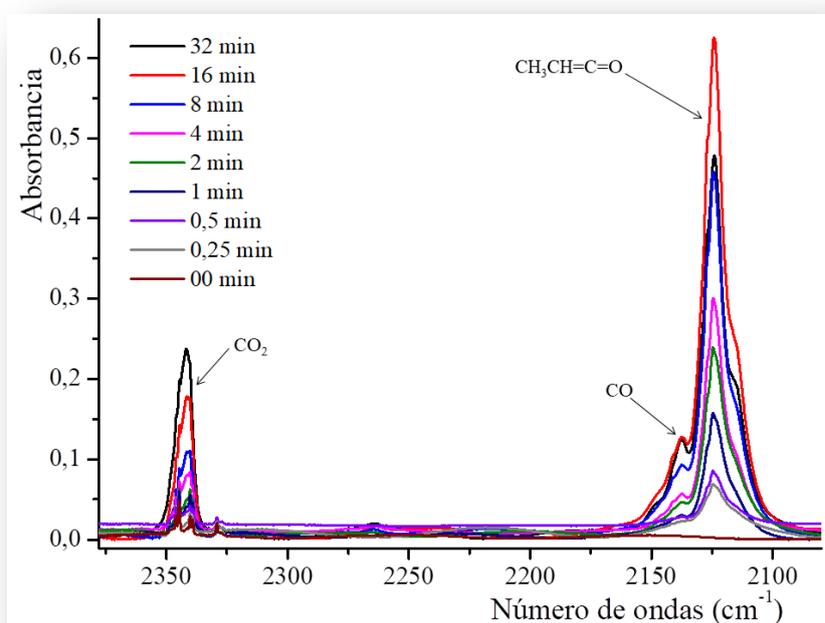


Figura 6.42 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 2377 y 2079 cm⁻¹.

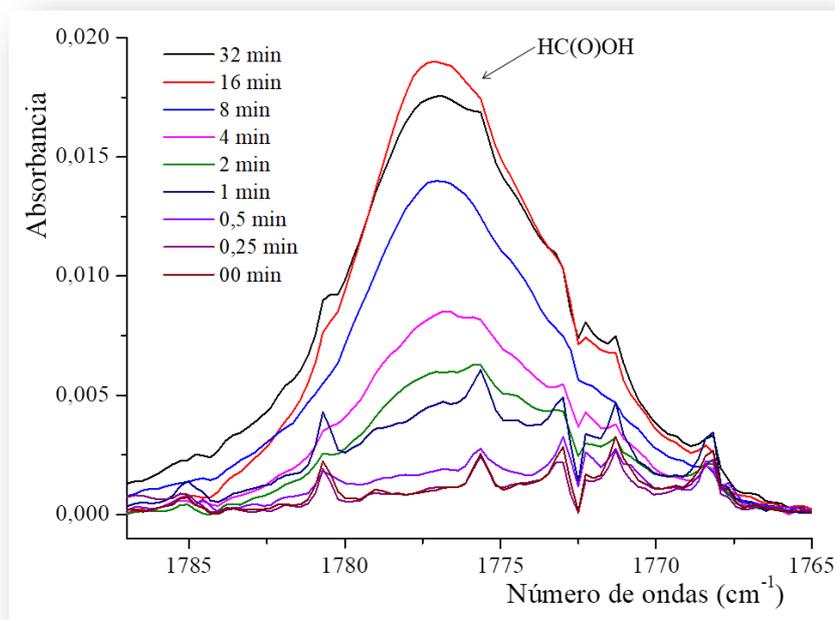


Figura 6.43 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 1787 y 1765 cm⁻¹.

Al empezar la irradiación de la muestra de SATP:D₂O:Ar en proporciones de 1:1:600 (1,5 mbar de SATP, 1,7 mbar de D₂O y 1000 mbar de argón) con una energía de 200–800 nm, se observó el crecimiento de las bandas de productos ya identificadas en el capítulo 4, en el que se explica con detalle los procesos fotoquímicos que ocurren para este compuesto aislado en matriz de Ar, originados a partir de los sitios de matriz que solo contienen SATP. Los espectros a diferentes tiempos de irradiación se pueden ver en la Figura 6.44. En la Figura 6.45 se acota una zona del espectro donde se observa la formación de CO₂ a medida que aumentan los tiempos de irradiación. En la Figura 6.46 se observa la zona del espectro que permite detectar la formación de metilcetena (CH₃CH=C=O) con un máximo de producción a los 16 minutos, tiempo a partir del cual se empieza a consumir, y también la formación del monóxido de carbono (CO), ambos detallados en el capítulo 4 de esta Tesis.

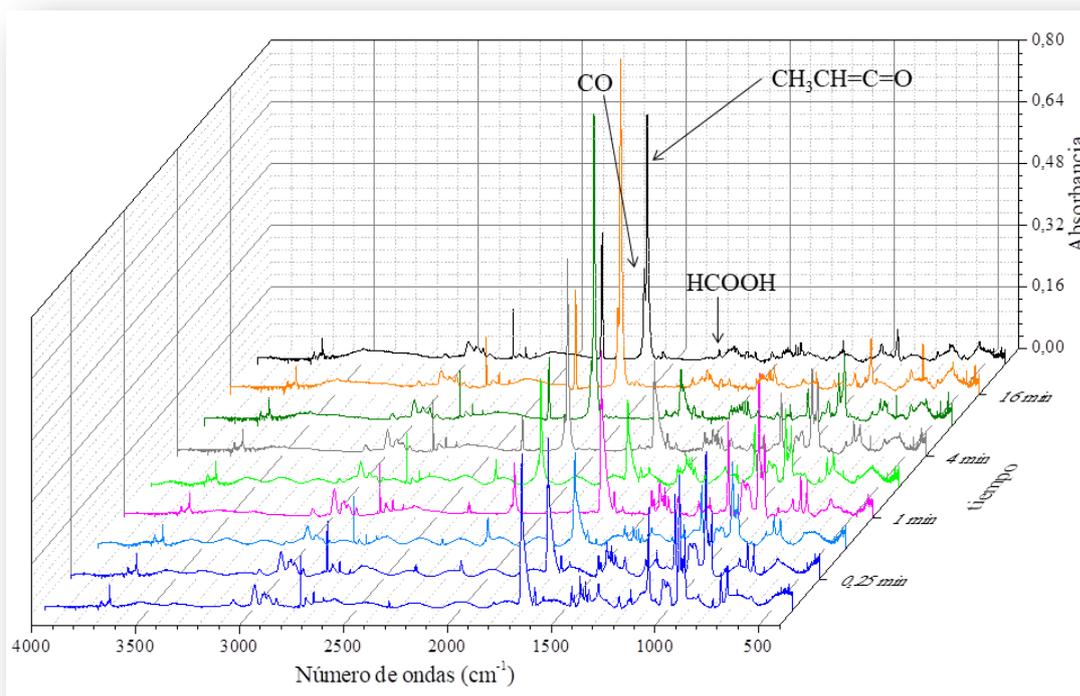


Figura 6.44 Espectros FTIR de la matriz SATP:D₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

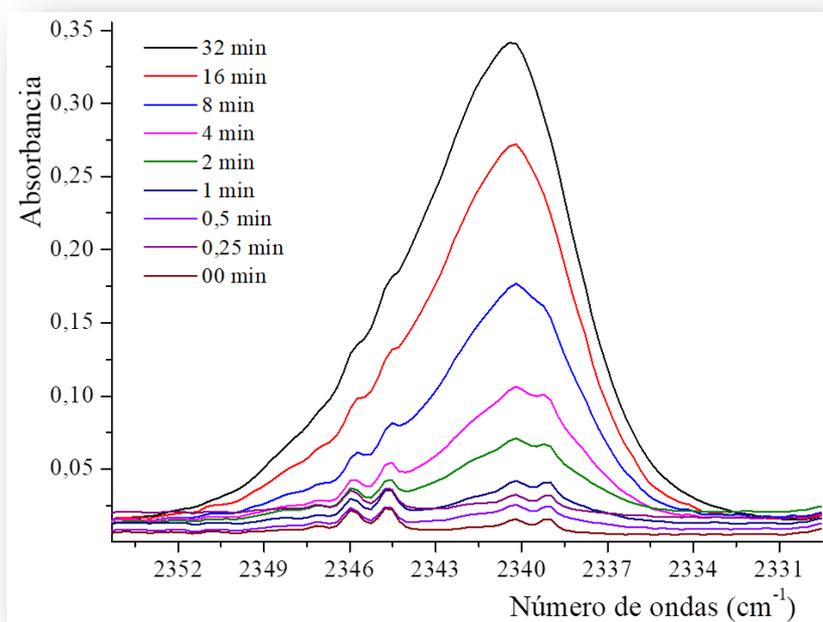


Figura 6.45 Espectros FTIR de la matriz SATP:D₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 2354 y 2329 cm⁻¹.

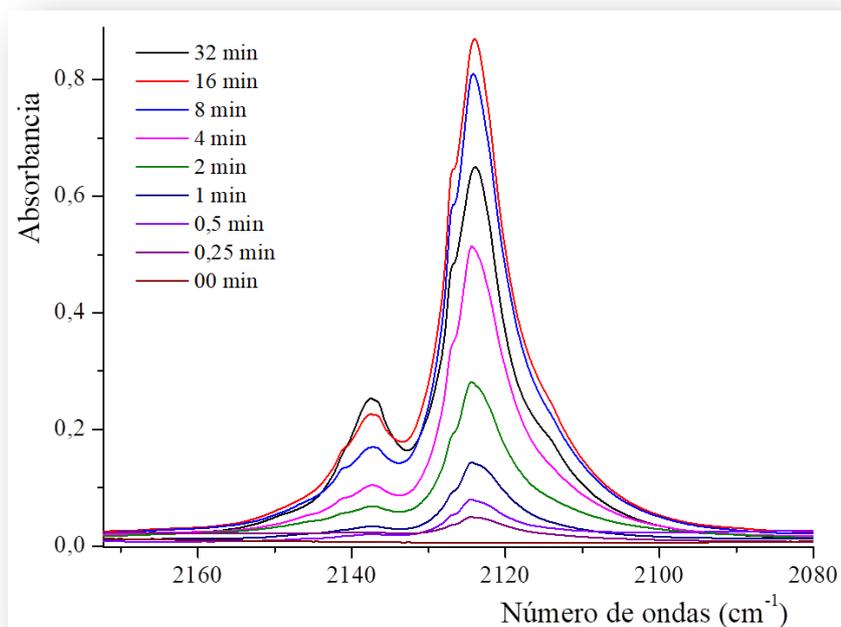


Figura 6.46 Espectros FTIR de la matriz SATP:D₂O:Ar en proporción 1:1:600 medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm, en la zona de 2172 y 2080 cm⁻¹.

6.13 Conclusiones

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el DAS y el H₂O fueron estudiados utilizando cálculos computacionales, prediciéndose una mayor estabilidad para la coordinación a través del átomo de azufre. En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia de este complejo molecular, que se denominó (DAS \cdots H₂O)–I. Sin embargo, también fue posible observar antes y después de exponer la matriz a la irradiación UV–Vis las absorciones asociadas a el complejo molecular donde el H₂O es coordinado a través del doble enlace C=C del DAS, nombrado como (DAS \cdots H₂O)–II.

El complejo molecular (DAS \cdots H₂O)–I fue estudiado aplicando diferentes aproximaciones con el fin de encontrar un modelo que ajuste los datos obtenidos experimentalmente. Los modelos B3LYP/6–311++G(d,p), B3LYP/6–311++G(3df,2p), B3LYP/aug–CC–pVDZ y B3LYP/aug–CC–pVTZ proporcionaron valores que concordaron excelentemente con los valores observados experimentalmente. Las mezclas DAS:H₂O y DAS:D₂O en fase gaseosa resultaron estables a la radiación entre 200 y 800 nm.

Fue posible asignar señales en los espectros FTIR de las matrices de Ar conteniendo SATP y agua a los complejos (SATP \cdots H₂O)–I y (SATP \cdots H₂O)–II, donde la coordinación se produce a través del átomo de oxígeno del SATP, así como también a los complejos (SATP \cdots H₂O)–III y (SATP \cdots H₂O)–IV, en los que el SATP coordina a través del átomo de azufre. Se observó en las experiencias de matriz de argón donde se mezcló DAS:D₂O y SATP:D₂O la formación de los complejos moleculares DAS \cdots D₂O y SATP \cdots D₂O.

En la fotoquímica de los complejos DAS \cdots H₂O y DAS \cdots D₂O en matriz de argón fueron identificados productos provenientes de la fotoquímica de los complejos tales como los dos isómeros de la acroleína (CH₂CHCHO) cis y trans, alilmercaptano (CH₂=CHCHSH), dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y ácido fórmico (HC(O)OH).

Por otro lado, en la fotoquímica de los complejos SATP \cdots H₂O y SATP \cdots D₂O en matriz de argón fueron identificados productos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metilcetena (CH₂CH=C=O), sulfuro de carbonilo (OCS) y ácido fórmico (HC(O)OH). La aparición de los productos va acompañada por la disminución de las bandas características de los complejos formados entre el SATP y el H₂O a medida que transcurre la irradiación, como se puede ver en la Figura 6.41.

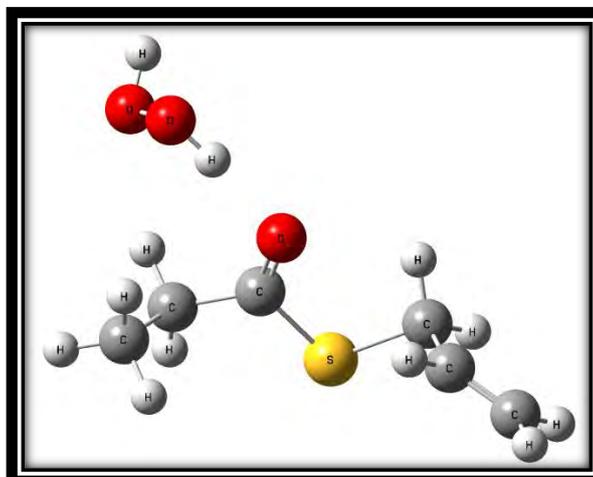
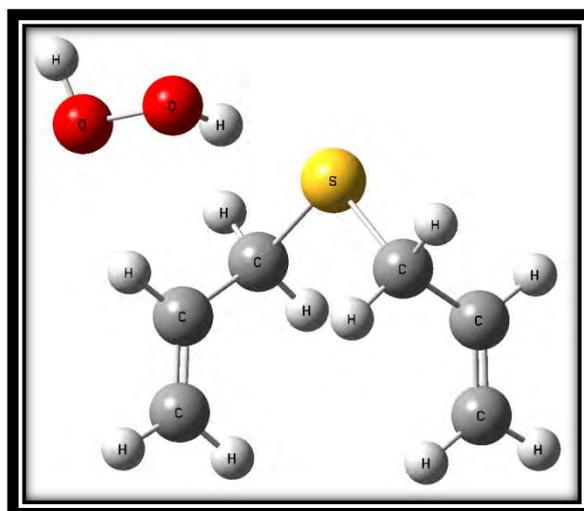
Referencias

- ¹ Trenberth, K. E.; Smith, L.; Qian, T.; Dai, A. y Fasullo, J. *Am. Meteorol. Soc.* 8 (2007) 758–769.
- ² Rind, D. *Science's Compass.* 281 (1998) 1152–1153.
- ³ NASA Earth Observations (NEO). https://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MYDAL2_M_SKY_WV
- ⁴ Boucher, O.; Myhre, G. y Myhre, A. *Clim. Dyn.* 22 (2004) 597–603.
- ⁵ Mokomela, T. D.; Rencken, I.; Yeo, G. A. y Ford, T. A. *J. Mol. Struct.* 275 (1992) 33–54.
- ⁶ Seminario, J. M.; Concha, M. C.; Murray, J. S. y Politzer, P. *Chem. Phys. Lett.* 222 (1994) 25–32.
- ⁷ Palmer, I. J.; Brown, W. B. y Hillier, I. H. *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 3198–3204.
- ⁸ Svishchev, I. M. y Boyd, R. J. *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 7294–7296.
- ⁹ Byers Brown, W.; Vincent, M.A.; Trollope, K. y Hillier, I. H. *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 213–216.
- ¹⁰ Tso, T.-L.; Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1612–1618.
- ¹¹ L. Andrew, J. *Phys. Chem.* 88 (1984) 2940.
- ¹² Peterson, K. I. y Klemperer, W. J. *Chem. Phys.* 80 (1984) 2439–1445.
- ¹³ Abashkin, Y.; Mele, F.; Russo, N. y Toscano, M. *Int. J. Quantum Chem.* 52 (1994) 1011–1015.
- ¹⁴ L. Fredin, B. Nelander, and G. Ribbegad, *Chem. Scr.* 7, 11 (1975).
- ¹⁵ Jonsson, B.; Karlstrom, G. y Wennerstrom, H. *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 58–59.
- ¹⁶ Morokuma, K.; y Mugurumal, C. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10316–10317.
- ¹⁷ Kirschner, K. N.; Hartt, G. M.; Evans, T. M. y Shields, G. C. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 154320–1–154320–8.
- ¹⁸ Vaida, V. y Headrick, J. E. *J. Am. Chem.* 104 (2000) 5401–5412.
- ¹⁹ Wang, Y. -B.; Tao, F.-M. y Pan, Y.-K. *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 480–484.
- ²⁰ Matsumura, K.; Lovas, F. J. y Suenram, R. D. *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5887–5894.
- ²¹ Vila, A.; Mosquera, R. A. *Chem. Phys.* 291 (2003) 73–80.

- ²² Joussaume, S.; Sadourny, R. y Jouzel, J. *Nature*. 311 (1984) 24–29.
- ²³ Shimanouchi, T.; *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards. (1972) 1–160.
- ²⁴ Picone, A. L. y Romano, R. M. *J. Mol. Struct.* 978 (2010) 187–190.
- ²⁵ Ayers, G. P. y Pullin, A. D. E. *Spectrochim. Acta.* 32A (1976) 1629–1639.
- ²⁶ Bentwood, R. M.; Barnes, A. J. y Orville–Thomas, W. J. *J. Mol. Spectrosc.* 84 (1980) 391–404.
- ²⁷ Bondi, A. J. *Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451.
- ²⁸ Jie. Z.; Yu Z.; Lei L.; Hui L.; Joseph S. F.; and Xiao C. Z.; *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12070–12078.
- ²⁹ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. J. *Phys. Chem.* 98 (1994) 486–493.
- ³⁰ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
- ³¹ Krantz, A.; Goldfarb, T. D.; y Lin, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 94:11 (1972) 4022–4024.
- ³² Blom, C. E.; Müller, R. P. y Günthard, Hs. H. *Chem. Phys. Lett.* 73, 3 (1980) 483–486.

CAPÍTULO 7

Complejos $\text{DAS} \cdots \text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{SATP} \cdots \text{H}_2\text{O}_2$



“La muerte de nuestra civilización ya no es una teoría o una posibilidad académica: es el camino en el que estamos”
Peter Goldmark

7.1 Introducción

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es una molécula de considerable interés en muchos campos. En la atmósfera, el peróxido de hidrógeno constituye un enlace importante entre los radicales en fase gaseosa y la química acuosa. En particular, juega un papel importante en la destrucción del ozono y en algunas reacciones de oxidación.^{1,2,3,4,5,6,7} Las principales fuentes gaseosas de peróxido de hidrógeno en la troposfera implican reacciones entre dos radicales hidroperóxidos (HOO·), y actualmente se cree que la presencia de H₂O₂ en gotas de agua atmosféricas se atribuye a la disolución de H₂O₂ gaseoso. El peróxido de hidrógeno se ha propuesto como uno de los principales oxidantes responsables de la conversión de dióxido de azufre en ácido sulfúrico en las nubes en formas de gotas.^{8,9}

En la literatura existen estudios de complejos entre el peróxido de hidrógeno y el dióxido de azufre, empleando la técnica experimental de aislamiento en matriz y complementado con cálculos computacionales ab initio. En estos trabajos se proponen configuraciones estables para el complejo H₂O₂:SO₂, con una la interacción de tipo O···HO entre las subunidades complejadas.^{10,11}

Los complejos entre el sulfuro de carbonilo (OCS) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), y también entre el disulfuro de carbono (CS₂) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) resultan de interés en diversos campos, incluida la química atmosférica.^{12,13} El sulfuro de carbonilo es el gas que contiene azufre más abundante en la atmósfera. Los complejos moleculares que involucran a la molécula de sulfuro de carbonilo han sido recientemente objeto de gran interés tanto experimental como computacional, con el objeto de estudiar las fuerzas intermoleculares y las propiedades estructurales de estas especies.¹⁴

No se han encontrado en la literatura trabajos experimentales y/o teóricos sobre los complejos entre los COVs estudiados en esta Tesis y el peróxido de hidrógeno. Es

importante mencionar que la formación de complejos moleculares entre COV y H₂O₂ desempeña un rol fundamental en los procesos fotoquímicos de estas especies aisladas en matriz.

7.2 Metodología

Los reactivos DAS y SATP fueron diluidos en argón en diferentes balones de un litro, y conectados a continuación de la trampa conteniendo el cristal de peróxido de hidrógeno y urea (NH₂C(O)NH₂:H₂O₂), como se observa en la Figura 7.1. Esta trampa fue calentada a la temperatura adecuada (70 °C). El depósito sobre la ventana enfriada a 10 K se realiza cargando la mezcla COV:Ar en la trampa en U conteniendo el cristal calentado a 70 °C. Luego de aproximadamente 15 segundos de contacto se realiza el depósito. Se tomó un espectro FTIR empleando para ello un espectrómetro Nexus Nicolet con una resolución de 0.5 cm⁻¹ y 128 barridos en el rango de 4000–400 cm⁻¹. Posteriormente se continuó con los depósitos hasta obtener una cantidad adecuada para su análisis. La matriz fue expuesta a radiación UV–Vis de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio de banda ancha ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) Spectra–Physics Hg–Xe. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación desde 15 segundos hasta 8 minutos. Los espectros se analizaron utilizando el programa OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron a través de la medición del área debajo de cada pico. Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en los Laboratorio del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).



Figura 7.1 Montaje para las experiencias en matriz entre el H₂O₂ y los COVs.

7.3 Cálculos computacionales del complejo DAS \cdots H₂O₂

En este segmento se dan a conocer los resultados teóricos obtenidos del estudio de complejos moleculares 1:1 formados entre el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el sulfuro de dialilo (DAS). Fueron estudiados en base a la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP) y el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p). En todos los casos, para encontrar la geometría de cada complejo molecular correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía potencial variando ángulos de torsión en intervalos de 10°, entre 0 y 360°. Después, usando como valores de partida los mínimos encontrados se optimizaron las geometrías y se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente

mínimos de la hipersuperficie de energía potencial. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa Gaussian03 bajo Windows.

El DAS puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos uno ligando por el azufre y otro ligando por el doble enlace, Sin embargo, los cálculos de energías de interacción y de estabilización orbital muestran una marcada preferencia hacia la coordinación a través del átomo de azufre a través del átomo menos electronegativo. Los tres barridos de la hipersuperficie dieron como resultado dos mínimos y sus ángulos de torsión fueron $\tau_1(\text{O1-O2-H3}\cdots\text{S4})$, $\tau_2(\text{O2-H3}\cdots\text{S4-C5})$ y $\tau_3(\text{H3}\cdots\text{S4-C5-C6})$. Además, se evaluó la posibilidad de que el complejo se formara por el doble enlace siendo viable, pero con una diferencia de energía mayor con respecto a los mínimos que ligan por el azufre. Los complejos moleculares DAS \cdots H₂O₂ presentan estructuras angulares con un ángulo intermolecular cercano a los 102° para el complejo DAS \cdots H₂O₂ que liga por el azufre y para el complejo que liga por el doble enlace es cercano a los 72°. A este complejo se le realizaron tres barridos como se ve en la Figura 7.2 los cuales nos dieron en total tres mínimos; dos de ellos ligan por el azufre y uno que liga por el doble enlace. En la Figura 7.3 se muestran los tres complejos moleculares 1:1 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p), el (DAS \cdots H₂O₂)-I, (DAS \cdots H₂O₂)-II y (DAS \cdots H₂O₂)-III.

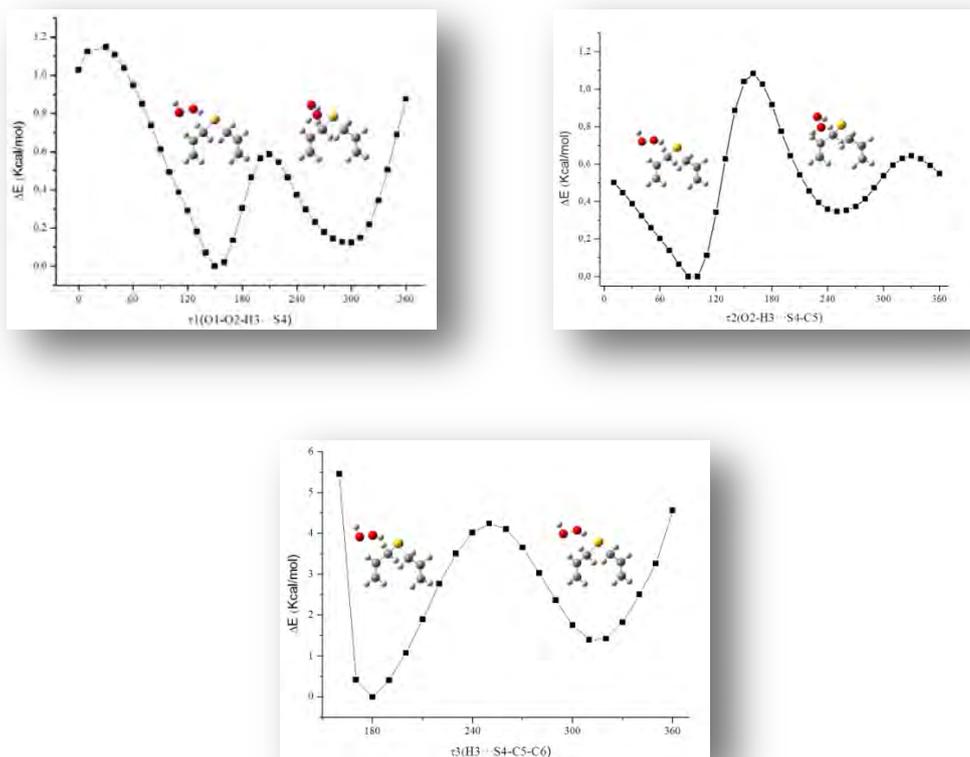


Figura 7.2 Curvas de energía potencial del complejo DAS···H₂O₂ calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) para la variación de $\tau_1(\text{O1-O2-H3}\cdots\text{S4})$, $\tau_2(\text{O2-H3}\cdots\text{S4-C5})$ y $\tau_3(\text{H3}\cdots\text{S4-C5-C6})$ de 0 a 360°, en pasos de 10°.

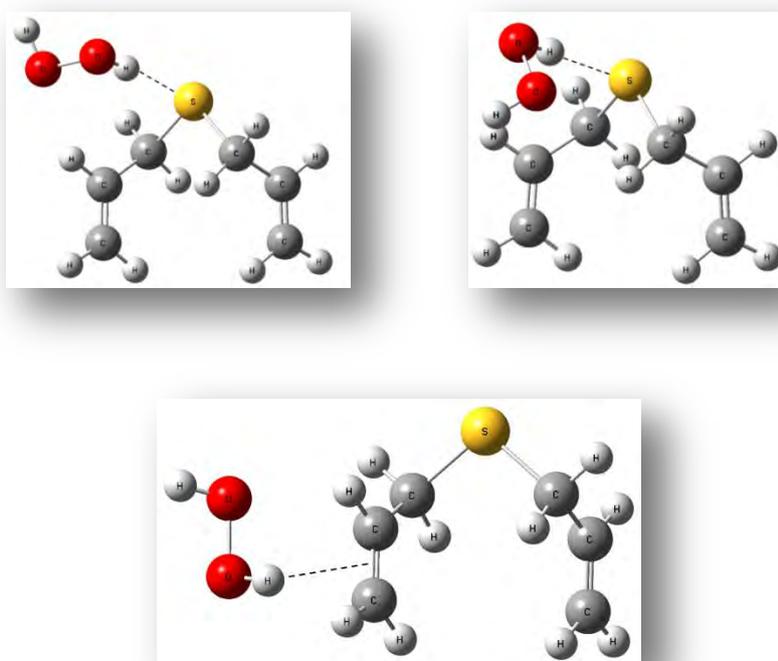


Figura 7.3 Complejos moleculares 1:1 formados entre DAS y H₂O₂ utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p); (DAS···H₂O₂)–I (figura superior izquierda), (DAS···H₂O₂)–II (figura superior derecha) y (DAS···H₂O₂)–III (figura inferior).

En la Tabla 7.1 se presentan los parámetros geométricos obtenidos para los complejos moleculares 1:1 formados entre el DAS y el H₂O₂ empleando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 7.1 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los diferentes complejos moleculares formados entre DAS y H₂O₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Parámetro Geométrico	(DAS···H₂O₂)–I	(DAS···H₂O₂)–II	(DAS···H₂O₂)–III
r(H–O)	0,967	0,979	0,967
r(O–O)	1,453	1,455	1,453
r(O–H)	0,980	0,966	0,973
r(H···S)	2,351	2,354	–
r(H···C6)	–	–	2,469
r(H···C9)	–	–	2,431
r(S–C2)	1,848	1,848	1,847
r(C2–C3)	1,496	1,495	1,496
r(C3–C4)	1,332	1,332	1,332
r(C2–H13)	1,091	1,091	1,092
r(C2–H14)	1,093	1,093	1,093
r(C3–H15)	1,087	1,087	1,087
r(C4–H16)	1,085	1,086	1,086
r(C4–H17)	1,084	1,084	1,084
r(S–C5)	1,851	1,849	1,843
r(C5–C6)	1,496	1,495	1,496
r(C6–C9)	1,332	1,332	1,336
r(C5–H7)	1,092	1,092	1,092

Parámetro Geométrico	(DAS···H₂O₂)–I	(DAS···H₂O₂)–II	(DAS···H₂O₂)–III
r(C5–H8)	1,093	1,093	1,093
r(C6–H10)	1,087	1,087	1,088
r(C9–H11)	1,086	1,086	1,086
r(C9–H12)	1,084	1,084	1,084
α(H–O–O)	100,850	100,422	100,715
α(O–O–H)	100,683	100,543	100,464
α(O–H···S)	176,525	174,112	–
α(O–H···C6)	–	–	150,887
α(O–H···C9)	–	–	172,618
α(H···S–C2)	100,571	96,679	–
α(H···S–C5)	102,631	106,918	–
α(H···C9–C6)	–	–	75,747
τ(H–O–O–H)	–115,667	–121,230	–118,444
τ(O–O–H···S)	–63,804	–6,737	–
τ(O–H···S–C2)	–62,431	4,978	–
τ(O–H···S–C5)	41,852	109,074	–
τ(H···S–C2–C3)	177,536	–179,186	–
τ(H···S–C5–C6)	–35,622	–30,750	–
τ(H···C9–C6–C5)	–	–	–87,810
τ(O–H···C9–C6)	–	–	115,653

(DAS···H₂O₂)–I y (DAS···H₂O₂)–II = complejos que ligan por el átomo de azufre.
 (DAS···H₂O₂)–III = complejo que liga por el doble enlace.

En la Tabla 7.2 se muestran los valores correspondientes a la sumatoria de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración dp. En el complejo molecular DAS···H₂O₂ que liga por el azufre, el valor del parámetro dp es superior a los 0,1 Å y la

interacción intermolecular puede ser explicada claramente a través del modelo “donor–aceptor”. Igualmente ocurre para el caso del complejo donde la interacción es a través de la molécula de H₂O₂ que liga por el doble enlace C=C del alilo.

Tabla 7.2 Radios de van der Waals y distancia de penetración de van der Waals.

	(DAS \cdots H ₂ O ₂)–I	(DAS \cdots H ₂ O ₂)–II	(DAS \cdots H ₂ O ₂)–III
r_{vdW}^a	3,00	3,00	2,90
d_p^b	0,65	0,65	0,43

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 15.

^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{vdW} - r_{eq}$.

(DAS \cdots H₂O₂)–I y (DAS \cdots H₂O₂)–II= complejo que liga por el átomo de azufre.

(DAS \cdots H₂O₂)–III = complejo que liga por el doble enlace.

7.4 Estudio vibracional teórico de los complejos DAS \cdots H₂O₂

Los complejos moleculares DAS \cdots H₂O₂ presentan cincuenta y siete modos normales de vibración. Se resalta que, de los cincuenta y siete modos normales, cuarenta y cinco están asociados a la molécula DAS; seis modos normales corresponden a la molécula de H₂O₂ y los otros seis son modos propios del complejo molecular DAS \cdots H₂O₂. La formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Además de la aparición de los modos vibracionales propios del complejo, se producen corrimientos en las absorciones correspondientes a el estiramiento ($\nu_s(=CH_2)_{i,p}$), la deformación ($\delta(CCH)$), la torsión ($\tau(CH_2)$), el estiramiento antisimétrico (C–S–C) y el estiramiento simétrico (C–S–C) entre otros. Además, en la Tabla 7.3 se muestran los corrimientos teóricos y experimentales esperados en las absorciones más relevantes para el complejo molecular (DAS \cdots H₂O)–I empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/aug–cc–pVDZ, B3LYP/aug–cc–pVTZ, MP2/6–311+G*, M06–2X/aug–CC–pVDZ y

M06–2X/aug–CC–pVTZ.¹⁶ Se observó que el método teórico que mejor concuerda con la dirección de los corrimientos experimentales es el B3LYP/6–311+G(d,p).

En la Tabla 7.4 se presentan los números de ondas calculados y los cambios esperados debidos a la formación de los complejos (DAS \cdots H₂O₂)–I, (DAS \cdots H₂O₂)–II y (DAS \cdots H₂O₂)–III utilizando la aproximación B3LYP/6–311+G(d,p).

Tabla 7.3 Corrimientos vibracionales teóricos y experimentales (en cm⁻¹) para el complejo molecular (DAS···H₂O₂)-I obtenido utilizando diferentes aproximaciones.

Corrimientos ^a	(DAS···H ₂ O ₂)-I							Matriz de Ar (Exp)
	B3LYP 6-311++G(3df,2p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	B3LYP aug-CC-pVDZ	B3LYP aug-CC-pVTZ	MP2 6-31-G*	M06-2X aug-CC-pVDZ	M06-2X aug-CC-pVTZ	
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (O-H no ligado)	+3,2	+2,1	+7,7	+3,5	+0,6	+6,9	+3,0	+40,4
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (O-H ligado)	-252,9	-255,6	-269,5	-246,7	-185,4	-219,7	-224,2	-260,1
$\Delta v_{\text{s}} (=CH_2)_{i.p}$	+1,7	+1,6	+1,7	+1,7	+1,0	+3,6	+4,2	+0,7
$\Delta v_{(C=C)_{i.p}}$	+1,5	+0,9	+0,8	+1,5	-1,0	-4,8	+3,6	+0,1
$\Delta \delta_{\text{H}_2\text{O}_2}$	+48,8	+34,6	+52,8	+47,0	+33,8	+45,2	+31,3	+21,7
$\Delta \delta_{(CCH)_{o.o.p}}$	+2,7	+3,4	+3,2	+3,1	+1,9	+11,8	-0,1	+1,4
$\Delta \omega_{(=CH_2)_{i.p}}$	+0,7	+5,8	+6,0	+5,4	+4,8	+5,4	+4,0	+0,2
$\Delta \rho_{(=CH_2)_{o.o.p}}$	+0,6	+1,9	+0,5	+0,9	+2,9	13,4	+0,7	+0,1
$\Delta v_{\text{as}} (C-S-C)$	-5,1	-3,8	-5,4	-4,7	-1,7	-9,2	-5,3	-0,2
$\Delta v_{\text{s}}_{\text{DAS}} (C-S-C)$	-3,0	-2,9	-2,4	-2,8	-3,5	-3,5	-0,7	-2,7

^a Diferencia entre el valor del modo normal en el complejo y el mismo modo normal en el monómero.

Tabla 7.4 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares DAS···H₂O₂ mediante la aproximación B3LYP/6-31++G(d,p).

(DAS···H ₂ O ₂)–I		(DAS···H ₂ O ₂)–II		(DAS···H ₂ O ₂)–III		Vibraciones
ν^a	$\Delta\nu^b$	ν^a	$\Delta\nu^b$	ν^a	$\Delta\nu^b$	
3635,5	+2,1	3639,4	+6,7	3634,3	+0,8	$\nu(\text{H}_2\text{O}_2)_{(\text{O}-\text{H}-\text{no-ligado})}$
3376,9	-255,6	3393,4	-239,3	3511,7	-120,9	$\nu(\text{H}_2\text{O}_2)_{(\text{O}-\text{H-ligado})}$
3008,2	+1,6	3007,9	-1,0	3005,7	-0,9	$\nu_s(=\text{CH}_2)_{i.p.}$
1626,4	+0,9	1626,5	+1,0	1626,1	+0,9	$\nu(\text{C}=\text{C})_{i.p.}$
1280,4	+34,6	1271,7	+25,9	1268,9	+23,1	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)$
990,1	+3,4	987,2	+0,5	988,2	+1,5	$\delta(\text{CCH})_{o.o.p.}$
914,0	+5,8	913,2	+4,8	908,8	+0,5	$\omega(=\text{CH}_2)_{i.p.}$
814,2	+1,9	813,2	+0,9	812,9	+0,4	$\rho(=\text{CH}_2)_{o.o.p.}$
717,2	-3,8	718,0	-2,9	723,7	+2,4	$\nu_{as}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$
702,7	-2,9	703,6	-1,9	707,6	+1,7	$\nu_s(\text{C}-\text{S}-\text{C})$

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 18.

(DAS···H₂O₂)–I y (DAS···H₂O₂)–II= complejo que liga por el átomo de azufre.

(DAS···H₂O₂)–III = complejo que liga por el doble enlace.

^b $\Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monómero}}$

7.5 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo DAS···H₂O₂

Se calcularon las energías para los complejos moleculares formados entre el DAS y el H₂O₂. En la Tabla 7.5 se presentan las diferencias de energía entre el complejo molecular (DAS···H₂O₂)–I y los monómeros sin corregir ($\Delta E^{\text{S/corr}}$), corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las diferencias de energías definidas por Nagy y colaboradores (ΔE)¹⁷, las correcciones BSSE y GEOM, calculadas empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/6-311+G*, M06-2X/aug-CC-pVDZ y M06-2X/aug-CC-pVTZ.¹⁶

Los complejos moleculares (DAS···H₂O₂)–I, (DAS···H₂O₂)–II y (DAS···H₂O₂)–III presentan energías de estabilización (ΔE) negativa, es decir en los tres casos las

aproximaciones teóricas utilizadas predicen que los aductos son más estables que los monómeros no interactuantes. y (DAS···H₂O₂)–II presentan energías comparables, como se puede verse en la Tabla 7.6, seguidas por el complejo (DAS···H₂O₂)–III, cuya diferencia de energía con respecto a los monómeros es algo menor.

El complejo molecular (DAS···H₂O₂)–I presenta la mayor energía de estabilización orbital, con un valor calculado de –10,74 Kcal/mol, y se debe a la interacción entre un par libre del átomo de azufre del DAS localizado en un orbital p y el orbital $\sigma^*(\text{O-H})$ de la molécula de H₂O₂. En la Figura 7.4 se muestra una representación de esta interacción a través del solapamiento entre los orbitales involucrados. El complejo molecular (DAS···H₂O₂)–II presenta un comportamiento similar al complejo anterior con una energía de estabilización orbital de –10,23 Kcal/mol. En cambio para el complejo (DAS···H₂O₂)–III la interacción se produce por una transferencia de carga desde un orbital π del enlace C=C del alilo del DAS a un orbital $\sigma^*(\text{O-H})$ de la molécula de H₂O₂.

Tabla 7.5 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para el complejo molecular (DAS···H₂O₂)–I utilizando diferentes aproximaciones. Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	(DAS···H ₂ O ₂)–I						
	B3LYP 6–311++G(3df,2p)	B3LYP 6–311++G(d,p)	B3LYP aug–CC–pVDZ	B3LYP aug–CC–pVTZ	MP2 6–31–G*	M06–2X aug–CC–pVDZ	M06–2X aug–CC–pVTZ
$\Delta E^{s/corr}$	–5,01	–5,51	–5,26	–4,74	–3,22	–8,06	–7,42
ΔE^{CP}	–4,79	–5,05	–4,82	–4,77	–2,78	–8,07	–7,37
ΔE	–4,62	–3,75	–4,64	–4,62	–2,18	–7,22	–7,16
BSSE	–0,39	–0,66	–0,63	–0,13	–1,04	–0,83	–0,26
GEOM	0,17	0,19	0,19	0,16	0,60	0,22	0,21
q (e)	0,034	0,038	0,038	0,028	0,034	0,024	0,020
$\Delta E^{(2)}$ (lp S) \rightarrow $\sigma^*_{(O-H)}$	–10,37	–10,74	–14,00	–9,61	–17,94	–13,37	–9,61

Tabla 7.6 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares DAS···H₂O₂ con el modelo B3LYP6-311++G(d,p). Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	B3LYP 6-311++G(d,p)		
	(DAS···H ₂ O ₂)-I	(DAS···H ₂ O ₂)-II	(DAS···H ₂ O ₂)-III
$\Delta E^{s/corr}$	-5,51	-4,90	-3,13
ΔE^{CP}	-5,05	-4,37	-2,63
ΔE	-3,75	-4,24	-2,54
BSSE	-0,66	-0,66	-0,59
GEOM	0,19	0,13	0,08
q (e)	0,038	0,037	0,002
$\Delta E^{(2)}$ (lp S) \rightarrow $\sigma^*_{(O-H)}$	-10,74	-10,23	-
$\Delta E^{(2)}$ $\pi_{(C6=C9)} \rightarrow \sigma^*_{(O-H)}$	-	-	-1,64

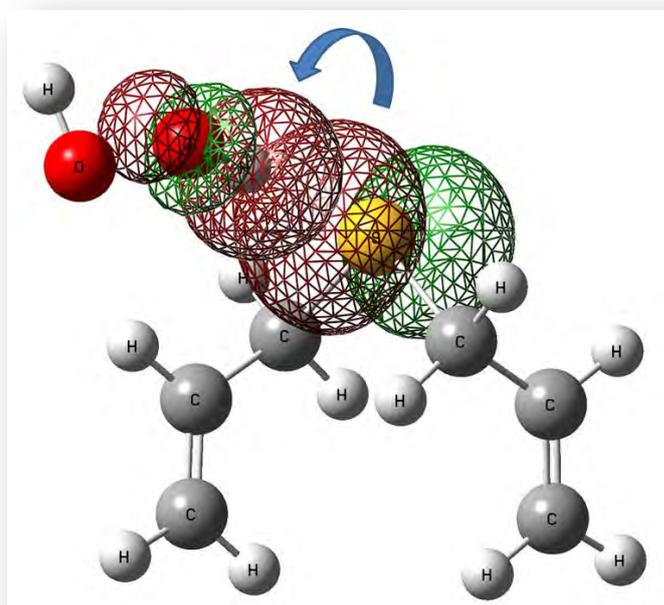


Figura 7.4 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del DAS (lp S) y el orbital $\sigma^*_{(O-H)}$ de la molécula de H₂O₂ en el complejo molecular (DAS···H₂O₂)-I.

7.6 Resultados experimentales de los complejos $\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$

Las mezclas gaseosas de DAS diluidas en argón, $\text{DAS}:\text{Ar}$ 1:300 (3 mbar de DAS, 1000 mbar de argón), se hizo pasar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea: H_2O_2 , y posteriormente fue depositada en el portamuestra enfriado a 10 K. Luego de realizados los depósitos se tomó un espectro FTIR, que se presenta en la Figura 7.5. En la Figura 7.6 se muestra la ampliación de este espectro en la zona de los estiramientos C–H, donde pueden identificar las absorciones correspondientes a diferentes complejos entre DAS y H_2O_2 .

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia de los complejos moleculares $(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{–I}$ y $(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{–II}$, en los que la interacción se produce a través de un puente de hidrógeno con el átomo de S del DAS. Además, después de exponer la matriz a la irradiación UV–Vis se observa una absorción tentativamente asociada al complejo molecular $(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{–III}$, donde el H_2O_2 es coordinado a través del doble C=C del alilo de la molécula del DAS.

La absorción correspondiente al ρ ($=\text{CH}_2$)_{i.p.} en el complejo I presenta un corrimiento de $1,2\text{ cm}^{-1}$ hacia mayor número de ondas con respecto al DAS aislado en matriz de Ar (ver Figura 7.7). Este corrimiento coincide en la dirección calculada.

En la Figura 7.8 se observa la zona de la deformación del H_2O_2 y las bandas asignadas a la deformación de los complejos $(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{–I}$ y $(\text{DAS}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{–II}$. En la Figura 7.9 se grafican las bandas IR teóricas asignadas a las deformaciones de los complejos moleculares denominados I, II y III.

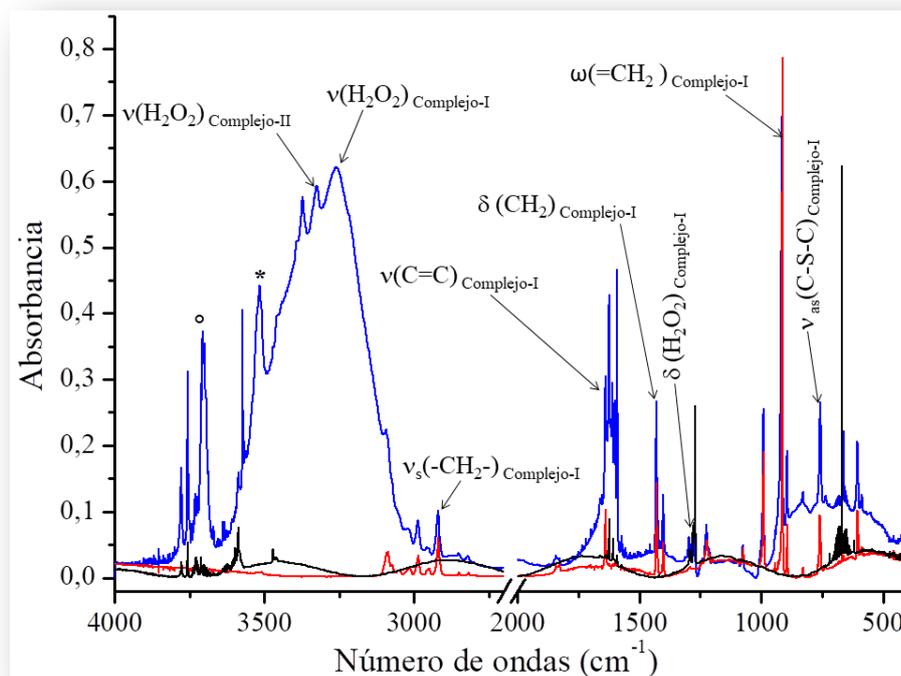


Figura 7.5 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); DAS:Ar en proporción 1:300 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹. (° = $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ (complejo-I DAS···H₂O); * = $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ (complejo-I DAS···H₂O)).

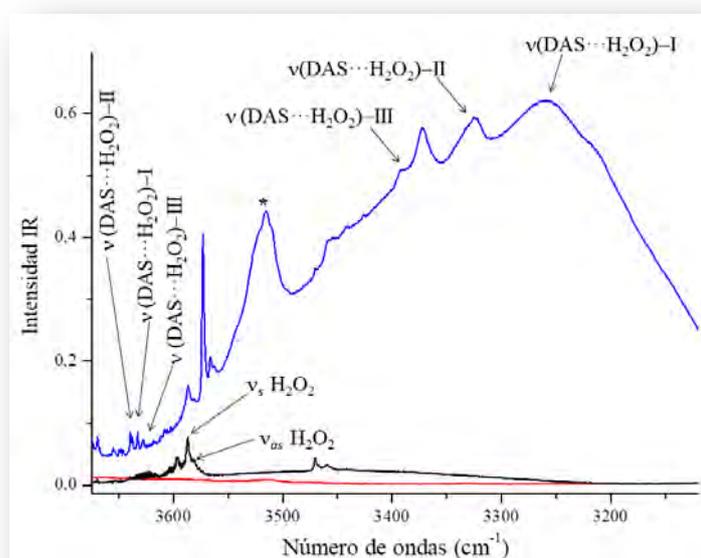


Figura 7.6 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); DAS:Ar en proporción 1:300 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 3650 a 3300 cm⁻¹. (* = $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ (complejo-I DAS···H₂O)).

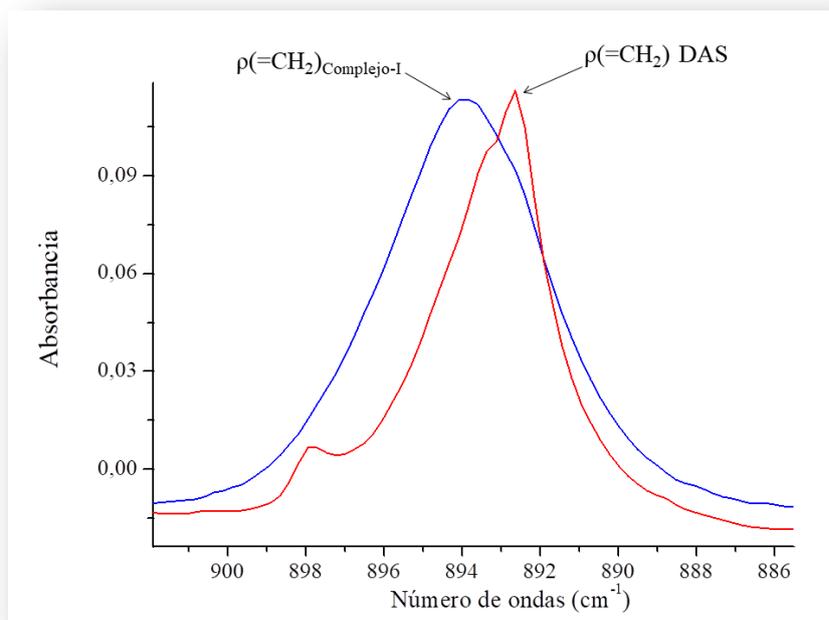


Figura 7.7 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); DAS:Ar en proporción 1:300 (línea roja) en la zona de 901 a 885 cm⁻¹.

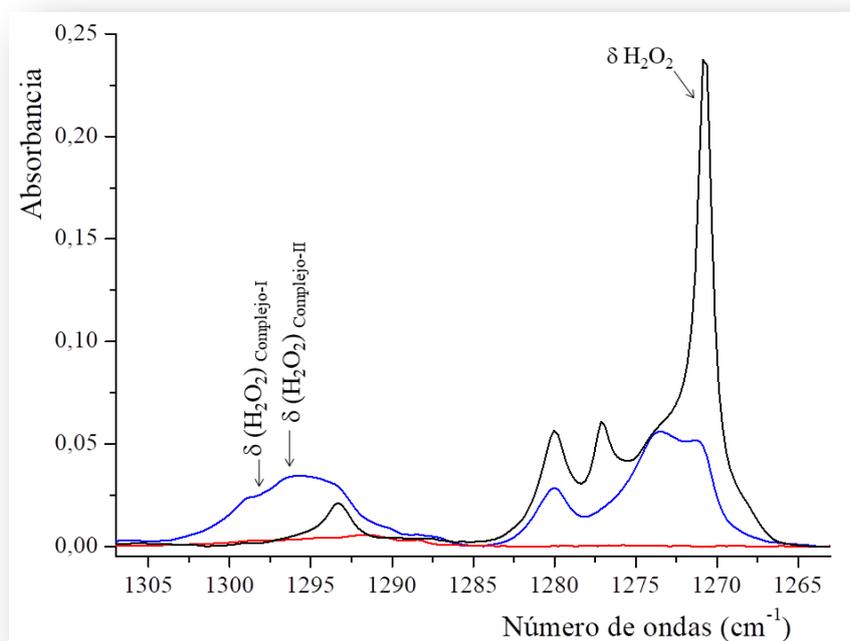


Figura 7.8 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); DAS:Ar en proporción 1:300 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 1310 a 1260 cm⁻¹.

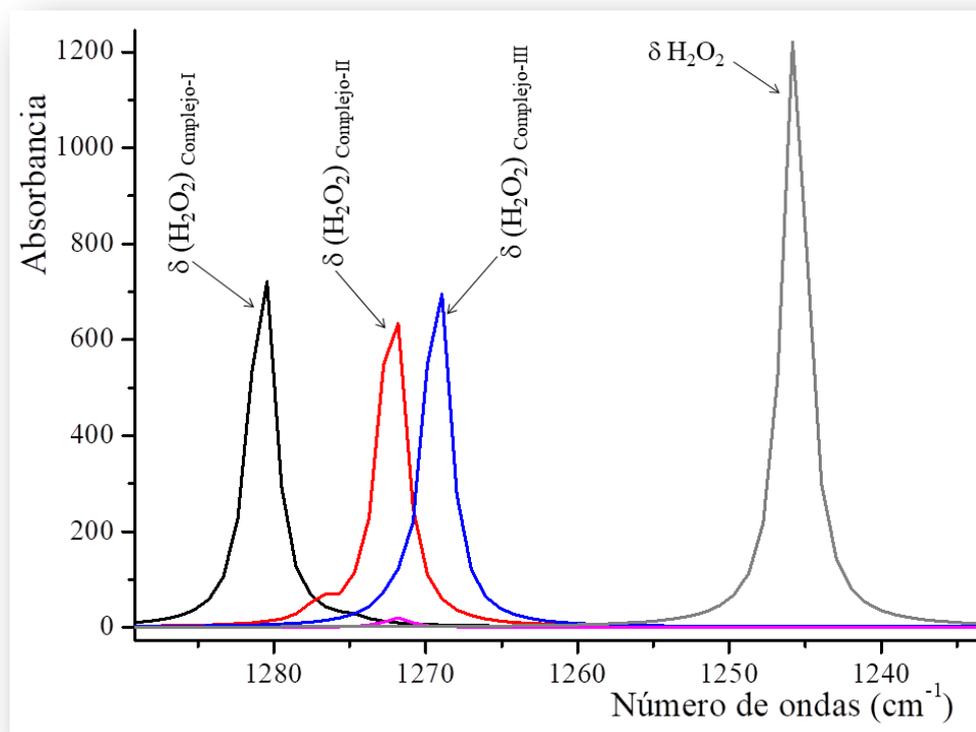


Figura 7.9 Espectros teóricos de los complejos calculados mediante el modelo B3LYP6-311++G(d,p).

La matriz conteniendo DAS, H₂O₂ y Ar se irradió con una energía de 200 a 800 nm. A medida que transcurre la irradiación la intensidad de las bandas IR asignadas a los complejos (DAS \cdots H₂O₂)-I, (DAS \cdots H₂O₂)-II disminuyen. Las absorciones asignadas tentativamente al complejo (DAS \cdots H₂O₂)-III se hacen visibles a partir de los 4 minutos de irradiación, desapareciendo completamente luego de 8 minutos de irradiación, junto con el resto de los complejos. (ver Figura 7.10). En la Figura 7.11 se muestra la zona del espectro correspondiente a la deformación HOO del peróxido de hidrógeno. En esta figura se detecta luego de 4 minutos de irradiación la banda que se atribuye tentativamente al complejo (DAS \cdots H₂O₂)-III. También se ve el hombro de la banda del dímero del H₂O₂. En la Figura 7.12 se observa la formación de ácido fórmico (HCOOH), que actúa como especie intermediaria.

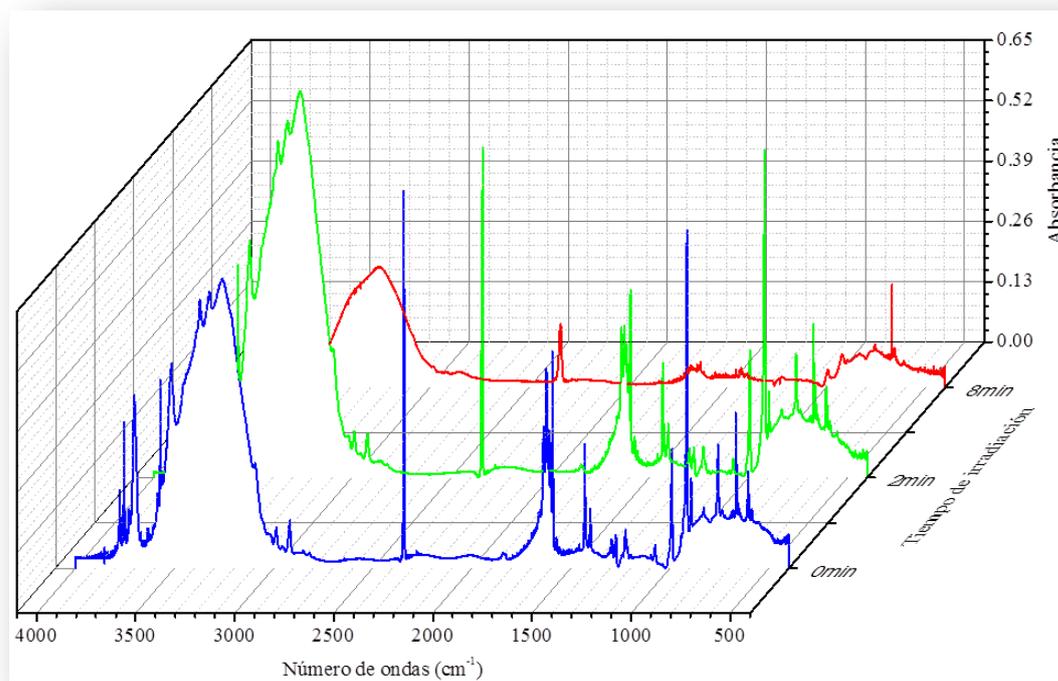


Figura 7.10 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

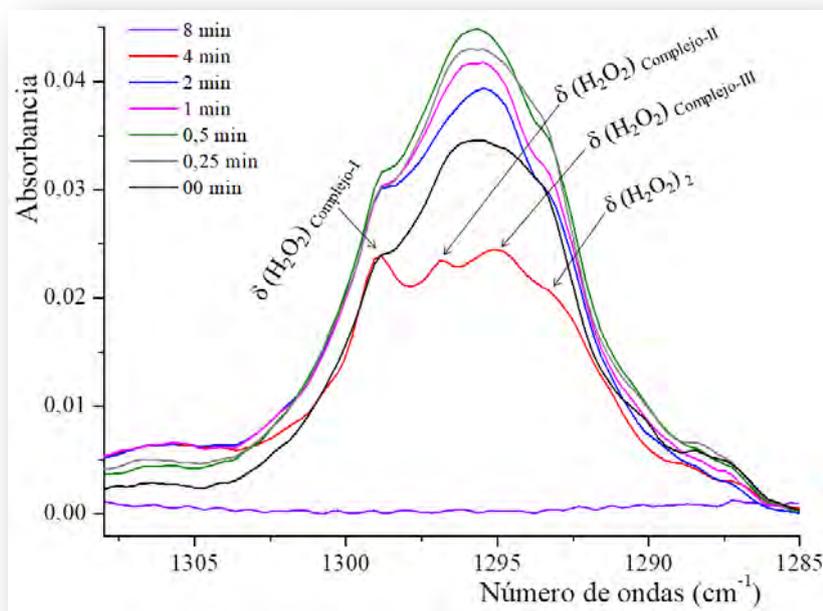


Figura 7.11 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm en la zona de 1308 a 1285 cm⁻¹.

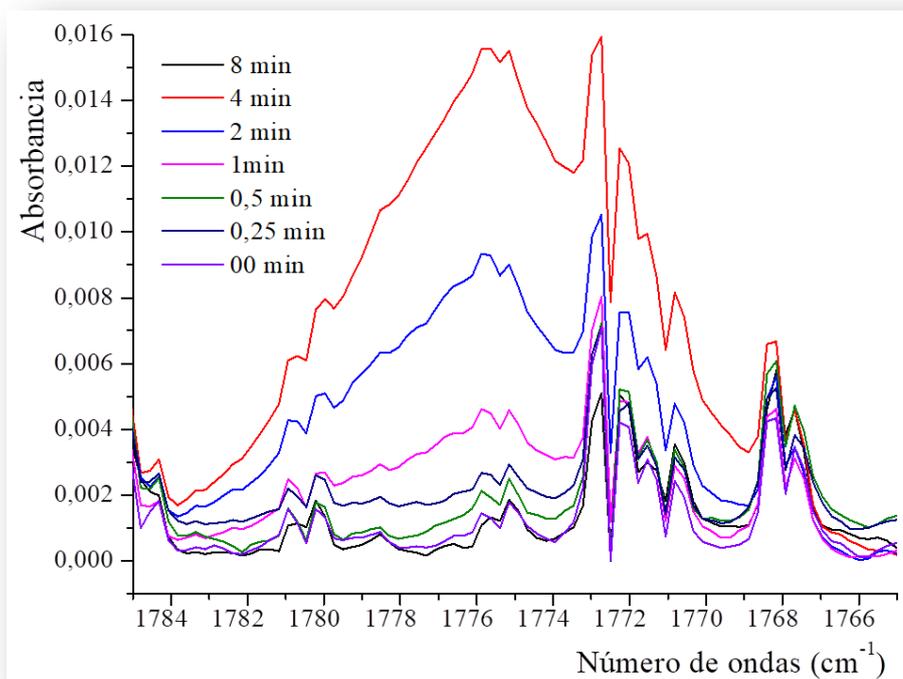


Figura 7.12 Espectros FTIR de la matriz DAS:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla DAS:Ar 3:1000 mbar sobre 0,92 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm en la zona de 1785 a 1765 cm⁻¹.

En la Tabla 7.7 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para los complejos moleculares (DAS···H₂O₂)–I, (DAS···H₂O₂)–II y (DAS···H₂O₂)–III aislado en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales con el modelo 6–311++G(d,p).

Tabla 7.7 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares DAS···H₂O₂, obtenidos mediante el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

Matriz de Ar $\nu(\text{cm}^{-1})$			Teórico ^{a, b} $\nu(\text{cm}^{-1})$				Asignación	
DAS···H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	DAS	$\Delta\nu$	DAS···H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	DAS		$\Delta\nu$
3639,6			+39,0	3639,5			+6,8	$\nu(\text{O-H no ligado})_{\text{Complejo-II}}$
3637,6	3596,9		+30,8	3635,6	3633,5		+2,9	$\nu(\text{O-H no ligado})_{\text{Complejo-I}}$
3632,5			+35,6	3634,5			+1,8	$\nu(\text{O-H no ligado})_{\text{Complejo-III}}$
3390,2			-197,9	3511,4			-121,2	$\nu(\text{O-H ligado})_{\text{Complejo-III}}$
3325,6	3588,1		-262,5	3393,4	3632,6		-239,2	$\nu(\text{O-H ligado})_{\text{Complejo-II}}$
3258,9			-329,2	3377,1			-255,6	$\nu(\text{O-H ligado})_{\text{Complejo-I}}$
2986,0		2985,3	+0,7	3008,2		3006,6	+1,6	$\nu_s(=\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1638,8		1638,7	+0,1	1626,4		1625,5	+0,9	$\nu(\text{C=C})_{\text{Complejo-I}}$
1298,7			+21,7	1280,3	1245,8		+34,5	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1296,8	1277,0		+19,8	1413,4			+16,4	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-II}}$
1295,0			+18,0	1268,8			+23,2	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-III}}$
990,2		988,8	+1,4	990,1		986,8	+3,3	$\delta(\text{CCH})_{\text{Complejo-I}}$
916,7		913,7	+3,0	914,2		908,4	+5,8	$\omega(=\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
893,6		892,7	+0,9	874,4		874,1	+0,3	$\rho(=\text{CH}_2)_{\text{i.p. Complejo-I}}$
828,5		828,4	+0,1	814,2		812,3	+1,9	$\rho(=\text{CH}_2)_{\text{o.o.p. Complejo-I}}$
757,6		757,8	-0,2	717,2		721,0	-3,8	$\nu_{as}(\text{C-S-C})_{\text{Complejo-I}}$
735,9		737,8	-1,9	702,7		705,6	-2,9	$\nu_s(\text{C-S-C})_{\text{Complejo-I}}$

^a Método B3LYP y base 6-311++G(d,p).

^b Escalados por el factor 0.9613; referencia 18.

7.7 Cálculos computacionales de los complejos SATP \cdots H₂O₂

Los posibles complejos moleculares 1:1 entre el SATP y H₂O₂ fueron estudiados empleando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP) y el conjunto base 6-311++G(d,p). Inicialmente se consideraron dos posibles complejos, uno en el que el SATP interacciona con el peróxido de hidrógeno a través del átomo de oxígeno, y el otro en el que la interacción se da mediante el átomo de azufre. Como punto de partida para encontrar las geometrías de cada complejo molecular correspondiente a el o los mínimos de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía variando diferentes ángulos de torsión de los complejos en forma independiente: τ_1 (H1–O2–H3 \cdots O4); τ_2 (O2–H3 \cdots O4–C5) y τ_3 (H3 \cdots O4–C5–C6) para los que ligan por el oxígeno y τ_4 (H1–O2–H3 \cdots S7); τ_5 (O2–H3 \cdots S7–C8) y τ_6 (H3 \cdots S7–C8–C4) para los que ligan por el azufre del SATP. Las curvas de energía potencial se presentan en la Figura 7.13, en la que cada uno de los ángulos de torsión antes mencionados se varió en intervalos de 10°, entre 0 y 360°. Posteriormente los mínimos encontrados en los barridos fueron optimizados, permitiendo la relajación de la totalidad de los parámetros geométricos en forma simultánea. Las estructuras de partida convergieron a cinco mínimos de energía, que llamaremos (SATP \cdots H₂O₂)–I, (SATP \cdots H₂O₂)–II; (SATP \cdots H₂O₂)–III, (SATP \cdots H₂O₂)–IV y (SATP \cdots H₂O₂)–V. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa Gaussian03 bajo el sistema operativo Windows.

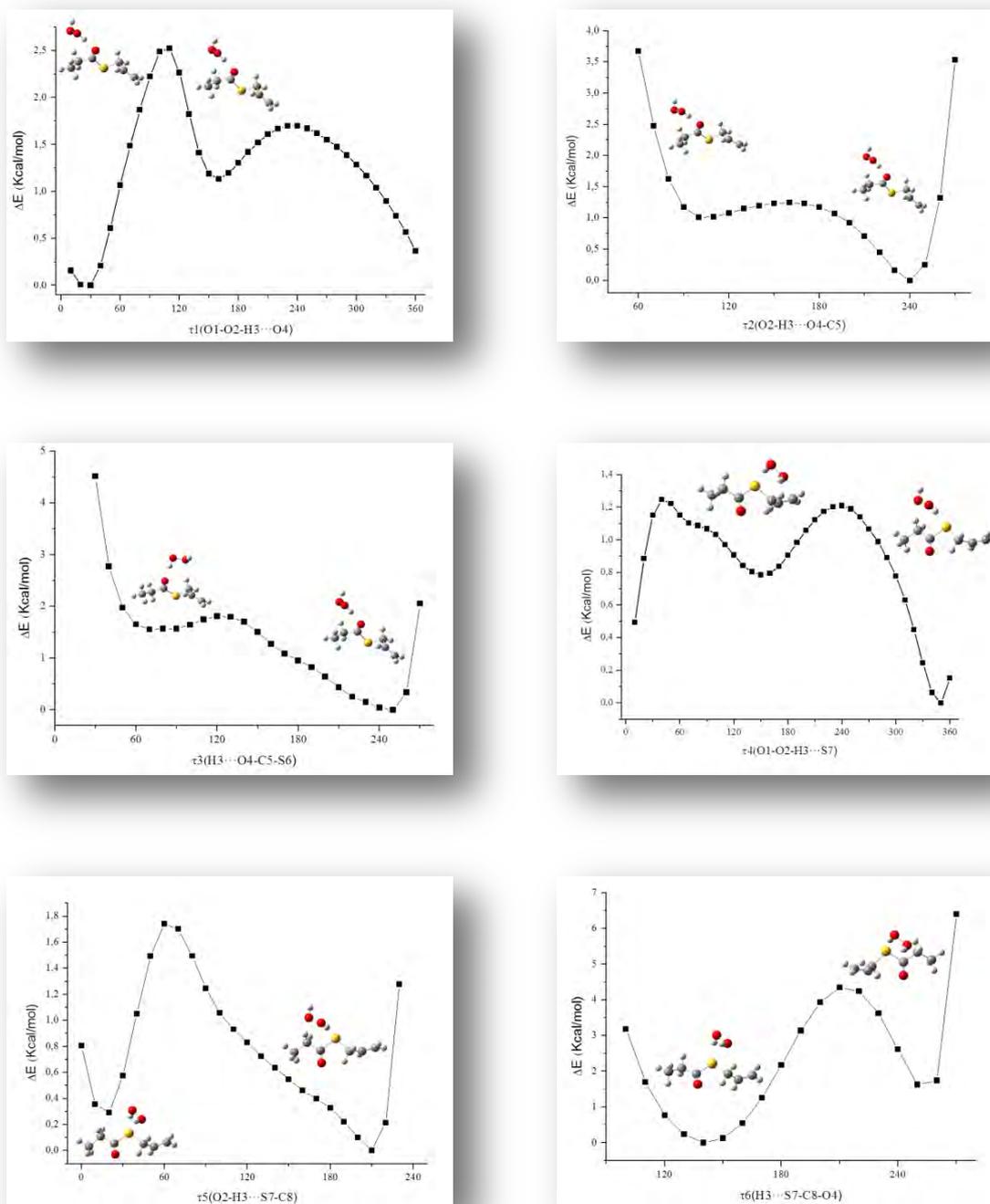


Figura 7.13 Curvas de energía potencial del complejo SATP···H₂O₂ calculada con la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p) para la variación de τ_1 (H1–O2–H3···O4), τ_2 (O2–H3···O4–C5), τ_3 (H3···O4–C5–S6), τ_4 (H1–O2–H3···S7), τ_5 (O2–H3···S7–C8) y τ_6 (H3···S3–C7–O4) de 0 a 360°, en pasos de 10°.

En la Figura 7.14 se muestran los modelos moleculares de los cinco complejos 1:1 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) y en la Tabla 7.8 se presentan los parámetros geométricos. Se trató de optimizar además la estructura del complejo que interacciona a través del doble enlace del grupo alilo, aunque la misma no convergió.

En la Tabla 7.9 se presentan los valores correspondientes a la sumatoria de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración dp . En el complejo molecular SATP \cdots H₂O₂ que liga por el oxígeno, el valor del parámetro dp es superior a los 0,1 Å con un valor de 0,88, por lo que la interacción intermolecular puede ser explicada claramente a través del modelo “donor–aceptor”. Lo mismo ocurre para el caso de los complejos (SATP \cdots H₂O₂)–III, (SATP \cdots H₂O₂)–IV y (SATP \cdots H₂O₂)–V, donde la interacción de la molécula de peróxido de hidrógeno con el SATP se produce a través del átomo de azufre.

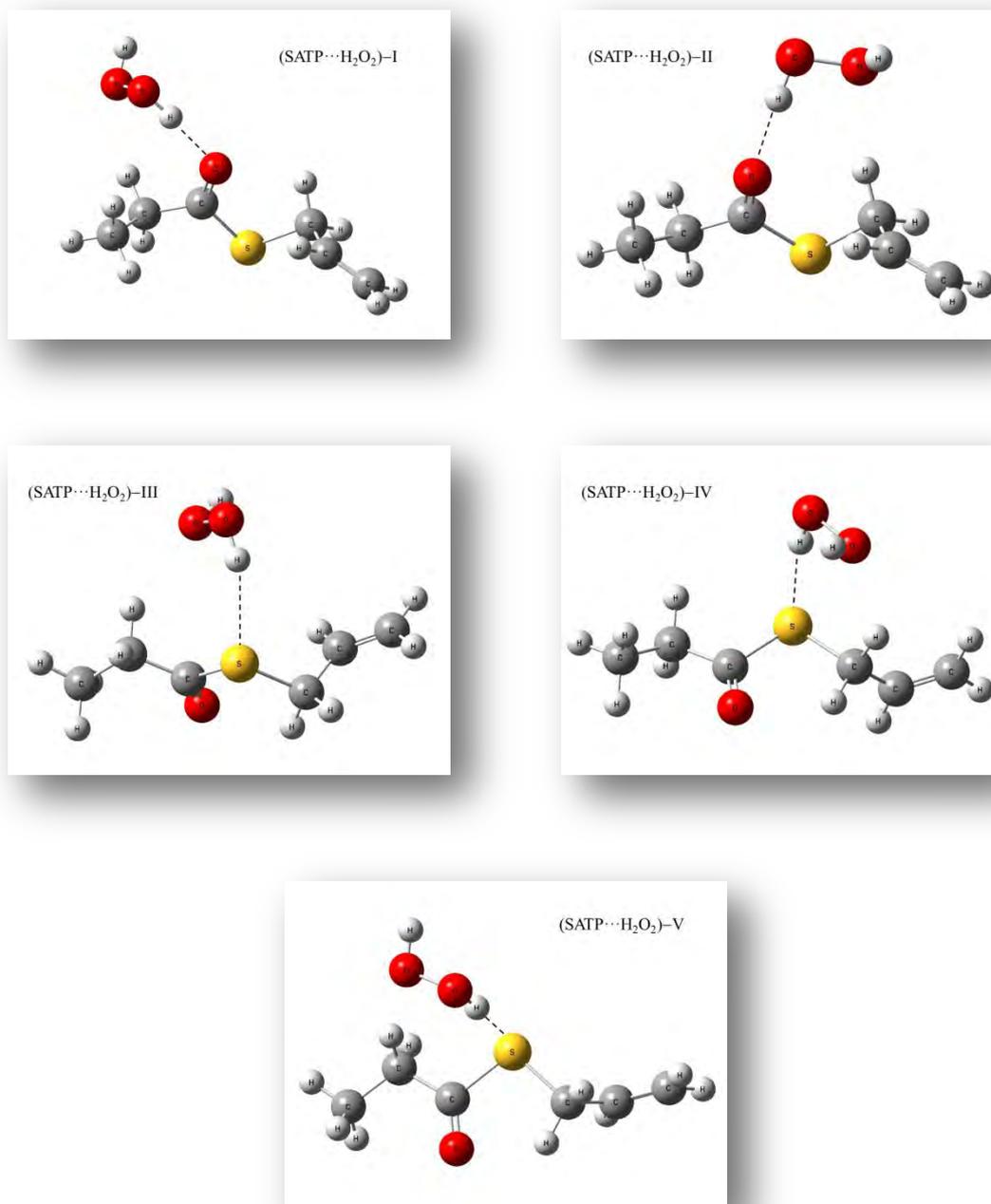


Figura 7.14 Complejos moleculares 1:1 formados entre SATP y H₂O₂ utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 7.8 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los diferentes complejos moleculares formados entre SATP y H₂O₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Parámetro Geométrico	(SATP \cdots H ₂ O ₂)–I	(SATP \cdots H ₂ O ₂)–II	(SATP \cdots H ₂ O ₂)–III	(SATP \cdots H ₂ O ₂)–IV	(SATP \cdots H ₂ O ₂)–V
r(H–O)	0,966	0,975	0,967	0,975	0,976
r(O–O)	1,454	1,453	1,453	1,454	1,453
r(O–H)	0,980	0,966	0,976	0,967	0,967
r(H \cdots O)	1,839	1,864	–	–	–
r(H \cdots S)	–	–	2,444	2,434	2,412
r(O–C10)	1,217	1,214	1,202	1,202	1,200
r(C10–C12)	1,514	1,518	1,514	1,519	1,515
r(C12–H13)	1,092	1,093	1,097	1,097	1,096
r(C12–H14)	1,094	1,097	1,094	1,093	1,095
r(C12–C15)	1,539	1,533	1,529	1,529	1,528
r(C15–H16)	1,093	1,093	1,091	1,091	1,091
r(C15–H17)	1,091	1,090	1,092	1,092	1,091
r(C15–H18)	1,092	1,092	1,092	1,092	1,092
r(S–C2)	1,848	1,848	1,848	1,852	1,848
r(S–C10)	1,783	1,782	1,829	1,821	1,836

Parámetro Geométrico	(SATP···H ₂ O ₂)–I	(SATP···H ₂ O ₂)–II	(SATP···H ₂ O ₂)–III	(SATP···H ₂ O ₂)–IV	(SATP···H ₂ O ₂)–V
r(C2–H5)	1,092	1,091	1,092	1,093	1,093
r(C2–H6)	1,091	1,091	1,090	1,089	1,090
r(C2–C3)	1,496	1,496	1,495	1,495	1,495
r(C3–H7)	1,087	1,086	1,087	1,087	1,087
r(C3=C4)	1,331	1,331	1,331	1,331	1,331
r(C4–H8)	1,086	1,086	1,086	1,085	1,085
r(C4–H9)	1,084	1,083	1,084	1,083	1,083
α(H–O–O)	100,860	100,584	100,965	100,413	100,417
α(O–O–H)	100,479	100,749	100,609	100,768	100,934
α(O–H···O)	172,415	173,720	–	–	–
α(O–H···S)	–	–	165,080	167,447	168,171
α(H···O–C10)	123,497	147,412	–	–	–
α(H···S–C2)	–	–	110,884	95,589	108,398
α(H···S–C10)	–	–	97,963	104,340	97,043
τ(H–O–O–H)	–114,443	–116,708	–115,427	–117,612	–115,296
τ(O–O–H···O)	–30,422	–48,32894	–	–	–

Parámetro Geométrico	(SATP···H ₂ O ₂)–I	(SATP···H ₂ O ₂)–II	(SATP···H ₂ O ₂)–III	(SATP···H ₂ O ₂)–IV	(SATP···H ₂ O ₂)–V
$\tau(\text{O–O–H}\cdots\text{S})$	–	–	–48,155	–8,064	–25,522
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{O–C10})$	–11,250	–15,154	–	–	–
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{S–C2})$	–	–	138,819	–1,130	–139,804
$\tau(\text{O–H}\cdots\text{S–C10})$	–	–	34,407	102,172	–35,785
$\tau(\text{H}\cdots\text{O–C10–S})$	172,550	70,187	–	–	–
$\tau(\text{H}\cdots\text{O–C10–C12})$	–8,626	–109,332	–	–	–
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C10–O})$	–	–	118,230	–97,376	–111,276
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C2–C3})$	–	–	–10,333	–131,178	–140,464
$\tau(\text{H}\cdots\text{S–C10–C12})$	–	–	–60,849	84,399	69,258

(SATP···H₂O₂)–I y (SATP···H₂O₂)–II = Complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O₂)–III, (SATP···H₂O₂)–IV y (SATP···H₂O₂)–V = Complejos que ligan por el átomo de azufre.

Tabla 7.9 Radios de van der Waals y distancia de penetración de van der Waals.

	(SATP···H ₂ O ₂)–I	(SATP···H ₂ O ₂)–II	(SATP···H ₂ O ₂)–III	(SATP···H ₂ O ₂)–IV	(SATP···H ₂ O ₂)–V
r_{vdW}^a	2,72	2,72	3,00	3,00	3,00
d_p^b	0,88	0,88	0,56	0,56	0,56

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 15.

^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}}$.

(SATP···H₂O₂)–I y (SATP···H₂O₂)–II = complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O₂)–III, (SATP···H₂O₂)–IV y (SATP···H₂O₂)–V = complejos que ligan por el átomo de azufre.

7.8 Estudio vibracional teórico de los complejos SATP \cdots H₂O₂

Los complejos moleculares SATP \cdots H₂O₂ muestran sesenta modos normales de vibración, de estos cuarenta y ocho están asociados a la molécula SATP; seis corresponden a la molécula de H₂O₂ y los seis restantes son modos propios del complejo molecular SATP \cdots H₂O₂.

De acuerdo a los espectros calculados y su comparación con los correspondientes al SATP y a la molécula de peróxido de hidrógeno libres, los corrimientos más importantes se esperan para los modos del H₂O₂, así como también para las absorciones del SATP correspondientes a los estiramientos CH₂ ν_s (-CH₂-), el estiramiento del carbonilo ν (C=O); la deformación δ (=CH₂) del grupo alilo, el aleteo del grupo alilo ω (-CH₂-), la torsión CH₃ τ (CH₃), el balanceo del CH₂ del grupo alilo ρ (=CH₂) y el estiramiento S-C en dirección del alilo ν (S-C), entre otros.

En la Tabla 7.10 se presentan los corrimientos teóricos en las absorciones más relevantes para el complejo molecular (SATP \cdots H₂O₂)-I empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/6-311+G*, M06-2X/aug-CC-pVDZ y M06-2X/aug-CC-pVTZ.¹⁶ En la Tabla 7.11 se presentan los números de ondas calculados y los cambios en los números de ondas respecto de los monómeros debido a la formación de los complejos (SATP \cdots H₂O₂)-I, (SATP \cdots H₂O₂)-II, (SATP \cdots H₂O₂)-III, (SATP \cdots H₂O₂)-IV y (SATP \cdots H₂O₂)-V utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p).

Tabla 7.10 Corrimientos vibracionales teóricos y experimentales (en cm⁻¹) para el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I obtenido utilizando diferentes aproximaciones.

Corrimientos ^a	(SATP···H ₂ O ₂)–I							Matriz de Ar (Exp)
	B3LYP 6–311++G(3df,2p)	B3LYP 6–311++G(d,p)	B3LYP aug–CC–pVDZ	B3LYP aug–CC–pVTZ	MP2 6–31–G*	M06–2X aug–CC–pVDZ	M06–2X aug–CC–pVTZ	
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (O–H no ligado)	+4,3	+3,9	+7,4	+5,8	+2,1	+7,6	+2,8	–30,2
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (O–H ligado)	–227,8	–229,8	–239,9	–231,2	–168,0	–232,0	–243,4	–86,3
$\Delta v_{\text{s}} (=CH_2)$	+0,6	+0,4	+0,2	+0,5	+0,7	+1,4	+1,6	+0,7
$\Delta v_{\text{as}} (-CH_2-)$	+12,9	+15,8	+19,9	+13,2	+5,7	+24,9	+20,6	+0,9
$\Delta v_{(C=O)}$	–43,2	–47,1	–46,3	–42,9	–23,4	–50,3	–50,6	–0,1
$\Delta v_{(C=C)}$	+0,6	+0,5	+66,6	+0,6	+0,4	–3,8	–1,2	–0,7
$\Delta \delta_{(-CH_2-)}$	+8,8	+8,6	+17,3	+10,9	+14,4	+15,0	+12,2	+1,7
$\Delta \delta_{(CH_3)}$	+2,2	+1,4	–3,6	+1,9	+1,8	+36,2	+21,9	+0,5
$\Delta \delta_{\text{H}_2\text{O}_2}$	+72,1	+38,5	+72,1	+71,6	+61,1	+74,8	+64,8	+11,6
$\Delta \omega_{(-CH_2-)o.o.p}$	+2,3	+3,4	+2,9	+2,4	+2,1	+3,4	+4,3	+0,5
$\Delta \omega_{(=CH_2)i.p}$	+3,4	+1,9	+3,2	+3,5	+3,8	+3,3	+0,2	+0,7
$\Delta v_{(S-C-C)alilo}$	–5,0	–4,8	–5,6	–4,6	–1,8	–3,8	–0,4	–0,3

^a Diferencia entre el valor del modo normal en el complejo y el mismo modo normal en el monómero.

Tabla 7.11 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares SATP···H₂O₂ mediante la aproximación B3LYP/6-31++G(d,p).

(SATP···H ₂ O ₂)–I		(SATP···H ₂ O ₂)–II		(SATP···H ₂ O ₂)–III		(SATP···H ₂ O ₂)–IV		(SATP···H ₂ O ₂)–V		Vibraciones
v ^a	Δv ^b	v ^a	Δv ^b	v ^a	Δv ^b	v ^a	Δv ^b	v ^a	Δv ^b	
3636,6	+3,9	3635,6	+2,9	3633,6	+0,9	3633,3	+0,6	3633,6	+0,9	v(H ₂ O ₂) _(O–H–no–ligado)
3402,8	–229,8	3501,1	–131,5	3466,8	–165,8	3453,8	–178,8	3475,6	–157,0	v(H ₂ O ₂) _(O–H–ligado)
3007,9	+0,4	3006,9	–0,5	3007,9	+0,4	3008,4	+1,0	3009,3	+1,9	v _s (=CH ₂)
2969,4	+15,8	2958,9	+5,3	2947,7	–5,9	2943,9	–9,7	2949,7	–3,9	v _{as} (–CH ₂ –)
1645,6	–47,1	1651,1	–41,6	1712,0	+19,3	1716,8	+24,1	1707,9	+15,2	v(C=O)
1630,3	+0,5	1629,4	–0,4	1630,3	+0,5	1631,3	+1,5	1629,4	–0,4	v(C=C)
1423,6	+8,6	1435,2	+20,2	1437,6	+22,6	1417,8	+2,8	1429,4	+14,4	δ(–CH ₂ –)
1357,3	+1,4	1355,9	–0,5	1361,2	+4,8	1363,1	+6,7	1361,2	+4,8	δ(CH ₃)
1284,3	+38,5	1276,6	+30,8	1275,6	+29,8	1279,4	+33,6	1275,6	+29,8	δ(H ₂ O ₂)
1219,4	+3,4	1224,6	+8,6	1218,9	+2,9	1218,9	+2,9	1226,6	+10,6	ω(–CH ₂ –) _{o.o.p}
917,0	+1,9	916,0	+0,9	917,0	+1,9	916,0	+0,9	919,4	+3,9	ω(=CH ₂) _{i.p}
708,4	–4,8	706,5	–0,7	709,4	–3,8	710,3	–2,9	710,3	–2,9	v(S–C–C) _{alilo}

^a Escalados por el factor 0.9613; referencia 18.

(SATP···H₂O₂)–I y (SATP···H₂O₂)–II=complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O₂)–III, (SATP···H₂O₂)–IV y (SATP···H₂O₂)–V=complejos que ligan por el átomo de azufre.

^b Δv=v_{complejo}–v_{mómonero}.

7.9 Energías, energías de interacción y análisis NBO del complejo SATP···H₂O₂

Se calcularon las energías para los complejos moleculares formados entre el SATP y el H₂O₂. En la Tabla 7.12 se presentan las diferencias de energía entre el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I y los monómeros sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$), corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las diferencias de energías definidas por Nagy y colaboradores (ΔE)¹⁷, las correcciones BSSE y GEOM, para el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I, calculadas empleando diferentes aproximaciones: B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/6–311+G(d,p), B3LYP/aug–cc–pVDZ, B3LYP/aug–cc–pVTZ, MP2/6–311+G*, M06–2X/aug–CC–pVDZ y M06–2X/aug–CC–pVTZ.¹⁶

Los complejos moleculares (SATP···H₂O₂)–I, (SATP···H₂O₂)–II, (SATP···H₂O₂)–III, (SATP···H₂O₂)–IV y (SATP···H₂O₂)–V presentan energías negativas, es decir en todos los casos las aproximaciones teóricas utilizadas predicen que los aductos son más estables que los monómeros no interactuantes. Como puede observarse en la Tabla 7.13 la mayor energía de estabilización orbital la presenta el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I, con un valor calculado de –8,58 Kcal/mol. La interacción se produce entre un par libre del átomo de oxígeno del SATP localizado en un orbital p y el orbital $\sigma^*(O-H)$ de la molécula de H₂O₂. Los complejos que ligan por el átomo de oxígeno se predicen con una mayor estabilidad que los que interaccionan a través del átomo de azufre del SATP. En la Figura 7.15 se muestra una representación de esta interacción a través del solapamiento entre los orbitales involucrados.

Tabla 7.12 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I utilizando diferentes aproximaciones. Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	(SATP···H ₂ O ₂)–I						
	B3LYP 6-311++G(3df,2p)	B3LYP 6-311++G(d,p)	B3LYP aug-CC-pVDZ	B3LYP aug-CC-pVTZ	MP2 6-31-G*	M06-2X aug-CC-pVDZ	M06-2X aug-CC-pVTZ
$\Delta E^{s/corr}$	-6,62	-7,14	-6,76	-6,29	-6,38	-8,91	-8,67
ΔE^{CP}	-6,52	-6,75	-6,53	-6,48	-6,20	-8,74	-8,93
ΔE	-6,13	-6,32	-6,10	-6,10	-5,02	-8,07	-8,32
BSSE	-0,49	-0,82	-0,66	-0,18	-1,30	-0,84	-0,34
GEOM	0,39	0,44	0,43	0,38	1,11	0,67	0,60
q (e)	0,018	0,020	0,021	0,019	0,019	0,013	0,015
$\Delta E^{(2)}$ (_(p O) → σ^* (_(H-O))	-8,25	-8,58	-9,52	-7,99	-13,09	-9,90	-8,75

Tabla 7.13 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares SATP···H₂O₂ con el modelo B3LYP6-311++G(d,p). Las energías están expresadas en Kcal/mol.

	B3LYP 6-311++G(d,p)				
	(SATP···H ₂ O ₂)-I	(SATP···H ₂ O ₂)-II	(SATP···H ₂ O ₂)-III	(SATP···H ₂ O ₂)-IV	(SATP···H ₂ O ₂)-V
$\Delta E^{s/corr}$	-7,14	-6,25	-4,29	-4,00	-3,67
ΔE^{CP}	-6,75	-5,68	-3,77	-3,62	-3,12
ΔE	-6,32	-5,35	-3,51	-3,31	-2,96
BSSE	-0,82	-0,90	-0,77	-0,69	-0,71
GEOM	0,44	0,33	0,25	0,31	0,15
q (e)	0,020	0,005	0,018	0,021	0,019
$\Delta E^{(2)}_{(p\ O) \rightarrow \sigma^*(H-O)}$	-8,58	-6,27	–	–	–
$\Delta E^{(2)}_{(p\ S) \rightarrow \sigma^*(H-O)}$	–	–	-5,46	-6,82	-2,24

(SATP···H₂O₂)-I y (SATP···H₂O₂)-II=complejos que ligan por el átomo de oxígeno.

(SATP···H₂O₂)-III, (SATP···H₂O₂)-IV y (SATP···H₂O₂)-V=complejos que ligan por el átomo de azufre.

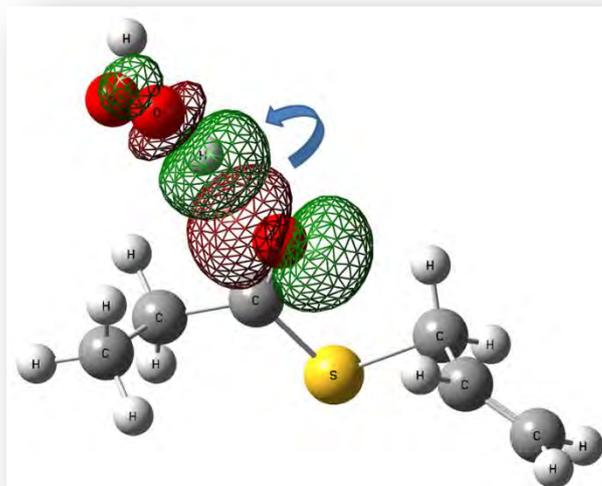


Figura 7.15 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del SATP ($1p$ O) y el orbital $\sigma^*(O-H)$ de la molécula de H₂O₂ en el complejo molecular (SATP···H₂O₂)–I.

7.10 Resultados experimentales de los complejos del SATP···H₂O₂

Las mezclas gaseosas de SATP diluidas en argón, SATP:Ar, 1:600 (1,6 mbar de SATP, 1008 mbar de argón), se hicieron pasar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂, fueron depositadas en el portamuestra enfriado a 10 K. Luego de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR en el que las bandas características del SATP se observaron con una buena absorbancia (ver Figura 7.16). En cambio en la Figura 7.17, Figura 7.18 y Figura 7.19 se muestran las ampliaciones de estos espectros en las zonas de interés, donde claramente se pueden identificar las absorciones de los corrimientos de los complejos con respecto al monómero del H₂O₂ y el SATP libre. En la Figura 7.20 se puede observar las absorciones correspondiendo a las deformaciones de los cinco complejos teóricos mediante el modelo B3LYP6–311++G(d,p), coincidiendo con las señales experimental.

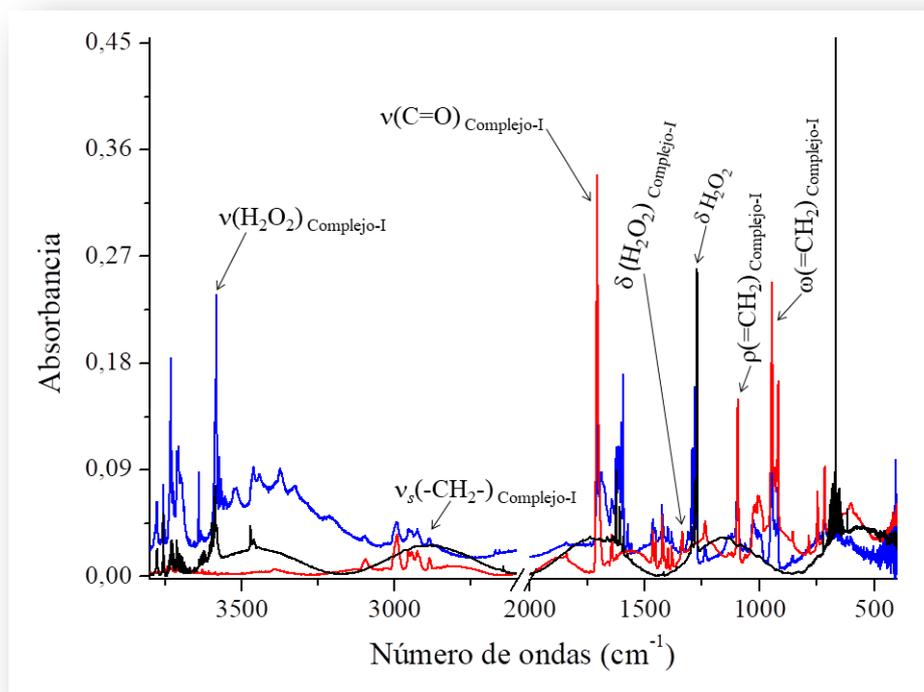


Figura 7.16 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); SATP:Ar en proporción 1:600 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 4000 y 400 cm⁻¹.

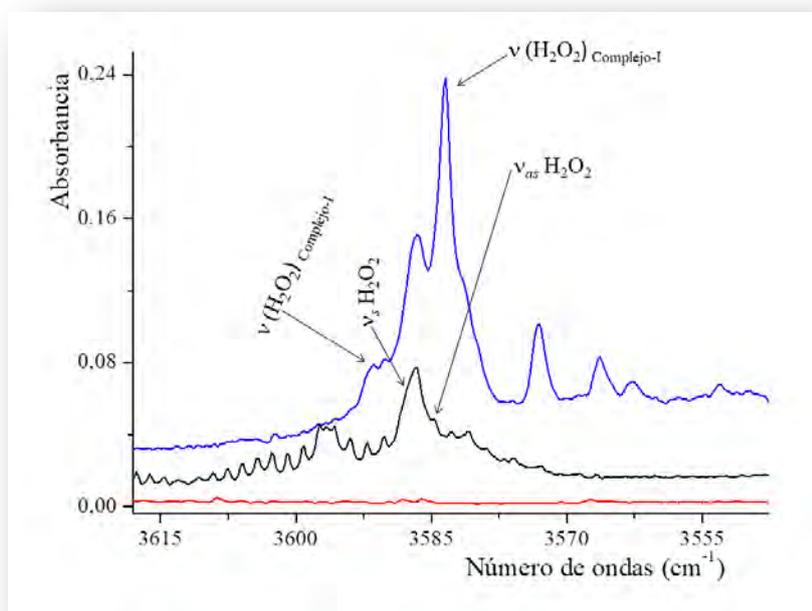


Figura 7.17 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); SATP:Ar en proporción 1:600 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 3618 a 3547 cm⁻¹.

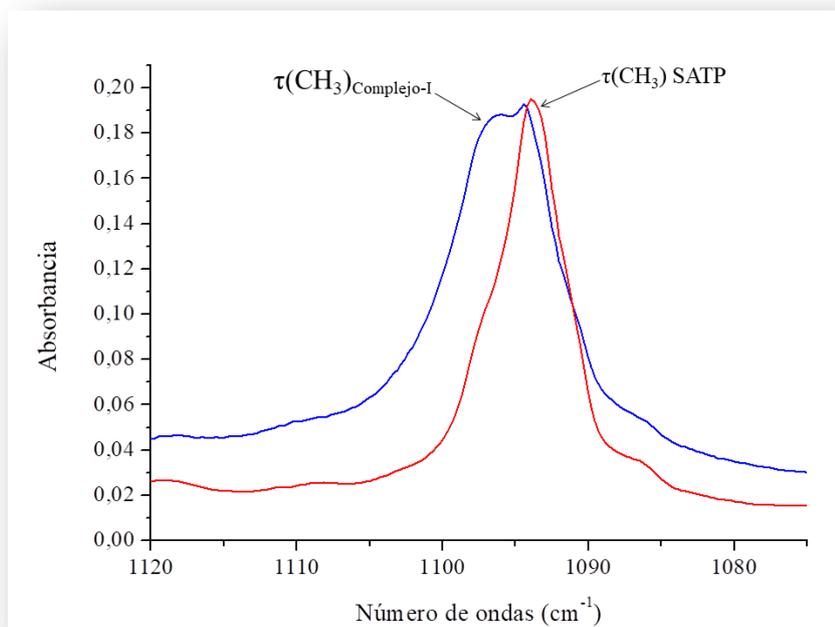


Figura 7.18 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); SATP:Ar en proporción 1:600 (línea roja) en la zona de 1120 a 1075 cm⁻¹.

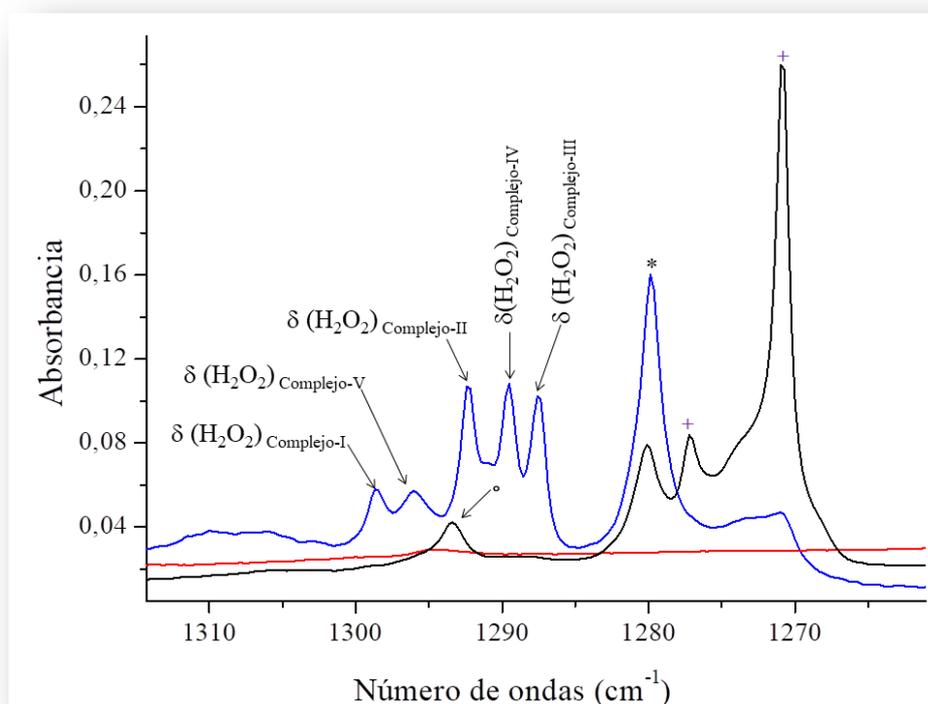


Figura 7.19 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂) (línea azul); SATP:Ar en proporción 1:600 (línea roja) y H₂O₂:Ar (a partir de 0,19 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂ en 710 mbar de argón) (línea negra) en la zona de 1314 a 1261 cm⁻¹. (° = (H₂O₂)₂; * = δ H₂O₂···N₂; + = δ H₂O₂).

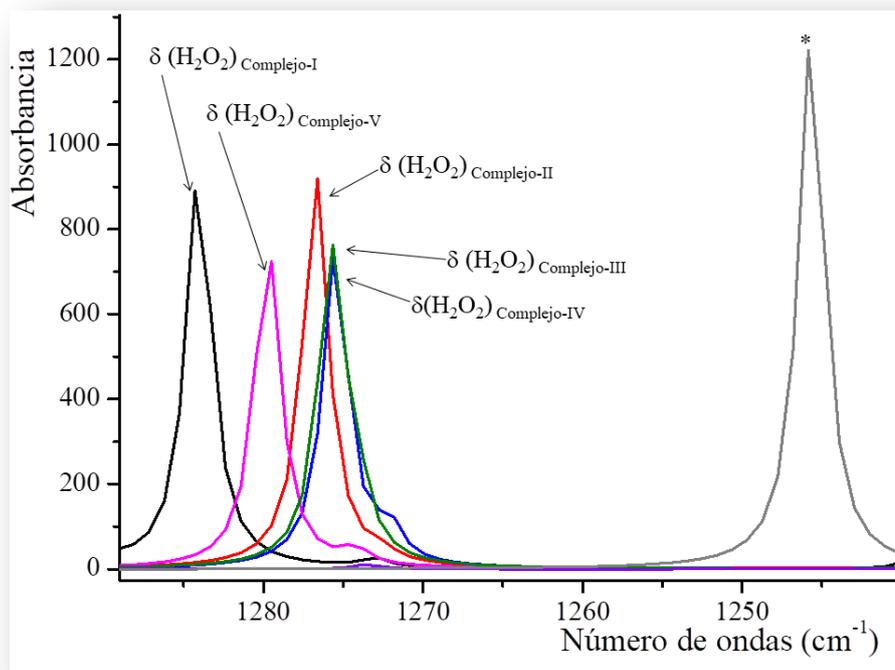


Figura 7.20 Espectros teóricos calculados mediante el modelo B3LYP6-311++G(d,p). (* = $\delta \text{H}_2\text{O}_2$).

En la Tabla 7.14 se presentan las absorciones observadas experimentalmente y asignadas tentativamente a los complejos moleculares $(\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{-I}$, $(\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{-II}$, $(\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{-III}$, $(\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{-IV}$ y $(\text{SATP}\cdots\text{H}_2\text{O}_2)\text{-V}$ aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

Tabla 7.14 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares (SATP···H₂O₂), obtenidos mediante el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p).

Matriz de Ar ν (cm ⁻¹)			Teórico ν (cm ⁻¹)				Asignación	
SATP···H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	SATP	$\Delta\nu$	SATP···H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	SATP		$\Delta\nu$
3591,8	3587,3		+4,5	3636,6	3633,5		+3,1	$\nu(\text{O-H no ligado})_{\text{Complejo-I}}$
3375,5	3585,2		-209,8	3403,3	3632,7		-229,4	$\nu(\text{O-H ligado})_{\text{Complejo-I}}$
3096,0		3095,5	+0,5	3091,2		3090,6	+0,6	$\nu_{as}(\text{=CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
2993,0		2992,2	+0,8	3007,9		3006,9	+1,0	$\nu(\text{C-H})_{\text{Complejo-I}}$
2887,1		2886,1	+1,0	2969,5		2954,1	+15,4	$\nu_s(\text{-CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1709,0		1709,1	-0,1					
1705,2		1705,3	-0,1	1645,9		1692,9	-47,0	$\nu(\text{C=O})_{\text{Complejo-I}}$
1298,5			+21,5	1284,4			+38,6	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1295,9			+18,9	1279,5			+33,6	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1292,2	1277,0		+15,2	1276,6	1245,8		+30,8	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-II}}$
1289,4			+12,4	1275,6			+29,8	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-IV}}$
1287,4			+10,4	1261,4			+15,6	$\delta(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Complejo-III}}$
1336,7		1334,5	+2,2	1357,4		1356,4	+1,0	$\delta(\text{CCH})_{\text{Complejo-I}}$
1235,7		1235,2	+0,5	1219,8		1216,1	+3,7	$\omega(\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1094,2		1093,9	+0,3	1070,8		1069,9	+0,9	$\omega(\text{=CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
1062,2		1061,3	+0,9	1036,3		1036,2	+0,1	$\tau(\text{CH}_2)_{\text{Complejo-I}}$
746,0		746,1	-0,1	708,5		713,3	-4,8	$\nu_{as}(\text{C-S-C})_{\text{Complejo-I}}$

^a Método B3LYP y base 6-311++G(d,p).

^b Escalados por el factor 0.961; referencia 18.

La matriz conteniendo SATP, H₂O₂ y Ar se irradió con una energía de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W. A medida que transcurre la irradiación la intensidad de las bandas IR asignadas a los complejos (SATP \cdots H₂O₂)–I, (SATP \cdots H₂O₂)–II, (SATP \cdots H₂O₂)–III, (SATP \cdots H₂O₂)–IV y (SATP \cdots H₂O₂)–V disminuye (ver Figura 7.21). En la Figura 7.22 se puede observar claramente como la banda característica del δ (H₂O₂) del complejo–I ubicada a 1298,5 cm⁻¹ disminuye al transcurrir la fotólisis, al igual que el resto de las absorciones de los complejos. Hay aparición de nuevas absorciones identificadas como el monóxido de carbono (CO) a 2137,7 cm⁻¹ y la metilcetena (CH₃CH=C=O) 2124,5 cm⁻¹ (ver Figura 7.23); el sulfuro de carbonilo (OCS) a 2049,2 cm⁻¹ (ver Figura 7.24) y el ácido fórmico (HCOOH) como se puede ver en la Figura 7.25, originadas presumiblemente a partir de la fotólisis del complejo SATP \cdots H₂O₂.

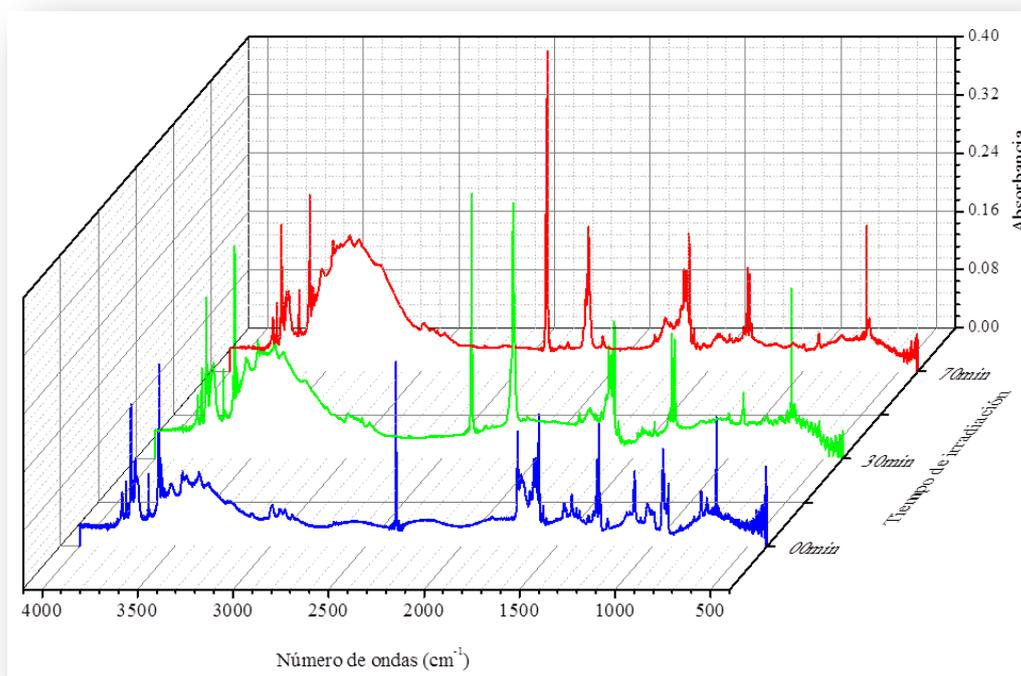


Figura 7.21 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W en la zona de 4000 a 400 cm⁻¹.

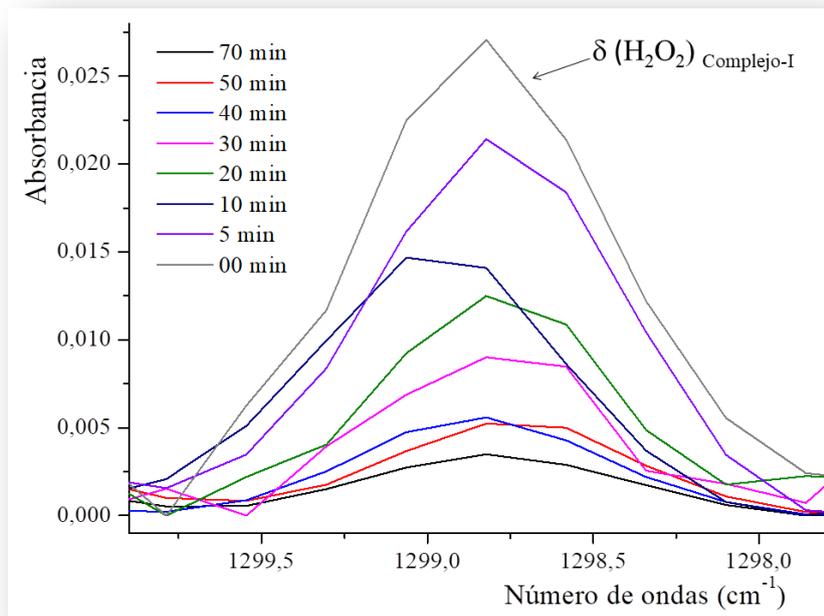


Figura 7.22 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con energías de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W en la zona de 1299,9 a 1297,8 cm⁻¹.

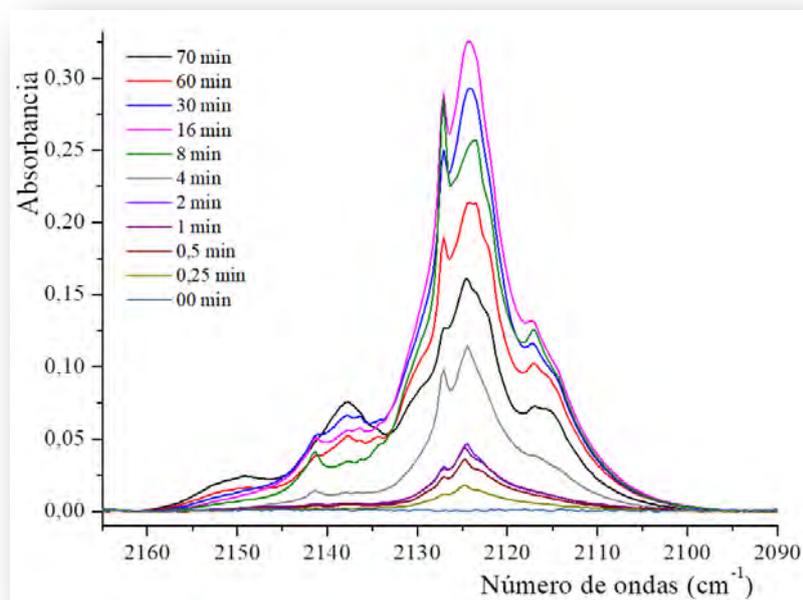


Figura 7.23 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W en la zona de 2165 y 2090 cm⁻¹.

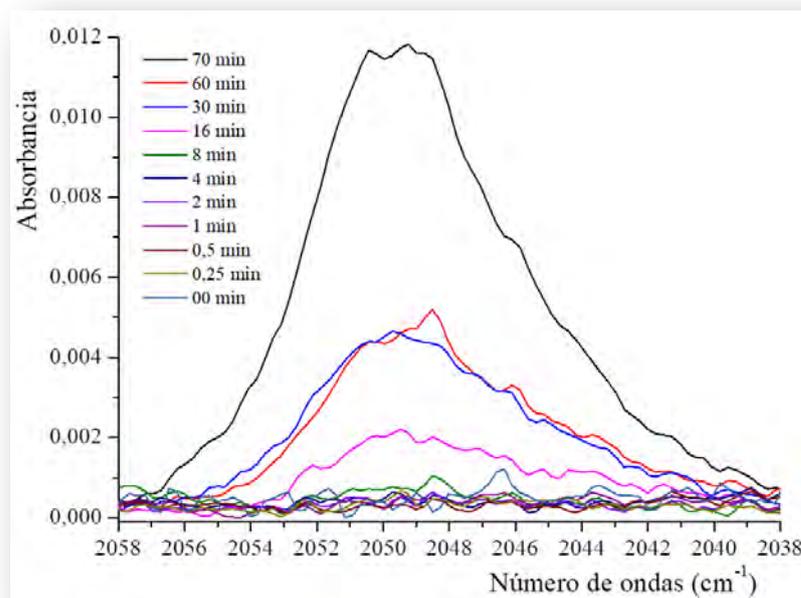


Figura 7.24 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W en la zona de 2058 y 2038 cm⁻¹.

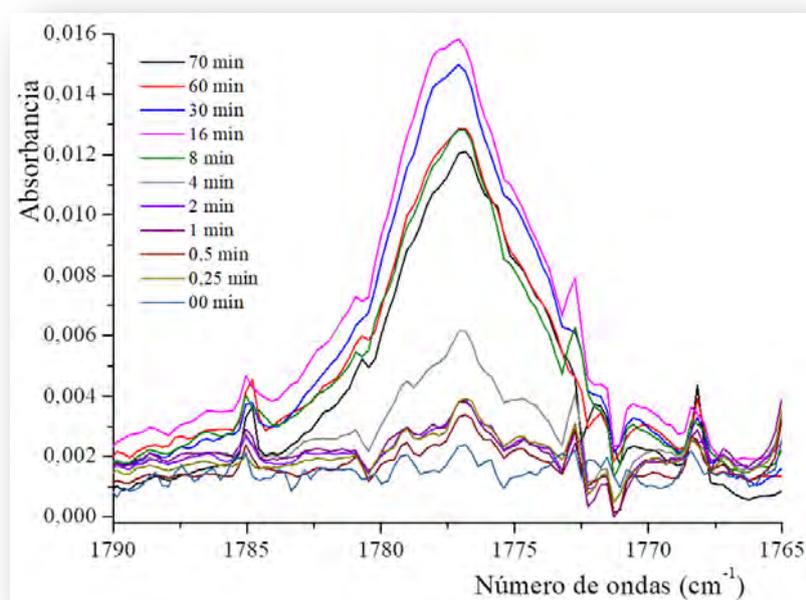


Figura 7.25 Espectros FTIR de la matriz SATP:H₂O₂:Ar (haciendo pasar una mezcla SATP:Ar 1,6:1008 mbar sobre 0,21 g del aducto 1:1 urea:H₂O₂), medidos a diferentes tiempos de irradiación con una energía de 200 a 800 nm y una potencia de 400 W en la zona de 1790 y 1765 cm⁻¹.

7.11 Conclusiones

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el DAS y el H₂O₂ fueron estudiados utilizando cálculos computacionales, prediciéndose una mayor estabilidad para la coordinación a través del átomo de azufre. En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia de los complejos moleculares (DAS \cdots H₂O₂)–I, (DAS \cdots H₂O₂)–II, en los que la coordinación se produce a través del átomo de azufre del DAS. y (DAS \cdots H₂O₂)–III coordinado a través del doble enlace C=C del DAS.

El complejo molecular (DAS \cdots H₂O₂)–I fue estudiado aplicando diferentes aproximaciones con el fin de encontrar un modelo que ajuste los datos obtenidos experimentalmente. Los modelos B3LYP/6–311++G(d,p), B3LYP/aug–CC–pVDZ y B3LYP/aug–CC–pVTZ proporcionaron valores que concordaron excelentemente con los números de ondas observados experimentalmente. Gracias a la fotoquímica se pudo identificar el complejo (DAS \cdots H₂O₂)–III, ya que antes de irradiar las bandas de esta especie no eran visible.

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el SATP y el H₂O₂ se estudiaron utilizando cálculos computacionales, con una predicción hacia una mayor estabilidad para la coordinación a través del átomo de oxígeno. En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia de los complejos moleculares (SATP \cdots H₂O₂)–I y (SATP \cdots H₂O₂)–II donde la coordinación se lleva a través del átomo de oxígeno. También, fue posible identificar los complejos (SATP \cdots H₂O₂)–III, (SATP \cdots H₂O₂)–IV y (SATP \cdots H₂O₂)–V donde la coordinación se produce a través del átomo de azufre, observado claramente en la zona de las deformaciones del peróxido de hidrógeno.

El complejo molecular (SATP \cdots H₂O₂)–I se estudió, al igual que el complejo (DAS \cdots H₂O₂)–I, mediante diferentes aproximaciones. Se identificaron los productos fotoquímicos provenientes de la irradiación del complejo: monóxido de carbono (CO),

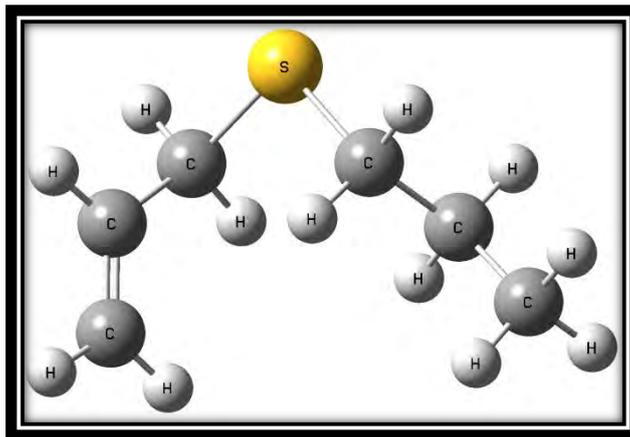
metilcetena ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$), sulfuro de carbonilo (OCS) y ácido fórmico ($\text{HC}(\text{O})\text{OH}$). Se debe tener en cuenta que la matriz está compuesta por sitios que contienen alguna de las formas de los complejos, mientras que otros sitios pueden estar ocupados solo por una molécula de SATP. De los productos observados el ácido fórmico claramente proviene del aducto $\text{SATP}:\text{H}_2\text{O}_2$, ya que no fue detectado en la fotólisis del SATP presentada en el capítulo 4. La formación de estos productos va acompañada por la disminución de las bandas características de los complejos entre el SATP y el H_2O_2 a medida que transcurre la irradiación como, se puede observar en la Figura 7.22.

Referencias

-
- ¹ Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Tuominen, S. y Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 7252–7259.
- ² Lelieveld, J. y Crutzen, P. J. *Nature*. 343 (1990) 227–233.
- ³ Faust, B. C.; Anastasio, C.; Allen, J. M. y Arakaki, T. *Science*. 260 (1993) 73–75.
- ⁴ Grégoire, P. J.; y Chaumerliac, N. J. *Atmos. Chem.* 18 (1994) 247–266.
- ⁵ Pettersson, M.; Tuominen, S.; y Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A*. 101 (1997) 1166–1171.
- ⁶ Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed. Clarendon Press: Oxford, Chapter 5. (2006).
- ⁷ Lv, Y-q.; Zheng, S-l.; Wang, S-n.; Yan, W-y.; Zhang, Y.; Du, H. *J. Mol. Struct.* 1113 (2016) 70–78.
- ⁸ McElroy, W. J. *Atmos. Environ.* 20 (1986) 427–438.
- ⁹ Zuo, Y. y Hoigné, J. *Science*. 260 (1993) 71–73.
- ¹⁰ Pehkonen, S.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Pettersson M. y Räsänen, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4607–4613.
- ¹¹ Vincent, M. A.; Palmer, I. J.; Hillier, I. H.; y Akhmatkaya, E. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3431–3439.
- ¹² Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, Jr. J. N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley-Interscience, New York (1986).
- ¹³ Sakugawa, H.; Kaplan I. R.; in *Gaseous Pollutants*, Vol. 24 (Ed.: J. O.Nriagu), Wiley, New York (1992).
- ¹⁴ Grzechnik, K.; Mierzwicki, K. y Mielke Z. *Chem. Phys. Chem.* 14 (2013) 777–787.
- ¹⁵ Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *A. J Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451.
- ¹⁶ Jie. Z.; Yu Z.; Lei L.; Hui L.; Joseph S. F.; and Xiao C. Z.; *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12070–12078.
- ¹⁷ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. J. *Phys. Chem.* 98 (1994) 486–493.
- ¹⁸ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

CAPÍTULO 8

Caracterización del sulfuro de alilo y propilo



“Acaso lo más importante que tenemos que conservar para las futuras generaciones es la lección moral que acompaña el crecimiento y al colapso de la civilización industrial”.

Richard Heinberg

8.1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), en estados de oxidación reducidos, son emitidos a la atmósfera en procesos industriales, la quema de biomasa, el transporte, así como también en procesos naturales como formación de aerosoles marinos, emisiones volcánicas y pólenes. Estos compuestos son muy reactivos y presentan un rol esencial en la química atmosférica. Particularmente en la tropósfera y estratósfera son oxidados fácilmente dando lugar a la formación de SO_2 , el cual es posteriormente convertido en H_2SO_4 , el principal responsable de la lluvia ácida y de la formación de aerosoles.^{1,2,3} A pesar de que la reactividad de dichas especies azufradas en la atmósfera se encuentra ampliamente estudiada, los estudios sobre su fotoreactividad aún son escasos y su caracterización también es escasa.

El sulfuro de alilo y propilo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$, (APS) (ver Figura 8.1), es un compuesto que está presente en la atmósfera y se atribuye a diferentes fuentes que van desde procesos naturales partiendo de la planta *Allium ursinum L.*, *Liliaceae*;^{4,5} hasta procesos industriales. Además, su estructura molecular tiene una gran similitud con la estructura del compuesto sulfuro de dialilo (DAS), previamente estudiado en el capítulo 3 de esta Tesis. No se encontraron estudios previos sobre el espectro vibracional Raman del APS. En este capítulo se presenta el análisis conformacional teórico completo para la molécula de APS, con el fin de obtener una mejor interpretación del espectro experimental Raman.

Los estudios experimentales se realizaron durante la estadía entre los meses de febrero y marzo del año 2018 en el Instituto de Ciencias Moleculares de la Universidad de Bordeaux, empleando un espectrómetro micro-Raman. Además el sistema fue estudiado por el método de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Los espectros vibracionales calculados resultaron fundamentales para la realización de las asignaciones en el espectro experimental Raman.

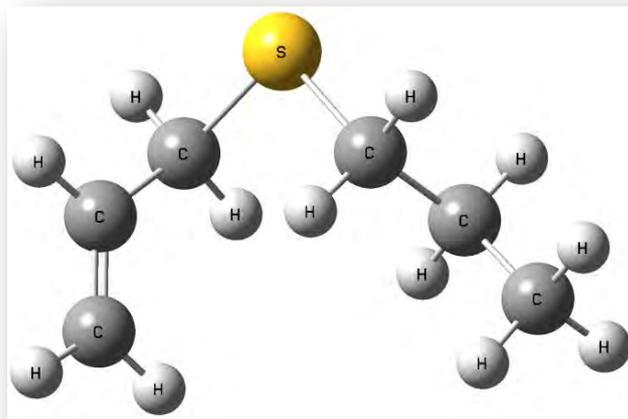


Figura 8.1 Modelo molecular del conformero más estable del APS (conformero I) calculado con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

8.2 Estudio teórico de equilibrio conformacional

Para poder interpretar correctamente los espectros vibracionales del APS, tomados en fase líquida, en términos de sus posibles conformeros, se realizó un estudio conformacional empleando métodos computacionales. En primer lugar se consideraron los 4 ángulos de torsión que se muestran en la Figura 8.2.

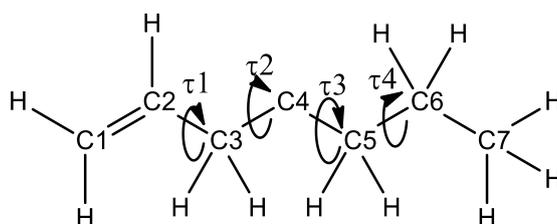


Figura 8.2 Definición de los ángulos de torsión del APS considerados para el estudio conformacional.

La optimización de estas estructuras de partida fue realizada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p). Se comenzó el análisis considerando que cada ángulo de torsión puede presentar conformaciones *gauche* (90°) o *anti* (180°). La combinación de estos valores para cada ángulo de torsión origina 11 posibles conformaciones, como se muestra en la Tabla

8.1. Se optimizaron estas 11 estructuras, usando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p). En todos los casos se obtuvieron mínimos en la hipersuperficie de energía potencial, con frecuencias positivas. Al analizar y comparar las geometrías optimizadas se comprobó que algunas de ellas corresponden a estructuras equivalente (los denominados C1/C4 y C6/C9 en la Tabla 8.1). En esta misma Tabla 8.1 también se presentan los valores de los cuatro ángulos de torsión definidos en la Figura 8.2, las energías con corrección de punto cero vibracional (en Hartrees), las energías con corrección de punto cero vibracional relativas (en Kcal.mol^{-1}), las energías libres (en Hartrees) y las energías libres relativas (en Kcal.mol^{-1}) para cada una de las estructuras optimizadas, ordenadas por energía creciente. En la Figura 8.1 se muestra el modelo molecular optimizado del conformero más estable del APS denominado conformero I. Para continuar con el análisis se decidió considerar solo las 7 conformaciones que presentan menos de 1 Kcal.mol^{-1} de diferencia con respecto a la estructura más estable. La Figura 8.3 muestra los modelos moleculares optimizados de los conformeros más estables del APS.

Tabla 8.1 Ángulos de torsión, energías de punto cero vibracional (en Hartrees), energías con corrección de punto cero vibracional relativas (en Kcal.mol⁻¹), energías libres (en Hartrees), energías libres relativas (en Kcal.mol⁻¹) de las estructuras optimizadas obtenidas para los diferentes conformeros del APS, empleando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Conformero	Nomenclatura	$\tau 1^a$	$\tau 2^b$	$\tau 3^c$	$\tau 4^d$	E (Hartree)	ΔE° (Kcal.mol ⁻¹)	G° (Hartree)	ΔG° (Kcal.mol ⁻¹)
C1	I	-117,1	65,7	74,9	-117,7	-633,966086	0,00	-634,001379	0,00
C4	=I	-117,1	65,7	74,9	-117,7	-633,966086	0,00	-634,001379	0,00
C10	II	-117,1	69,0	-176,2	-179,2	-633,965764	0,20	-634,001600	0,14
C7	III	-116,8	66,8	76,2	66,0	-633,965588	0,31	-634,000904	0,29
C6	IV	-117,2	69,0	-179,6	67,1	-633,964760	0,83	-634,000788	0,37
C9	=IV	-117,2	69,0	-179,6	67,1	-633,964760	0,83	-634,000788	0,37
C8	V	-116,9	69,0	-170,5	-65,5	-633,964790	0,81	-634,000488	0,56
C5	VI	-113,6	-164,9	77,9	178,8	-633,964037	1,28	-634,000052	0,83
C3	VII	118,1	81,9	76,6	179,4	-633,963650	1,52	-633,999988	0,87
C11	VIII	-117,4	-104,3	71,4	176,9	-633,963263	1,77	-633,998883	1,56
C2	IX	10,0	75,1	75,7	178,3	-633,962841	2,03	-633,998412	1,86

^a $\tau 1$ (C1=C2-C3-S4)

^b $\tau 2$ (C2-C3-S4-C4)

^c $\tau 3$ (C3-S4-C5-C6)

^d $\tau 4$ (S4-C5-C6-C7)

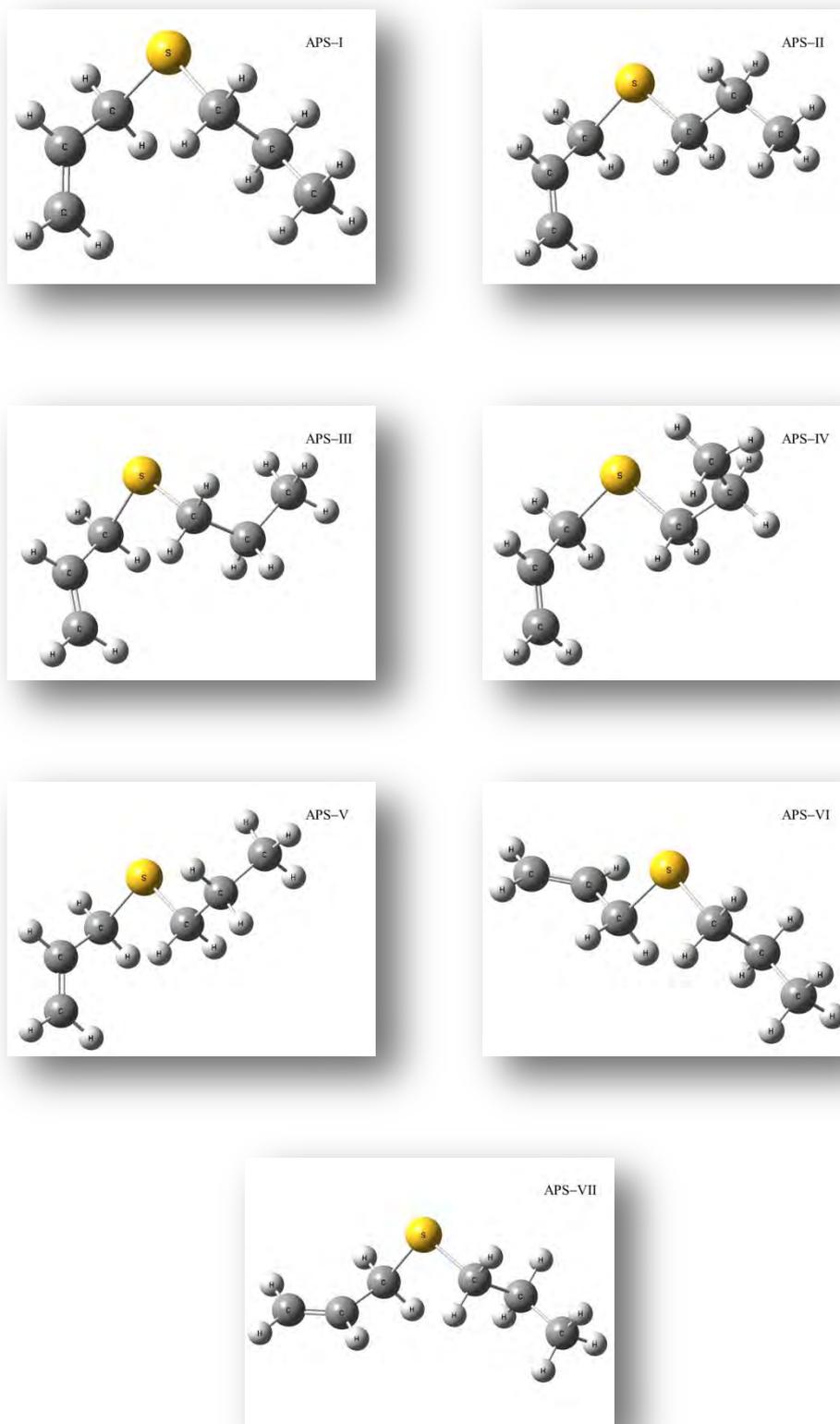


Figura 8.3 Modelos moleculares de las siete formas más estables del APS (conformeros I–VII) calculadas con la aproximación B3LYP/6–311++G(d,p).

Partiendo de las estructuras de mínima energía se calcularon las curvas de energía potencial por variación de cada uno de los ángulos de torsión definidos en el Figura 8.2, con el doble objetivo de investigar la posible existencia de otras estructuras no contempladas en la Tabla 8.2 y para calcular las barreras de rotación y los estados de transición entre los mínimos de menor energía. En primer lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_1 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el confórmero I ($\sim -117^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. En esta curva, que se presenta en la Figura 8.4, pueden observarse dos mínimos diferentes al confórmero I, con valores de τ_1 de aproximadamente 10° y 118° . Las geometrías correspondientes a estos mínimos fueron optimizadas y se obtuvieron estructuras estables, que se llamaran confórmero IX y VII respectivamente. Se optimizaron también los tres estados de transición que conectan estos mínimos, lo que permitió el cálculo de las alturas de las barreras rotacionales. Se puede observar las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición en la Figura 8.4.

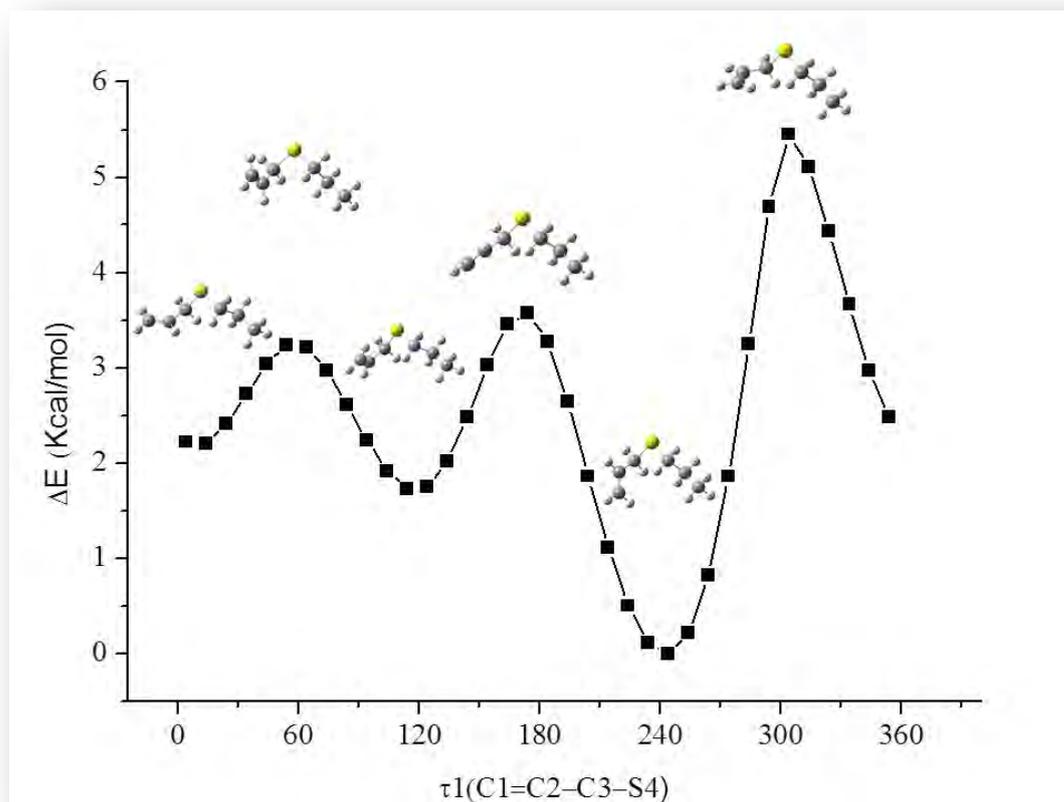


Figura 8.4 Curva de energía potencial del APS calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_1 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En segundo lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_2 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el conformero I ($\sim 65^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. La curva, que se presenta en la Figura 8.5, presenta dos mínimos adicionales al conformero I, con valores de τ_2 de aproximadamente 113° y 117° . Se optimizaron además los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición y las alturas de las barreras luego de la optimización se presentan en la Figura 8.5.

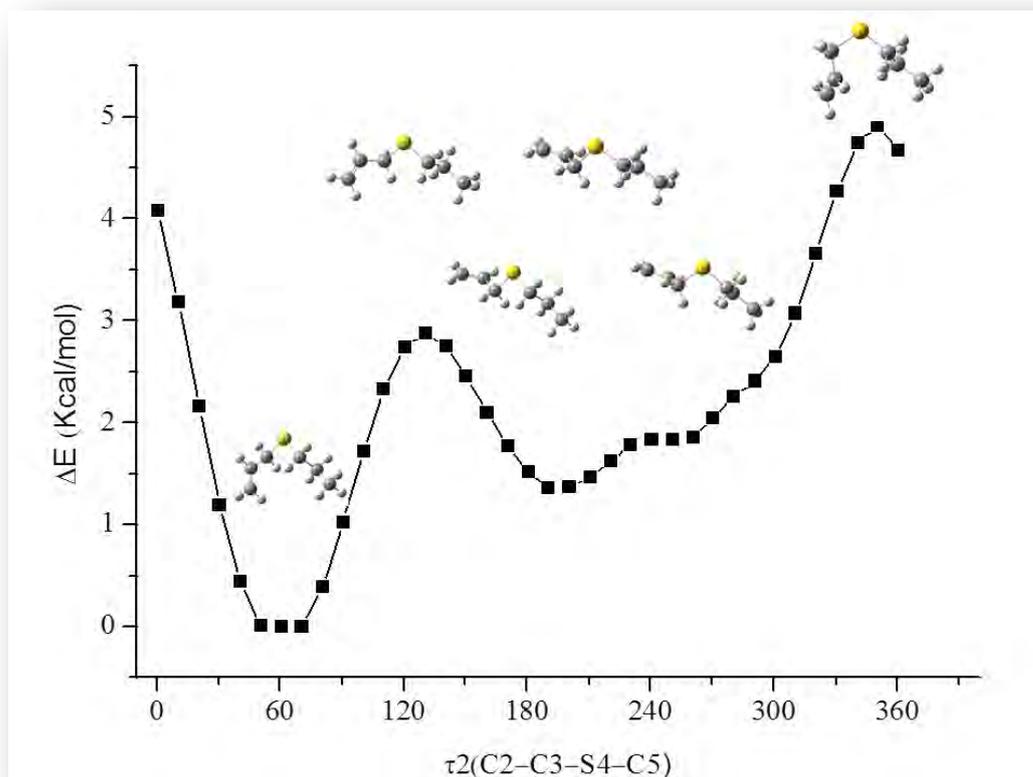


Figura 8.5 Curva de energía potencial del APS calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_2 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En tercer lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_3 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el conformero I ($\sim 74^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. La curva, que se presenta en la Figura 8.6, presenta dos mínimos adicionales al conformero I, con valores de τ_3 de aproximadamente 117° y 116° . Se optimizaron además los dos estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición y las alturas de las barreras luego de la optimización se presentan en la Figura 8.6.

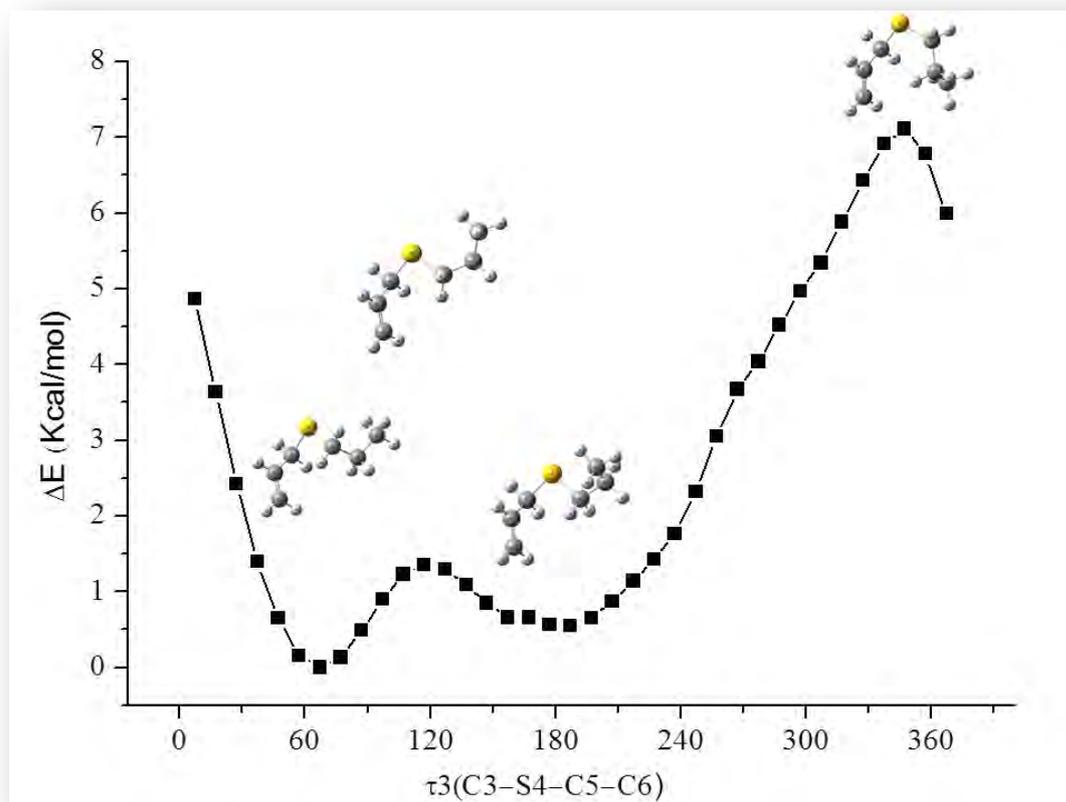


Figura 8.6 Curva de energía potencial del APS calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_3 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En cuarto lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_4 , partiendo del valor de este ángulo de torsión en el conformero I ($\sim -117^\circ$), y variándolo cada 10° hasta llegar a la estructura de partida. La curva, que se presenta en la Figura 8.7, presenta tres mínimos, dos adicionales y uno con la misma energía al conformero IV, con valores de τ_4 de aproximadamente 116° y 117° . Se optimizaron además los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición y las alturas de las barreras luego de la optimización se presentan en la Figura 8.7.

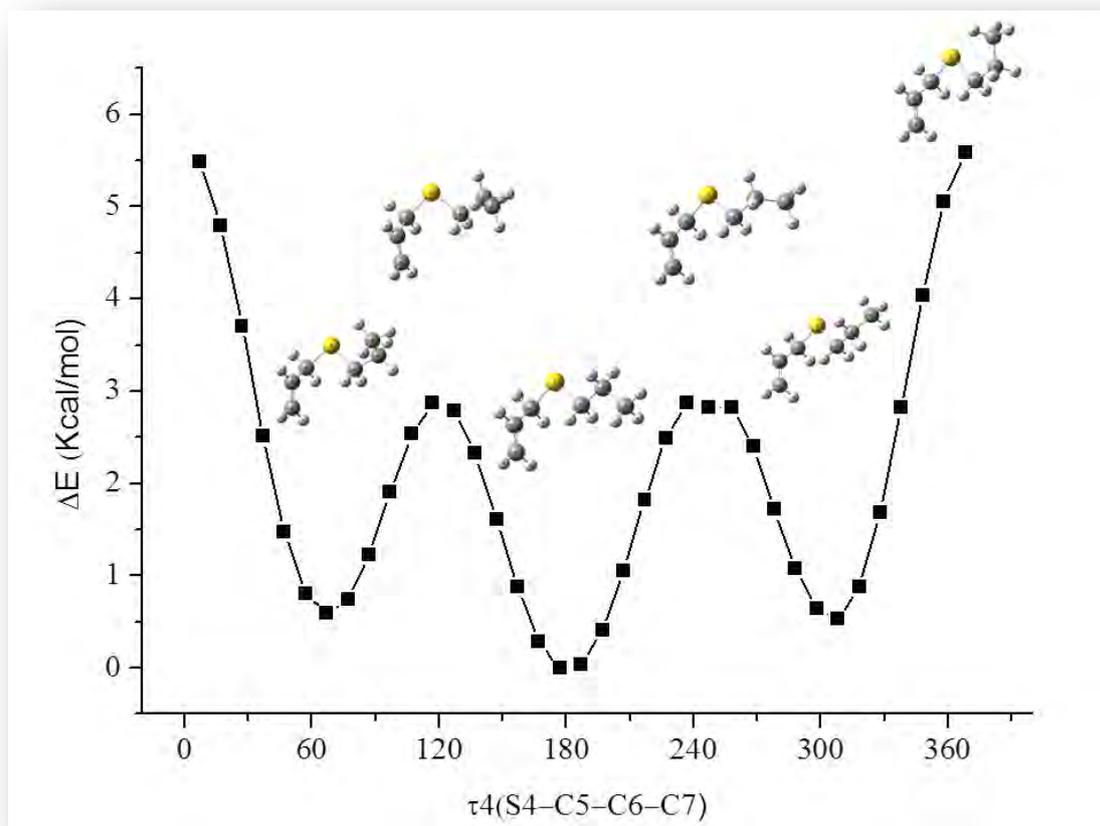


Figura 8.7 Curva de energía potencial del APS calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_4 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

8.3 Población relativa de los diferentes conformeros

Se calcularon los espectros vibracionales de cada uno de los conformeros de la Tabla 8.2, obteniéndose en cada uno de los casos valores de números de ondas positivos. Para continuar con el análisis, que será utilizado para interpretar los resultados experimentales, se considerarán solo las siete formas más estables (conformeros I a VII) que presentaran diferencias de energía menores una $1\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con respecto al conformero más estable.

En primer lugar se calculó la población relativa teórica de cada uno de los conformeros, empleando la Ecuación 1:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (1)$$

En la que P_n es la proporción de cada conformero en el equilibrio a la temperatura T , A_n es la degeneración de cada estructura, G° la energía libre de Gibbs en cal.mol^{-1} , R es la constante de los gases ($R = 1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta. Se obtienen las poblaciones relativas teóricas que se presentan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Población porcentual de los conformeros I a VIII a diferentes temperaturas calculadas empleando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Conformeros	% (-130 °C)	% (20 °C)	% (150 °C)
I	36	23	20
II	22	18	17
III	13	14	14
IV	10	13	12
V	5	9	10
VI	2	6	7
VII	2	5	8

8.4 Estudio teórico vibracional

Se analizaron los espectros Raman simulados teóricamente, con el objetivo de predecir la posibilidad de encontrar diferencias en los espectros que permitan determinar la presencia de dos o más conformeros, y en ese caso, cuál o cuáles serían las regiones con cambios más significativos, que podríamos considerar como sensores conformacionales. La Figura 8.10 a la Figura 8.14 muestran diferentes regiones de los espectros Raman simulados para los siete conformeros de menor energía. Cada espectro fue multiplicado por un factor que tiene en cuenta el porcentaje teórico del conformero a 20 °C, con el fin de simular el aspecto que tendría el espectro en presencia de un equilibrio de los siete rotámeros. Para

mayor claridad, se utilizó un color diferente para representar el espectro de cada conformero. Además, los números de ondas fueron escalados por el factor 0,9613, de acuerdo a lo recomendado en la Referencia 9. A continuación se analizarán cada una de estas regiones.

En la Figura 8.8 se grafican los espectros Raman calculados para los siete conformeros en la región correspondiente a los estiramientos C–H. Para el conformero I, representado en color azul, se esperan solo 9 bandas en esta zona del espectro Raman. De los 5 modos vibracionales normales restantes, 4 presentan intensidades relativas muy pequeñas, mientras que el quinto se encuentra solapado con otro modo más intenso. El espectro Raman teórico del conformero II, representado en color rojo, es coincidente con el del conformero I en esta zona, por lo que no se espera que el espectro Raman experimental en esta región pueda brindar información sobre su presencia. Por otra parte, el espectro del conformero III, graficado en color verde, presenta diferencias significativas. Está compuesto por 8 bandas, una de las cuales, a $2891,7\text{ cm}^{-1}$ en el espectro calculado, podría observarse como un hombro en el espectro del APS. Por último, no se espera que el espectro Raman en esta región permita la detección de los conformeros IV, V, VI y VII, porque además de coincidir con el espectro del conformero I, la intensidad esperada para sus bandas es extremadamente baja.

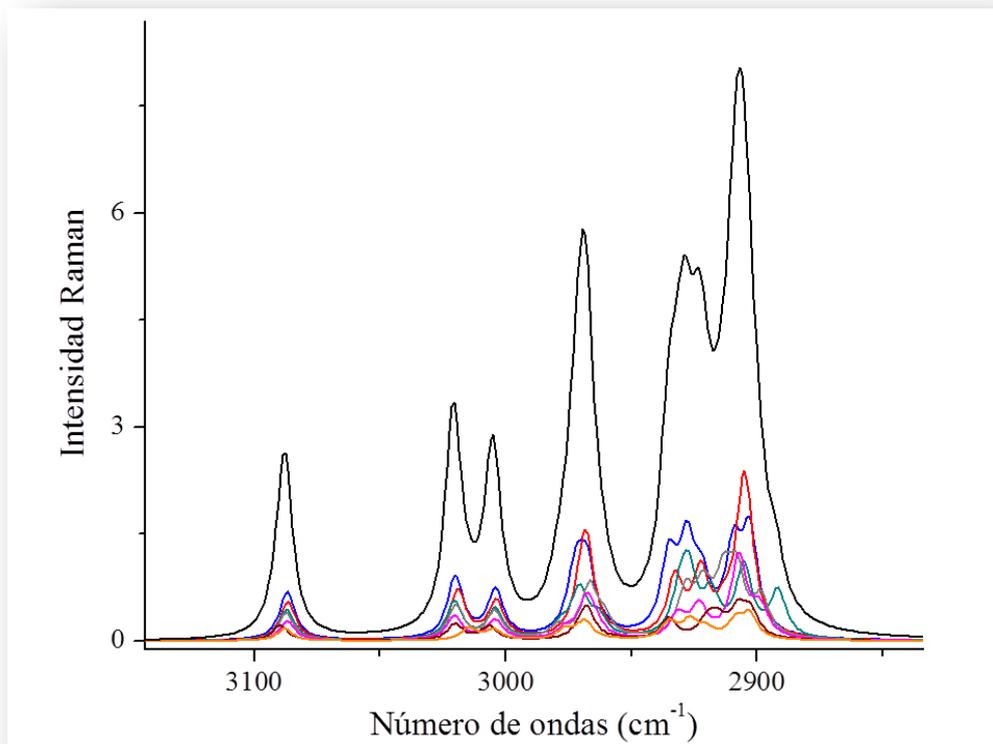


Figura 8.8 Espectros Raman simulados en la zona entre 3143 y 2834 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C , calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conformero IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conformero V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conformero VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conformero VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor 0,961 (Referencia 9).

En la Figura 8.9 se observa la región del espectro Raman correspondiente a las vibraciones del estiramiento C=C para los siete conformeros del APS. En la figura puede verse que, a pesar de que la banda del conformero VI presenta un leve corrimiento hacia mayores números de ondas del resto de las bandas, no se espera que esto se vea reflejado en la envolvente del espectro. Por lo tanto, la zona del espectro del estiramiento C=C no brindará información sobre el equilibrio conformacional.

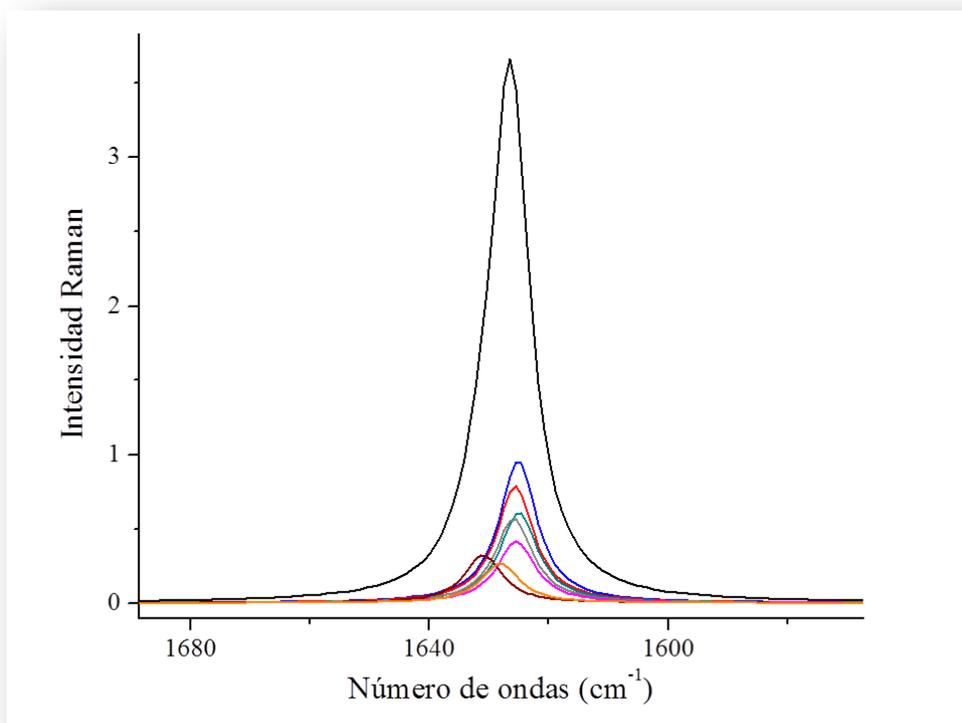


Figura 8.9 Espectros Raman simulados en la zona entre 1688 y 1567 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C , calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conformero IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conformero V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conformero VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conformero VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conformeros; espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor 0,961 (Referencia 9).

En la Figura 8.10 se observa la región del espectro Raman correspondiente a las deformaciones $(-\text{CH}_2-)$ _{propilo}, $(-\text{CH}_3)$, $(-\text{CH}_2-)$ _{alilo} y $(=\text{CH}_2)$ de la molécula de APS. La envolvente del espectro permite distinguir los conformeros I y II, mientras que las bandas del resto de los rotámeros tienen baja intensidad y se solapan con las bandas de los dos principales conformeros.

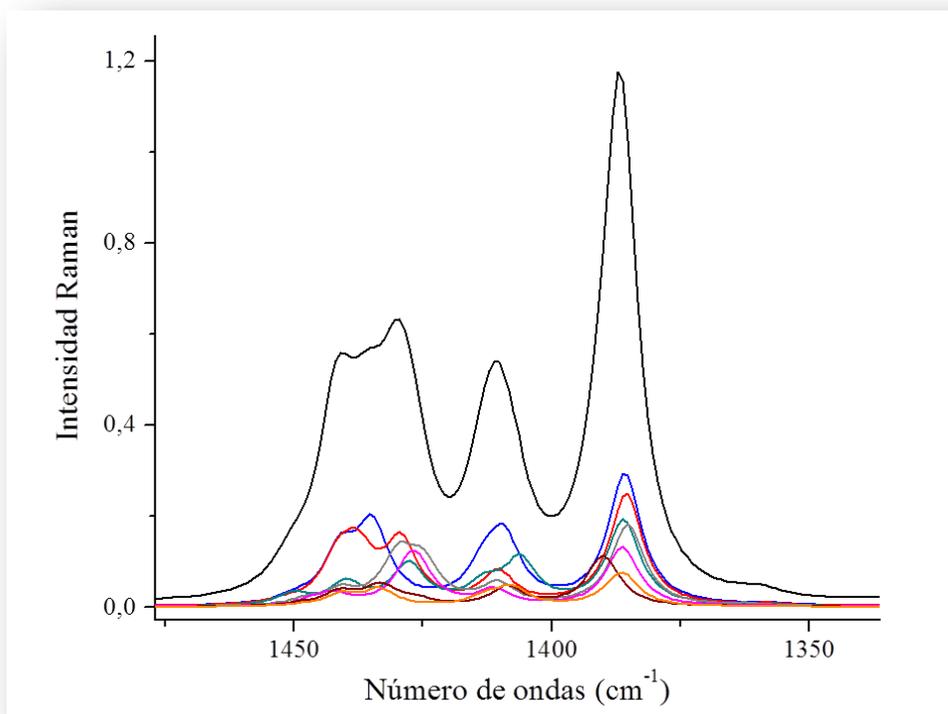


Figura 8.10 Espectros Raman simulados en la zona entre 1476 y 1336 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C , calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de $0,23$; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de $0,18$; conformero III, espectro verde escalado por el factor de $0,14$; conformero IV, espectro gris escalado por el factor de $0,13$; conformero V, espectro violeta escalado por el factor de $0,09$; conformero VI, espectro vino tinto escalado por el factor de $0,06$; conformero VII, espectro naranja escalado por el factor de $0,05$; suma pesada de los espectros de los siete conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor $0,961$ (Referencia 9).

En la Figura 8.11 se observa la región del espectro Raman en la que aparecen las bandas $\omega(-\text{CH}_2-)_{\text{propilo}}$, $\tau(-\text{CH}_2-)_{\text{propilo}}$, y $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{propilo}}$ de la molécula de APS. Se pueden distinguir los conformeros I, II e inclusive la forma VI como un pequeño hombro, calculado a $1172,3\text{ cm}^{-1}$. El resto de los conformeros tienen baja intensidad y se solapan con las bandas de las dos formas principales.

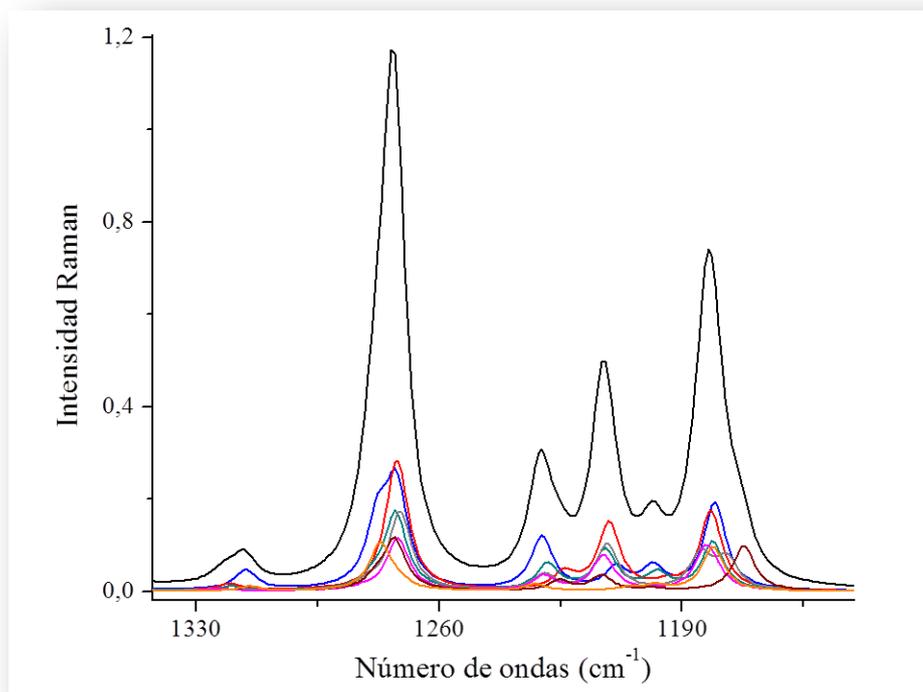


Figura 8.11 Espectros Raman simulados en la zona entre 1342 y 1140 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conformero IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conformero V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conformero VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conformero VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor 0,961 (Referencia 9).

En la Figura 8.12 se representa la zona del espectro Raman correspondiendo a las bandas $\omega(=\text{CH}_2)$, $\tau(-\text{CH}_2-)_{\text{alilo}}$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, y $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ de la molécula de APS. Además del espectro del rotámero I, son visibles los conformeros II (bandas a 999,0 y 873,3 cm^{-1}); III (bandas a 1005,5, 843,6 y 794,3 cm^{-1}); IV (bandas a 1008,4, 863,9 y 823,4 cm^{-1}); V (una banda a 828,9 cm^{-1}).

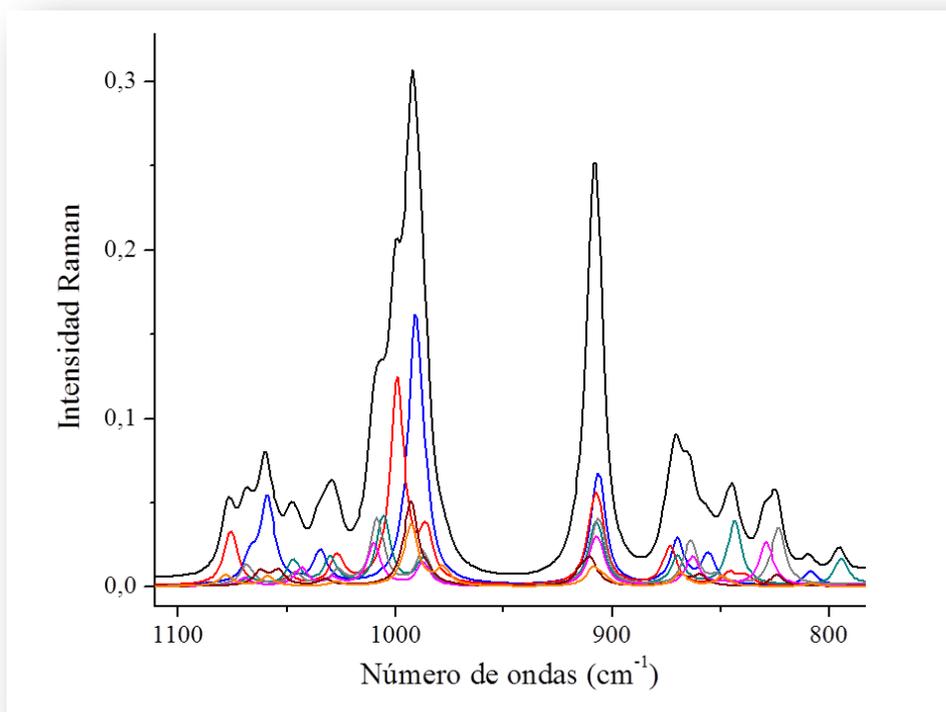


Figura 8.12 Espectros Raman simulados en la zona entre 1110 y 783 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conformero III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conformero IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conformero V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conformero VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conformero VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor 0,961 (Referencia 9).

En la Figura 8.13 se presenta la región del espectro Raman correspondiendo a las bandas asignadas a los estiramientos $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; $\nu(\text{S-C})_{\text{propilo}}$ y $\nu(\text{C-S})_{\text{alilo}}$ de la molécula de APS. Se distinguen del espectro del conformero I las formas: II (bandas a 721,1, 704,7 y 574,3 cm^{-1}); III (bandas a 794,3, 755,3, 616,4 y 563,9 cm^{-1}); IV (bandas a 764,9, y 631,8 cm^{-1}); y VI (una banda a 738,8 cm^{-1}).

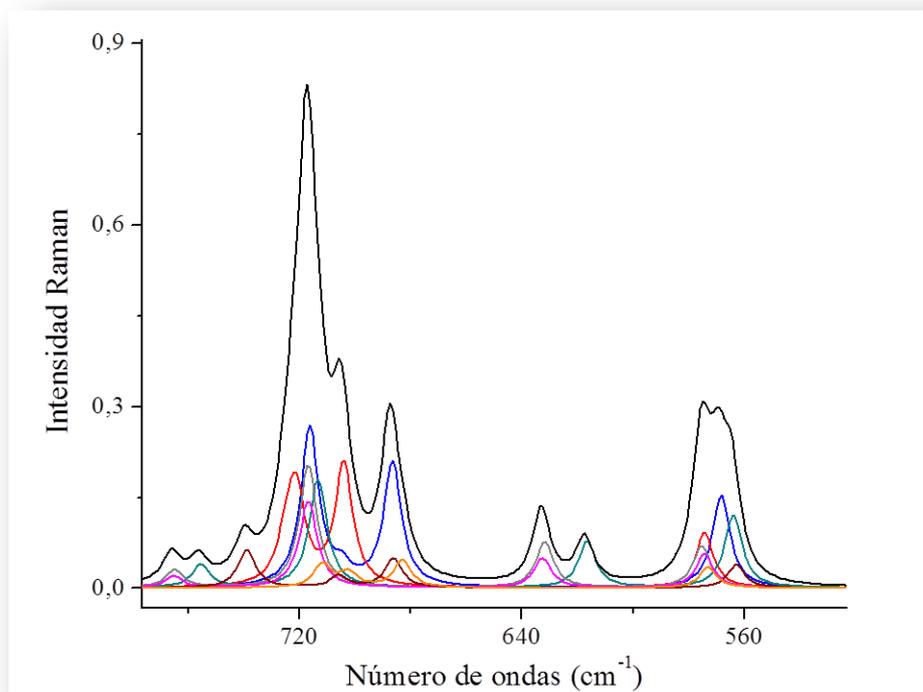


Figura 8.13 Espectros Raman simulados en la zona entre 776 y 523 cm^{-1} de los siete conformeros más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conformer III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conformer IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conformer V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conformer VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conformer VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conformeros, espectro negro. Los números de ondas se escalaron por el factor 0,961 (Referencia 9).

En la Figura 8.14 se representa la región del espectro Raman correspondiente a las torsiones de la molécula de APS. Como es esperable, y puede observarse en la figura, esta zona es muy informativa en lo que respecta al estudio de equilibrio conformacional.

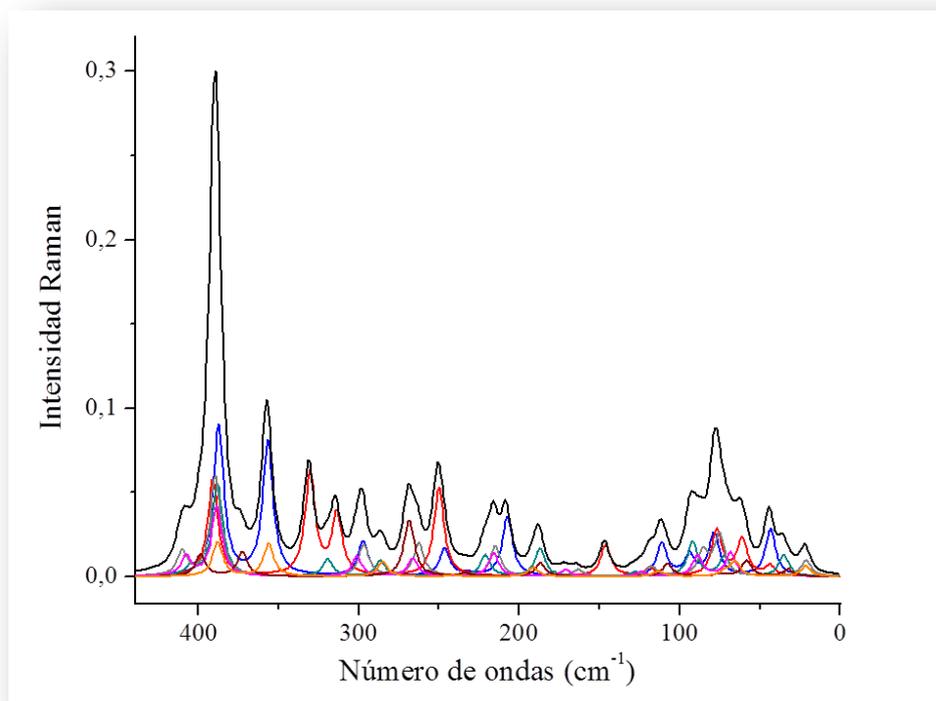


Figura 8.14 Espectros Raman simulados en la zona entre 439 y 0 cm^{-1} de los siete conforméromos más estables del APS, escalados por sus abundancias relativas a 20°C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conforméromo I, espectro azul escalado por el factor de 0,23; conforméromo II, espectro rojo escalado por el factor de 0,18; conforméromo III, espectro verde escalado por el factor de 0,14; conforméromo IV, espectro gris escalado por el factor de 0,13; conforméromo V, espectro violeta escalado por el factor de 0,09; conforméromo VI, espectro vino tinto escalado por el factor de 0,06; conforméromo VII, espectro naranja escalado por el factor de 0,05; suma pesada de los espectros de los siete conforméromos, espectro negro. Los números de ondas se escalan por el factor 0,961 (Referencia 9).

8.5 Resultados Experimentales

El objetivo original del trabajo fue el estudio fotoquímico de microgotas de APS en levitación acústica, como modelo de aerosoles atmosféricos, mediante microespectroscopia Raman. Estas experiencias fueron realizadas en el Instituto de Ciencias Moleculares de la Universidad de Bordeaux, Francia. El equipo que se utilizó se compone por una celda de levitación en posición vertical (ver Figura 8.15) y un espectrómetro Raman acoplado a un microscopio confocal con una placa XYZ motorizada, operado con el software LabsSepc 6. La excitación se realizó con un láser sólido de 514,5 nm.



Figura 8.15 Celda de levitación acústica (Universidad de Bordeaux).

La técnica de partículas individuales tiene una serie de ventajas notables, como son la observación directa de la alteración de las propiedades fisicoquímicas del aerosol, tales como su composición, tamaño, forma, fase e higroscopicidad; permitiendo además realizar estudios sobre la misma partícula durante largos períodos en las condiciones ambientales controladas. A su vez, está aceptado por varios autores que las mediciones de partículas individuales contribuyen en la comprensión de las propiedades y procesos que ocurren en el aerosol atmosférico.^{6,7,8}

La celda de levitación acústica empelada, detalladamente en el capítulo 2, posee un transductor piezoeléctrico y un reflector entre los que se genera una onda ultrasónica estacionaria. El cambio en la presión que genera esta onda ultrasónica se opone a la fuerza de gravedad. La partícula se coloca en el levitador vertical, depositando una gota de unos pocos microlitros con una jeringa cerca del transductor, que luego se estabiliza ajustando la distancia entre el reflector y transductor del levitador mediante un tornillo micrométrico o

ajustando adecuadamente la potencia ultrasónica. En el caso en que la potencia sea demasiado alta, la partícula puede desintegrarse en gotitas más pequeñas o ser deformada. Las partículas finalmente quedan atrapadas y suspendidas en los nodos de la onda ultrasónica, pudiendo quedar hasta cuatro gotas levitando en la cámara (ver Figura 8.16).

El levitador trabaja verticalmente a una frecuencia de 100 kHz en aire con una longitud de onda de aproximadamente 5,9 mm y un valor de potencia de 3 W, permitiendo levitar gotas del APS con tamaños entre 15 μm y 2,5 mm (ver Figura 8.17). La cámara del levitador posee cuatro ventanas de cuarzo. A través de una de ellas se irradió la muestra con una lámpara de luz UV-visible (entre 250–800 nm). La otra ventana se encuentra acoplado el espectrómetro μ -Raman, es posible medir espectros μ -Raman de las partículas levitadas con el fin de seguir la fotoevolución de las mismas (ver Figura 8.18). La cámara de video y el microscopio Raman se controlan desde el software LabSpec6. Desafortunadamente, y a pesar de diferentes intentos del estudio del APS empleando la celda de levitación, no fue factible la estabilización de las microgotas del APS en los nodos del levitador, ya que las mismas desaparecían rápidamente sin poder realizar la medición del espectro Raman.



Figura 8.16 Espectrómetro Raman Labram–HR Evolution, Horiba Jobin–Yvon.



Figura 8.17 Microgota del APS observada a través del microscopio ubicado en la celda de levitación.



Figura 8.18 Celda de levitación acústica acoplada al microespectrómetro Raman (Universidad de Bordeaux).

Ante la inestabilidad del APS en la celda, y por lo tanto la imposibilidad de realizar estas medidas, se decidió cargar un capilar de cuarzo y medir su espectro Raman en el espectrómetro μ -Raman (ver Figura 8.19 y Figura 8.20). Posteriormente se irradió la muestra con luz de UV-visible LC8 Spot light source LIGHTNINGCURE™ HAMAMATSU de Hg-Xe de amplio espectro (entre 250–800 nm). Se tomaron espectros Raman luego de cada período de exposición a la radiación. No se observaron cambios en los espectros que indicaran la fotólisis del APS. Luego de 5 minutos de irradiación comenzaron a formarse las

primeras burbujas y pasados 10 minutos se observó un mayor cúmulo de burbujas en el capilar de cuarzo, como se puede verse en la Figura 8.21. Cuando se alcanzaron 20 minutos de irradiación se pudo ver claramente en el capilar la separación de dos fases líquidas por medio de una zona sin líquido ocupada por el vapor del APS, como se puede ver en la Figura 8.22. Se tomaron espectros μ -Raman de la fase líquida y de la fase vapor (ver Figura 8.23 y Figura 8.24).



Figura 8.19 Espectrómetro μ -Raman XploRA, Horiba Jobin-Yvon.

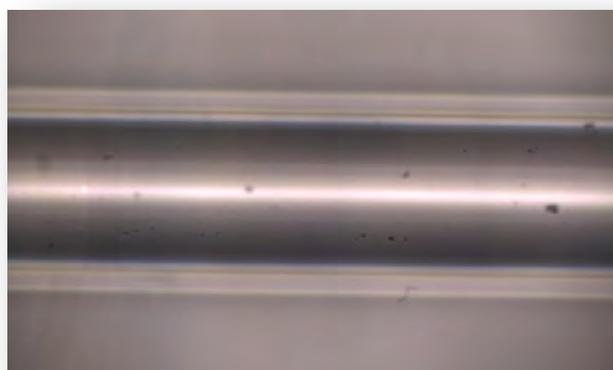


Figura 8.20 Capilar de cuarzo con la muestra de APS antes de irradiar.



Figura 8.21 Capilares de cuarzo conteniendo la muestra de APS con burbujas después de irradiar 5 (imagen izquierda) y 10 minutos (imagen derecha).

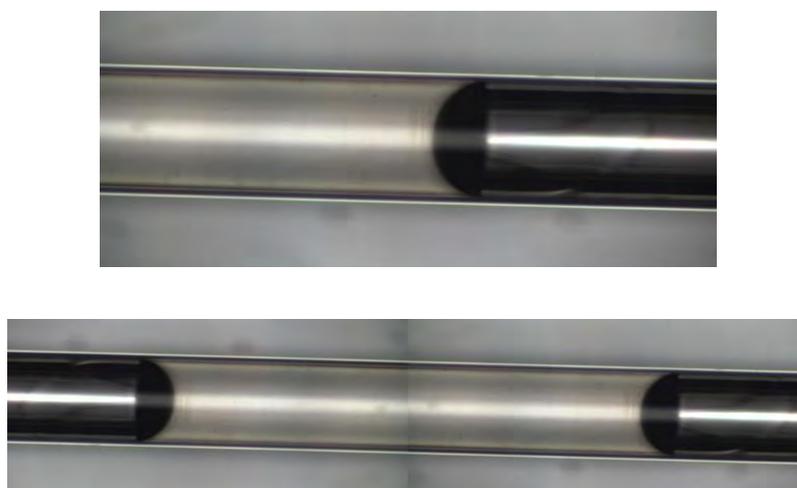


Figura 8.22 Capilar de cuarzo conteniendo líquido y vapor del APS después de irradiar 20 minutos.

En la Figura 8.23 se observa el espectro experimental Raman del líquido del APS y en la Figura 8.24 se observa el espectro experimental Raman del vapor del APS. Se indican en las figuras las asignaciones vibracionales más importantes de la molécula. Por otro lado, en la Figura 8.25 se superponen los espectros experimentales Raman tanto del líquido como del gas para poder ver claramente las diferencias de uno y otro. En la Figura 8.26 se comparan los espectros experimentales y teóricos de los diferentes conformeros en dos zonas

específicas. A partir de esta comparación puede comprobarse que donde podemos ver la clara evidencia de los conformeros y equivalencia entre el espectro experimental y los espectros calculados.

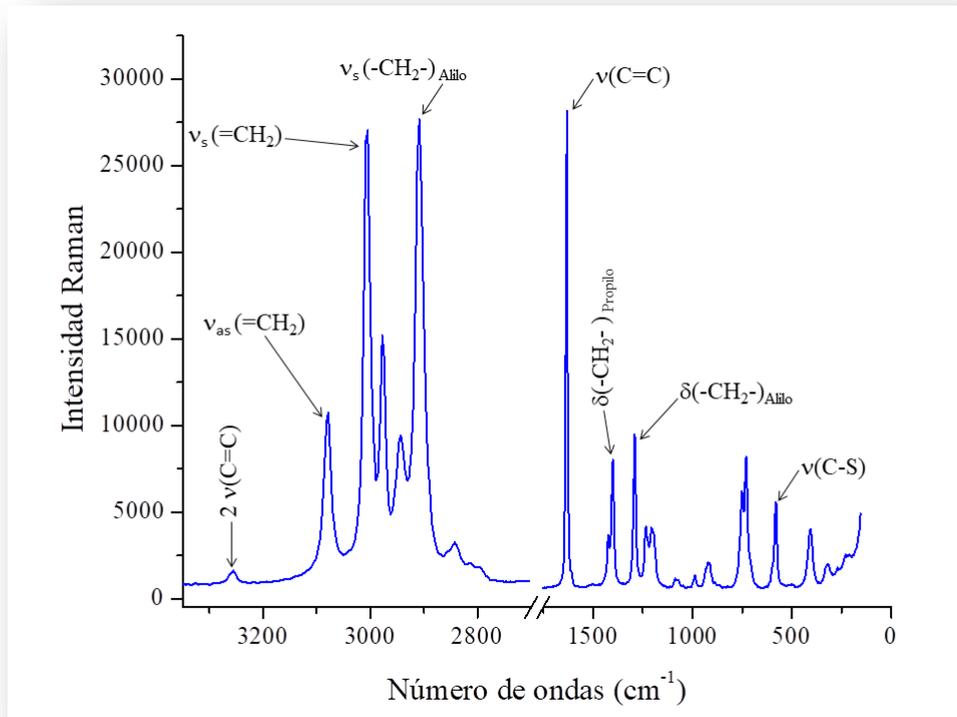


Figura 8.23 Espectro vibracional experimental Raman del líquido del APS.

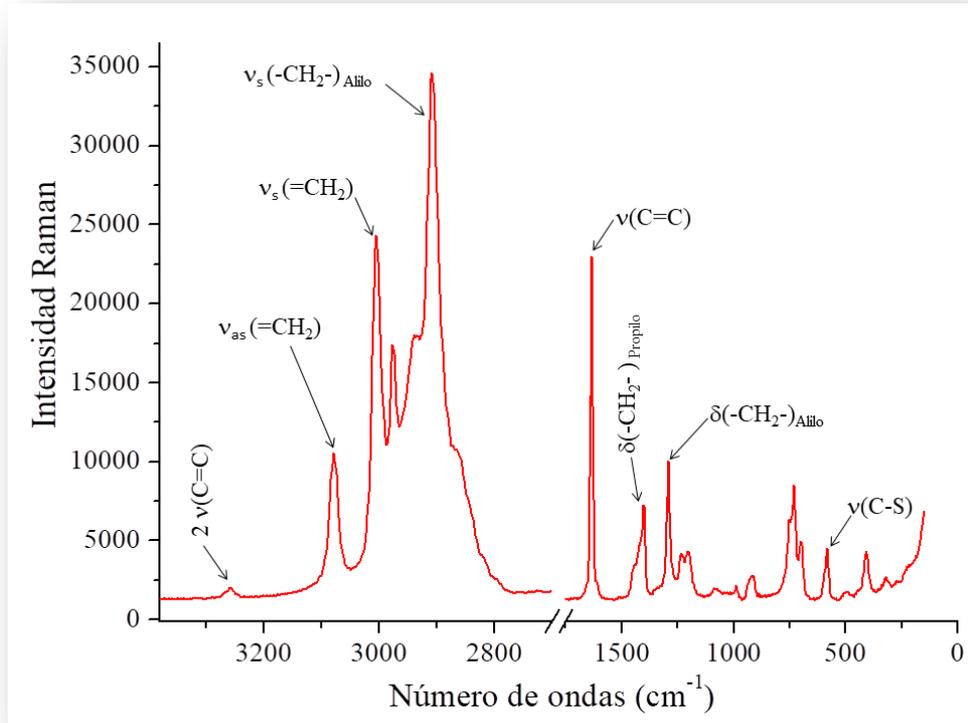


Figura 8.24 Espectro vibracional experimental Raman del gas del APS.

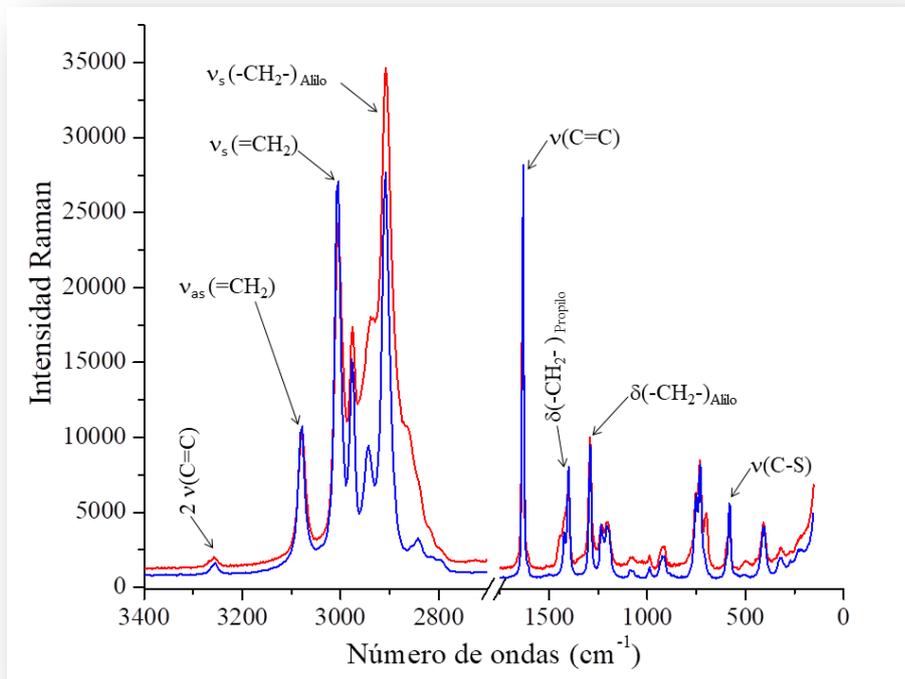


Figura 8.25 Espectros vibracionales experimentales Raman del gas y del líquido del APS superpuestos (azul líquido y rojo vapor).

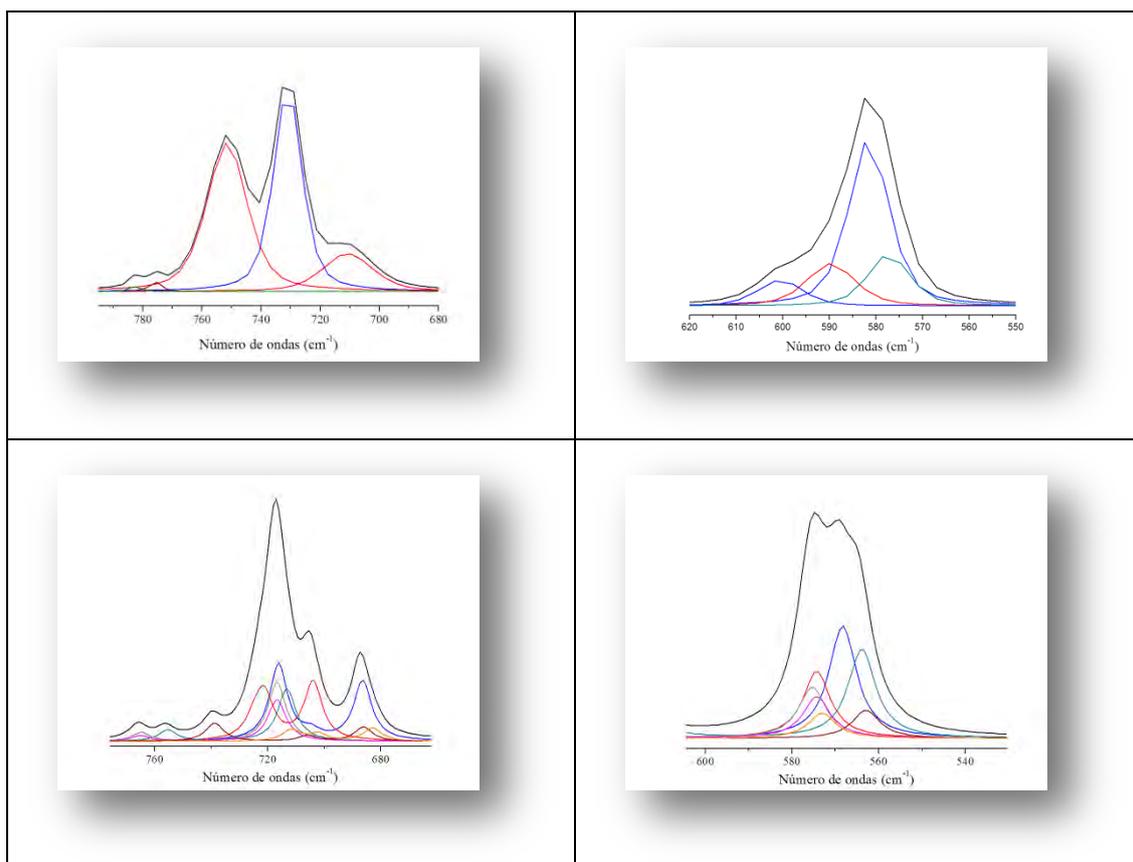


Figura 8.26 Espectros experimentales Raman del líquido (superior derecha e izquierda) y espectros Raman calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) (inferior derecha e izquierda).

En la Tabla 8.3 se presentan los números de ondas de las bandas observadas en los espectros Raman del líquido y el vapor del APS, junto con los calculados computacionalmente para el APS con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p), y las asignaciones tentativas. En esta tabla se puede ver claramente mediante varias asignaciones la presencia de los conforméres I y II del APS.

Tabla 8.3 Números de ondas experimentales (cm^{-1}) observados en los espectros Raman del APS líquido y del vapor, números de ondas calculados. Intensidades de IR calculadas, I IR (km/mol), actividades de dispersión Raman calculadas, I Ra ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) y asignación tentativa.

Raman Líquido	Raman Vapor	B3LYP/6-311++G(d,p)			Asignación tentativa
		$\nu(\text{cm}^{-1})^a$	I _r IR	I _r Ra	
3254,6	3257,0				2 $\nu(\text{C}=\text{C})$
3078,1	3078,1	3086,9	14	78	$\nu_{\text{as}}(\text{=CH}_2)$
3005,7	3004,7	3004,1	9	75	$\nu_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$
2977,2	2975,0	2973,3	32	34	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2)$
2942,7	2930,9	2971,6	22	72	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2\text{-})$
2908,2	2907,6	2967,6	35	98	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_3)$
2841,9	2871,3	2959,1	10	4	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2)$
1631,7	1632,4	1625,1	11	76	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1444,7	1449,7	9	<1	$\delta(\text{-CH}_2)_{\text{propilo}}$
1423,7	1423,3	1429,2	4	13	Confórmero II
1400,0	1401,0	1409,2	4	10	$\delta(\text{-CH}_2)_{\text{propilo}}$
1290,6	1290,4	1272,3	<1	15	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1233,9	1233,8	1230,3	5	8	$\omega(\text{-CH}_2)_{\text{propilo}}$
1204,8	1204,3	1209,0	7	3	$\tau(\text{-CH}_2)_{\text{propilo}}$
1087,2	1086,8	1180,6	1	13	$\omega(\text{-CH}_2)_{\text{alilo}}$
1072,1	1072,8	1066,7	5	<1	$\rho(\text{=CH}_2)_{\text{alilo}}$
1045,2		1058,9	1	3	$\delta(\text{CH}_3)$
987,2	987,7	991,0	<1	10	$\nu(\text{C}-\text{C})$
933,1	933,4	987,5	13	2	$\delta(\text{C}-\text{H})$
921,4	922,0	908,9	25	<1	$\omega(\text{=CH}_2)_{\text{alilo}}$
914,3	914,2	906,2	24	4	
887,0	883,2	869,9	5	2	$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{\text{propilo}}$
751,9	751,9	855,6	8	1	$\rho(\text{-CH}_2)_{\text{alilo}}$

Raman Líquido	Raman Vapor	B3LYP/6-311++G(d,p)			Asignación tentativa
		$\nu(\text{cm}^{-1})^a$	I _r IR	I _r Ra	
730,6	730,6	716,2	18	17	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
709,8	697,6	704,7	4	2	Confórmero II
598,3	598,1	686,5	4	13	$\nu(\text{S-C})_{\text{propilo}}$
582,0	582,3	568,3	5	9	$\nu(\text{C-S})_{\text{alilo}}$
406,7	406,6	387,5	<1	5	τ
331,1		356,7	<1	5	τ
322,7	319,5	297,3	4	1	τ
270,3		246,5	1	<1	τ
231,3		232,3	<1	<1	τ
223,1		207,4	<1	2	τ
212,1		111,0	<1	1	τ

^a Escalados por el factor 0.961.⁹

8.6 Conclusiones

Se realizaron varias experiencias empleando la celda de levitación. Desafortunadamente no se pudieron recolectar los respectivos espectros Raman, debido a la inestabilidad del compuesto APS. Es por este motivo que se decidió realizar las mediciones de los espectros Raman en un capilar de cuarzo, seguido de la irradiación de la muestra. Se obtuvieron los espectros Raman del líquido y del vapor del APS, que permitieron un estudio conformacional, complementado con los resultados obtenidos a partir de cálculos computacionales.

Los modelos de los conformeros moleculares del APS fueron estudiados utilizando cálculos computacionales con el método B3LYP y la base 6-311++G(d,p), arrojando 9 mínimos en total, a partir de la variación de 4 ángulos de torsión de la molécula. Para la comparación con los resultados experimentales solo se tomaron las 7 modelos moleculares de las formas más estables del APS (conformeros I–VII) con ΔE° y ΔG° menores 1 Kcal.mol⁻¹ con respecto al conformero de menor energía.

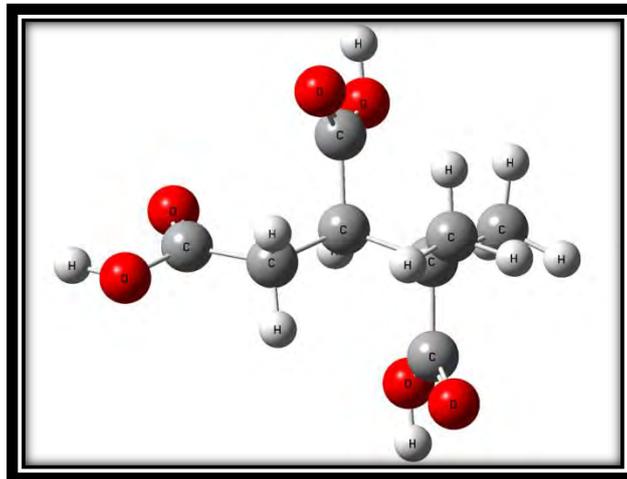
Se compararon los espectros Raman experimentales del APS con los espectros teóricos para cada uno de los conformeros. A partir de este análisis fue posible proponer la presencia de los conformeros I y II.

Referencias

- ¹ Habibi, M. H. y Vosooghian, H. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* 174 (2005) 45–52.
- ² George, C.; Ammann, M.; D’Anna, B.; Donaldson, D. J. y Nizkorodov, S. A. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4218–4258.
- ³ Finlayson–Pitts, B. J. y Pitts, J. N., Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA. (2000).
- ⁴ Radulović, N. S.; Miltojević, A. B.; Stojković, M. B. y Blagojević, P. D. *Int. Food Res. J.* 78 (2015) 1–10.
- ⁵ Scheffler, L.; Sharapa, C.; Amar, T. y Buettner, A. *Front. Chem.* 6, 410 (2018) 1–15.
- ⁶ Wu, R.; Wang, S. y Wang, L. *J. Phys. Chem. A* 119, (2015) 112–117.
- ⁷ Bateman, A. P.; Nizkorodov, S. a; Laskin, J. y Laskin, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (26), (2011) 12199–12212.
- ⁸ Barnes, I.; Hjorth, J.; Mihalopoulos, N. *Chem. Rev. No. 106*, (2006) 940–975.
- ⁹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al–Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

CAPÍTULO 9

Caracterización conformacional del ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA)



“La tierra provee lo suficiente para satisfacer
las necesidades de cada hombre, pero
no la avaricia de cada hombre”.
Mahatma Gandhi

9.1 Introducción

El ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico, ($C_8H_{12}O_6$), (MBTCA) es un compuesto que está presente en la atmósfera y se atribuye a diferentes fuentes. Los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) se forman a través de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles biogénicos o antropogénicos, con una volatilidad intermedia y semivolátil por oxidantes atmosféricos como los radicales O_3 , OH o NO_3 . Los AOS constan de miles de compuestos orgánicos con menos del 20% de ellos cuantificados.¹ Una vez que se forma los AOS en la atmósfera, puede reaccionar aún más con oxidantes atmosféricos que experimentan múltiples cambios químicos que incluyen funcionalización, fragmentación y oligomerización.² Estas reacciones químicas en la fase gaseosa de las partículas afectan las propiedades de las partículas, como la higroscopicidad, la volatilidad o la densidad.³

Los AOS monoterpeneo puede representar hasta el 50% del total de los aerosoles orgánicos (AO) en ciertas áreas, siendo el α -pineno uno de los precursores más importantes.⁴ Los productos de oxidación importantes de la primera generación de α -pineno incluyen pinonaldehído, ácido pinico y ácido pinónico.^{5,6,7}

Recientemente, el ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA), siendo un ácido tricarboxílico altamente oxidado, se ha propuesto como el compuesto trazador más relevante para el terpeno atmosférico AOS.⁸ MBTCA se forma a partir de la oxidación del ácido pinónico en la fase gaseosa.⁹ Se ha detectado MBTCA en la Amazonía, en Bélgica, en el bosque boreal en Finlandia y en un bosque de coníferas en Hungría.^{10,11,12,13} Las mediciones a largo plazo en Mainz (Alemania) sugirieron que la oxidación del ácido pinónico por los radicales OH es el paso limitante en la formación de MBTCA, y que el MBTCA puede usarse como un marcador para el envejecimiento químico de los AOS biogénicos por los radicales OH .¹⁴ También se puede ver como algunos autores midieron la concentración de MBTCA ambiental en el centro de China durante el verano y la primavera y la encontraron

alrededor de 1.8 ng m^{-3} .¹⁵ Además, hay autores que propusieron que se puede formar MBTCA durante la oxidación de nopinona (un producto de oxidación de β -pineno) y de pinonaldehído (un producto de α -pineno).¹⁶ Se observó que el MBTCA aumenta en las partículas de α -pineno AOS durante la exposición a los radicales OH.¹⁷ La volatilidad de MBTCA aún no se ha determinado.

El papel y el destino de MBTCA en la atmósfera no se comprenden bien. Han propuesto que los ELVOC de sus siglas en inglés (Extremely low volatility organic compounds) que quiere decir compuestos orgánicos de muy baja volatilidad, como MBTCA, pueden contribuir a la formación de nuevas partículas al estabilizar la formación inicial de otros grupos.¹⁸

9.2 Cálculos computacionales del MBTCA

En este capítulo se investigó la presencia del equilibrio conformacional del MBTCA. En la Figura 9.1 se observa el modelo molecular del conformero más estable; ayudado por las predicciones de los cálculos químicos cuánticos. Este trabajo fue propuesto durante una estadía en el ISM en la Universidad de Bordeaux, Francia.

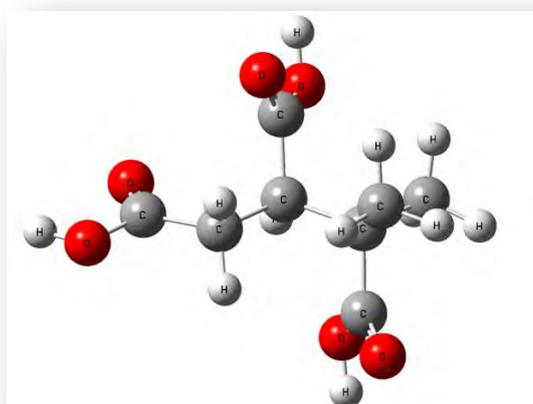


Figura 9.1 Modelo molecular del conformero más estable del MBTCA (conformero I) calculado con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Se realizó un estudio conformacional empleando cálculos computacionales desarrollados en el clúster de la Universidad de Bordeaux denominado Gaudi. En primer lugar, se consideraron los 3 ángulos de torsión que se muestran en la Figura 9.2.

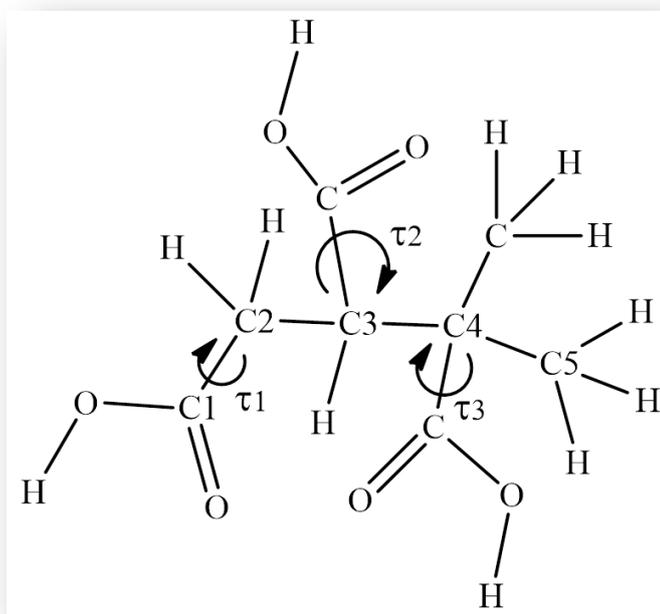


Figura 9.2 Definición de los ángulos de torsión del MBTCA considerados para el estudio conformacional.

Con el objetivo de encontrar las estructuras de mínima energía y calcular las barreras de rotación y los estados de transición entre los mínimos se calcularon las curvas de energía potencial por variación de cada uno de los ángulos de torsión definidos en la Figura 9.2. En primer lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_1 , desde 0 a 360°, y variándolo cada 10° por relajación simultánea del resto de los parámetros geométricos. Los valores de partida de los otros dos ángulos de torsión corresponden a estructuras de tipo *gauche*. En esta curva, que se presenta en la Figura 9.3, pueden observarse dos mínimos, con valores de τ_1 de aproximadamente 178° y 340° (equivalente a -20°). Las geometrías correspondientes a estos mínimos fueron optimizadas y se obtuvieron estructuras estables, que se llamarán confórmero I y confórmero IV. Los valores de los ángulos de torsión

optimizados, junto con las energías y energías libres calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) se presentan en la Tabla 9.1. Se optimizaron también los dos estados de transición que conectan estos mínimos, como se observa en la Figura 9.3.

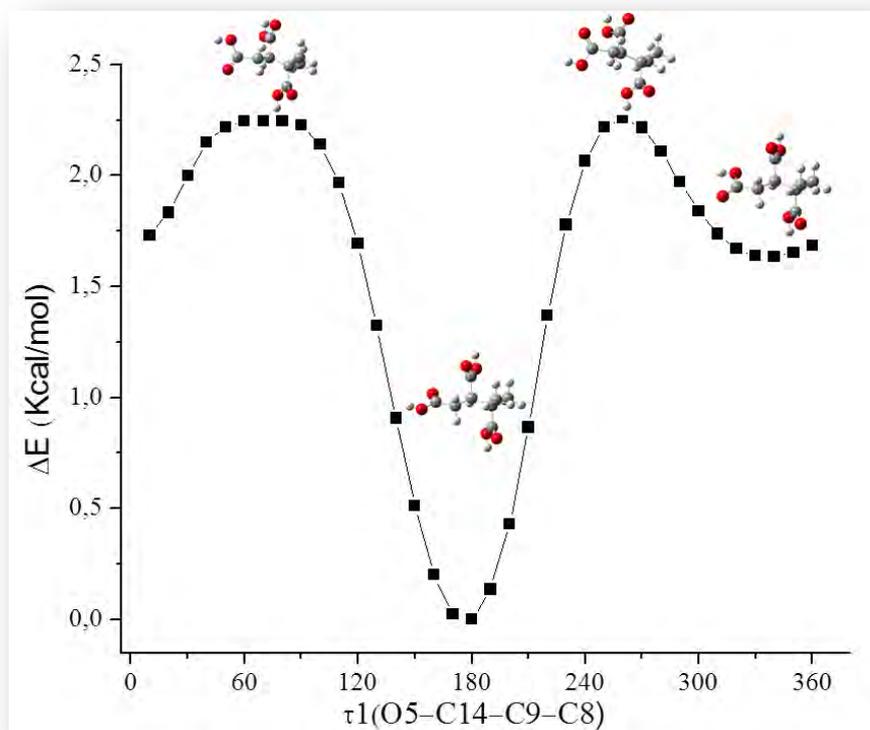


Figura 9.3 Curva de energía potencial del MBCTA calculada con el modelo B3LYP/6-311++G (d, p) por variación de τ_1 cada 10° , partiendo de conformaciones *gauche* para τ_2 y τ_3 . Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En segundo lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_2 desde 0 a 360° , y variándolo cada 10° por relajación simultánea del resto de los parámetros geométricos. Como valor de entrada para τ_1 se utilizó el mínimo obtenido en la optimización del conformero I y para τ_3 el correspondiente a una estructura *gauche*. La curva, que se muestra en la Figura 9.4, presenta dos mínimos adicionales al conformero I, con valores de τ_2 de aproximadamente 80° y 350° (equivalente a -10°). Estos mínimos fueron posteriormente

optimizados. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 9.1 y corresponden a los conformeros III y V. Se optimizaron además los tres estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición se presentan en la Figura 9.4.

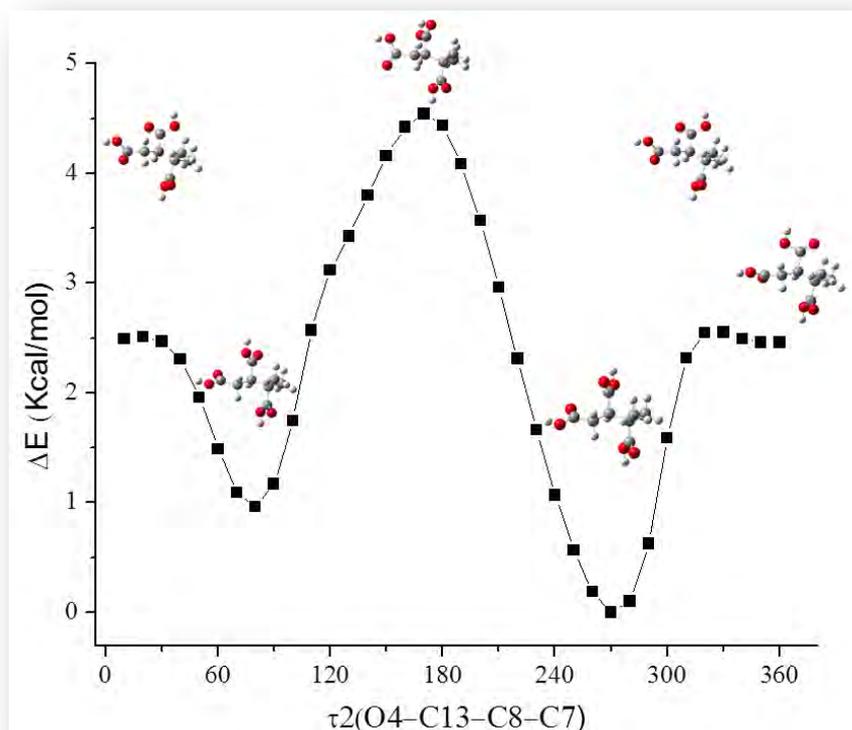


Figura 9.4 Curva de energía potencial del MBTCA calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_2 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

En tercer lugar se calculó la curva de energía potencial por variación de τ_3 , desde 0 a 360° , y variándolo cada 10° por relajación simultánea del resto de los parámetros geométricos. Partiendo del valor de τ_1 y τ_2 en el conformero I. La curva, que se presenta en la Figura 9.5, muestra un mínimo adicional al conformero I, con valor de τ_3 de

aproximadamente 10° . Este nuevo mínimo corresponde al conformero II como se puede ver en la Figura 9.6. Se optimizaron además los dos estados de transición que conectan los mínimos de la curva, y posteriormente se calcularon las alturas de las barreras rotacionales. Las geometrías optimizadas de los mínimos y de los estados de transición se presentan en la Figura 9.5.

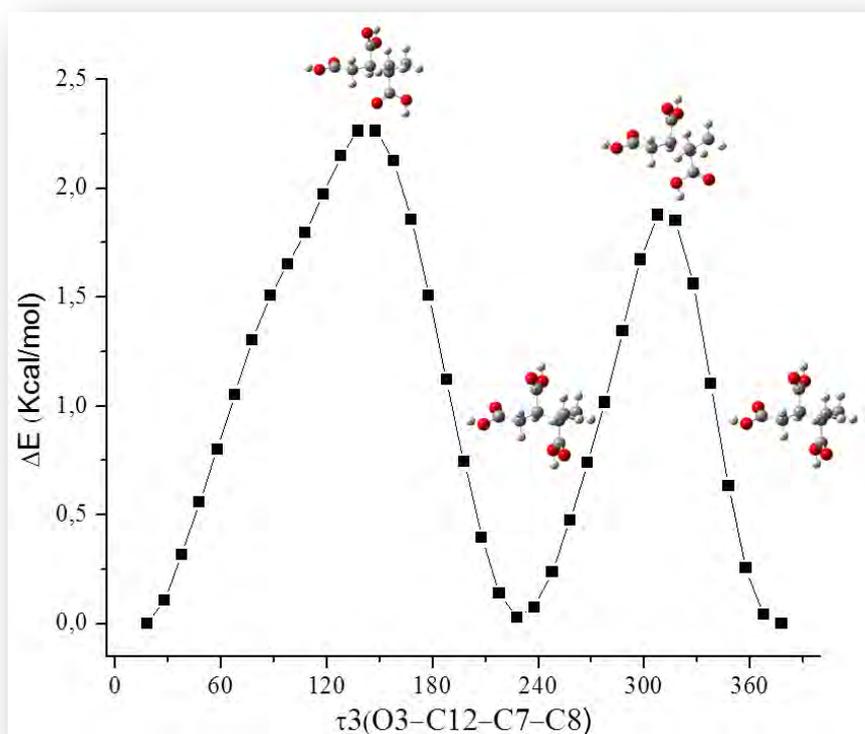


Figura 9.5 Curva de energía potencial del MBCTA calculada con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) por variación de τ_3 cada 10° , partiendo de la estructura correspondiente al conformero I. Se incluyen los valores calculados para las diferencias de energía libre (en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y los modelos moleculares de los mínimos y estados de transición luego de la optimización.

Luego de los barridos de energía se encontraron 5 conformeros para el MBTCA. Las estructuras optimizadas se muestran en la Figura 9.6. La Tabla 9.1 compila los ángulos de torsión de las estructuras optimizadas, así como también las energías y energías libres calculadas y energías libres relativas al conformero más estable.

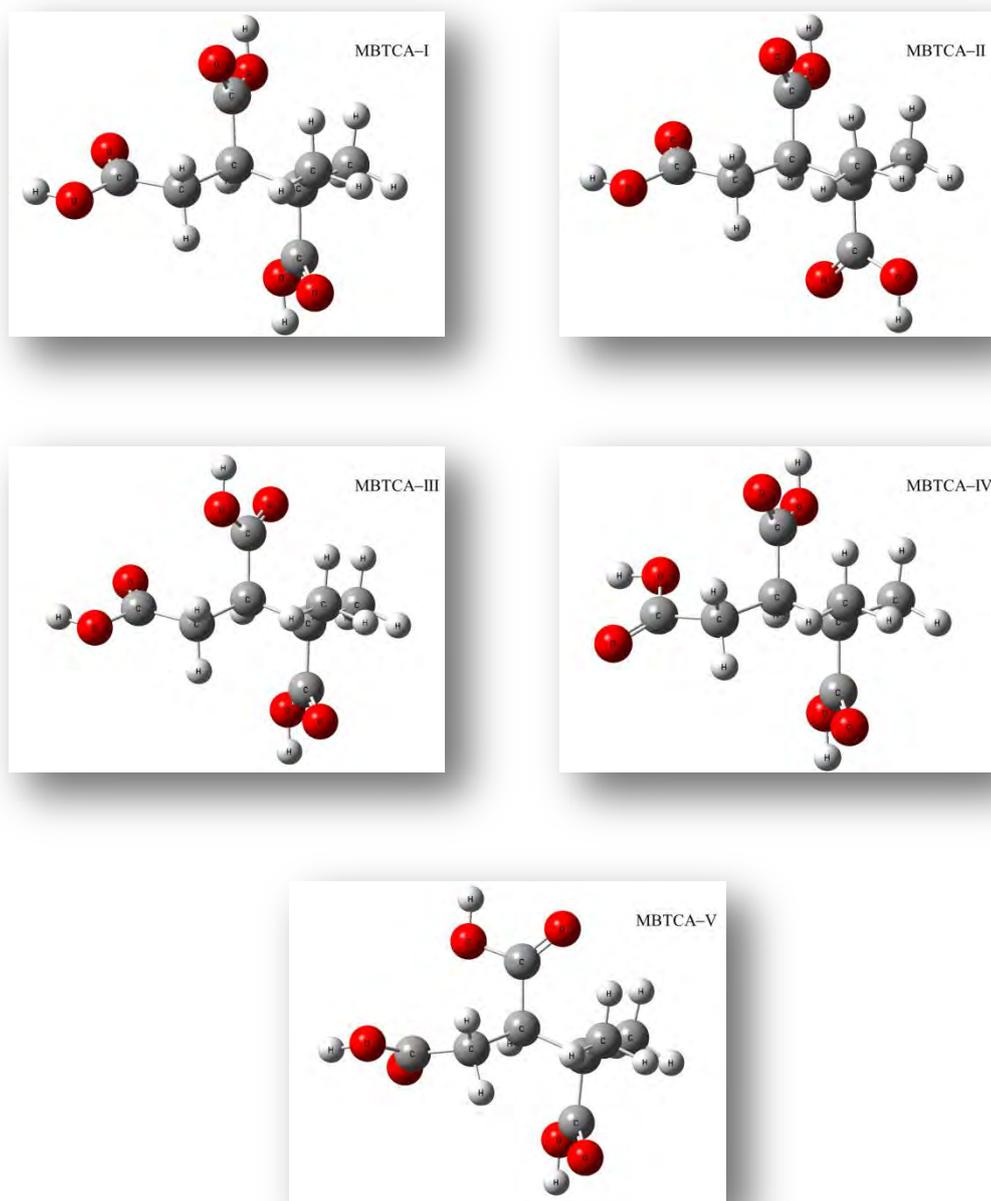


Figura 9.6 Modelos moleculares de las cinco formas más estables del MBTCA calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 9.1 Ángulos de torsión, energías de punto cero vibracional (en Hartrees), energías de punto cero vibracional relativas (en Kcal.mol⁻¹), energías libres (en Hartrees), energías libres relativas (en Kcal.mol⁻¹) de los conformeros más estables calculados empleando el modelo B3LYP/6-311++G (d, p).

Confórmero	$\tau 1^a$	$\tau 2^b$	$\tau 3^c$	E (Hartree)	ΔE° (Kcal.mol ⁻¹)	G ^o (Hartree)	ΔG° (Kcal.mol ⁻¹)
I	178,7	-88,9	-129,9	-763,512973	0,00	-763,556523	0,00
II	176,2	-84,4	15,2	-763,512787	0,12	-763,555737	0,49
III	-176,4	77,7	-130,1	-763,511502	0,92	-763,554879	1,03
IV	-20,2	-85,5	-131,8	-763,510311	1,67	-763,554371	1,35
V	-150,7	-3,2	-121,6	-763,509101	2,43	-763,553225	2,07

^a $\tau 1$ (O5-C14-C9-C8)

^b $\tau 2$ (O4-C13-C8-C7)

^c $\tau 3$ (O3-C12-C7-C8)

9.3 Población relativa

Se calcularon los espectros vibracionales de cada uno de los conformeros de la Tabla 9.1, obteniéndose en cada uno de los casos valores de números de ondas positivos. Para continuar con el análisis, se considerarán solo dos formas más estables (conformeros I y II), ya que el resto presenta diferencias de energía con el conformero más estable mayores a 1 Kcal.mol⁻¹.

En primer lugar se calculó la población relativa teórica de cada uno de los conformeros. Para ello se empleó la Ecuación 1:

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (1)$$

En la que P_n es la proporción de cada conformero en el equilibrio a la temperatura T, A_n es la degeneración de cada estructura, G^o la energía libre de Gibbs en cal.mol⁻¹, R es la constante de los gases (R = 1,9872 cal.mol⁻¹.K⁻¹) y T la temperatura absoluta, Se obtuvieron poblaciones aproximadas de 70 % para el conformero I y 30 % para el conformero II.

9.4 Estudio teórico vibracional

Se analizaron los espectros Raman e IR simulados teóricamente, con el objetivo de predecir la posibilidad de encontrar diferencias en los espectros que permitan determinar la presencia de los dos conformeros, y en ese caso, cuál o cuáles serían las regiones con cambios más significativos, que podríamos considerar como sensores conformacionales. Las Figura 9.9 a la Figura 9.17 muestran diferentes regiones de los espectros Raman simulados para los dos conformeros de menor energía. Cada espectro fue multiplicado por un factor que

tiene en cuenta el porcentaje teórico del conformero a 20 °C, con el fin de simular el aspecto que tendría el espectro en presencia de un equilibrio de los dos rotámeros. Para mayor claridad, se utilizó un color diferente para representar el espectro de cada conformero. Además, los números de ondas fueron escalados por el factor 0,9613, de acuerdo a lo recomendado en la referencia 19. A continuación se analizarán cada una de estas regiones. En la Figura 9.7 se observa el espectro Raman teórico del conformero I, y en la Figura 9.8 se observan los dos espectros Raman teóricos de los dos conformeros más estables escalados por sus abundancias relativas a 20 °C.

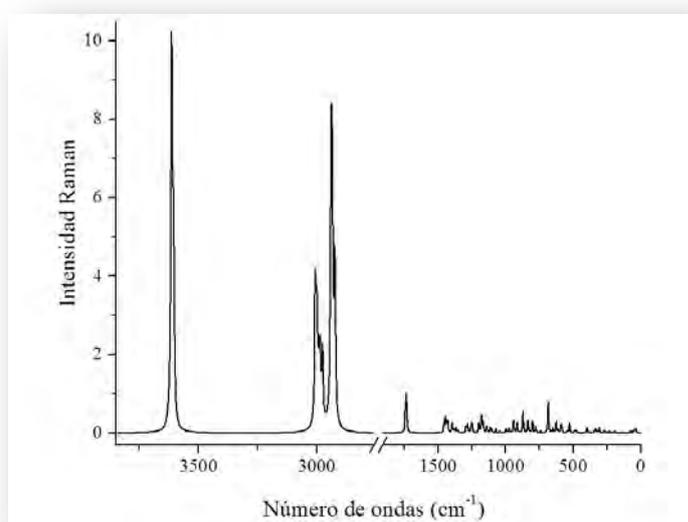


Figura 9.7 Espectro Raman del conformero I calculado con aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Los números de ondas se escalaron con el factor 0,9613 (Referencia 19).

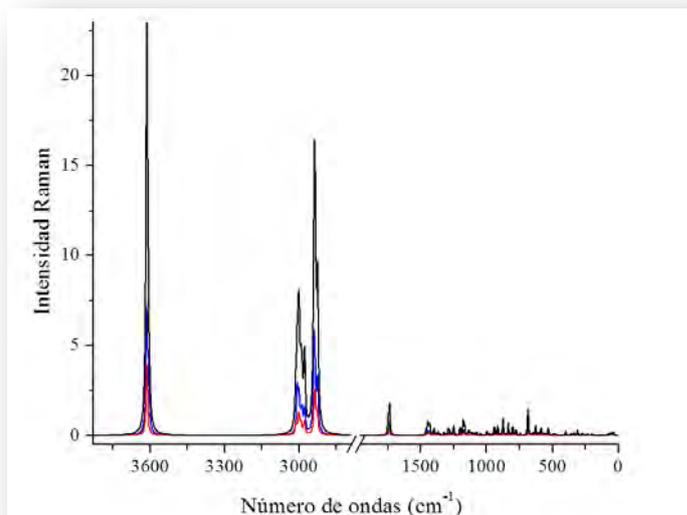


Figura 9.8 Espectros Raman de los conformeros I y II calculados con aproximación B3LYP/6-311++G (d, p), escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

En la Figura 9.9 se grafican los espectros Raman calculados para los dos conformeros en la región correspondiente a los estiramientos O–H. Para el conformero I, representado en color azul, se esperan solo 2 bandas en esta zona del espectro (a pesar de que la molécula presenta 3 modos normales asignados a estiramientos O–H dos de ellos se encuentran solapados), mientras que para el conformero II, representado en color rojo, solo se espera una sola banda. En la Figura 9.10 se grafica la región espectral correspondiente a las vibraciones antisimétricas y simétricas de los grupos (–CH₂–), (–CH₃) y el estiramiento C–H para los dos conformeros. En la Figura 9.11 se observa una región del espectro Raman correspondiendo a las vibraciones del C=O para los tres grupos ácidos de la molécula MBTCA.

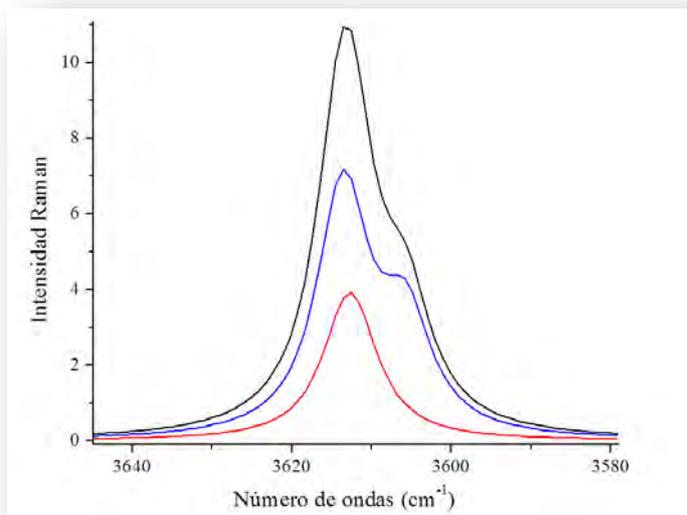


Figura 9.9 Espectros Raman simulados entre 3644 y 3579 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

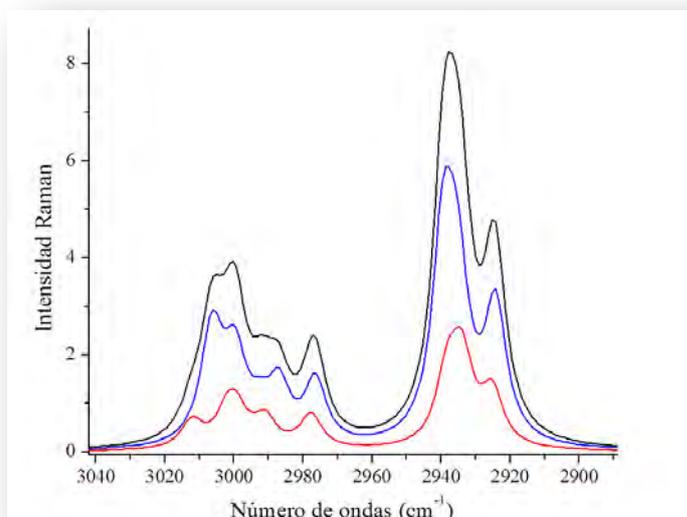


Figura 9.10 Espectros Raman simulados entre 3041 y 2889 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

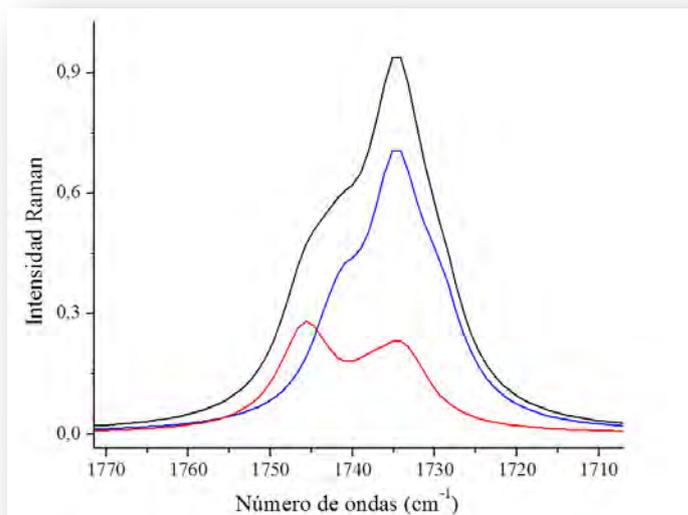


Figura 9.11 Espectros Raman simulados entre 1771 y 1707 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

En la Figura 9.12 se presentan los espectros Raman del MBTCA en la región correspondiente a las deformaciones ($-\text{CH}_3$), ($-\text{CH}_2-$), a los aleteos o wagging del ($-\text{CH}_3$), ($-\text{CH}_2-$) y la deformación del O-H. En esta zona se distingue una señal del conformero II a 1320,5 cm^{-1} y una segunda, como un hombro, a 1270,4 cm^{-1} . De igual forma, en la Figura 9.13 a la Figura 9.17 se grafican otras regiones de los espectros Raman, en las que puede observarse las diferencias en los espectros de ambos conformeros.

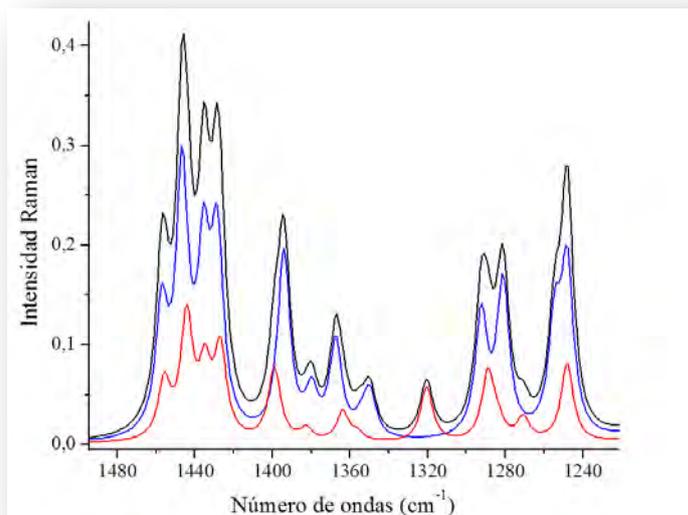


Figura 9.12 Espectros Raman simulados entre 1493 y 1222 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

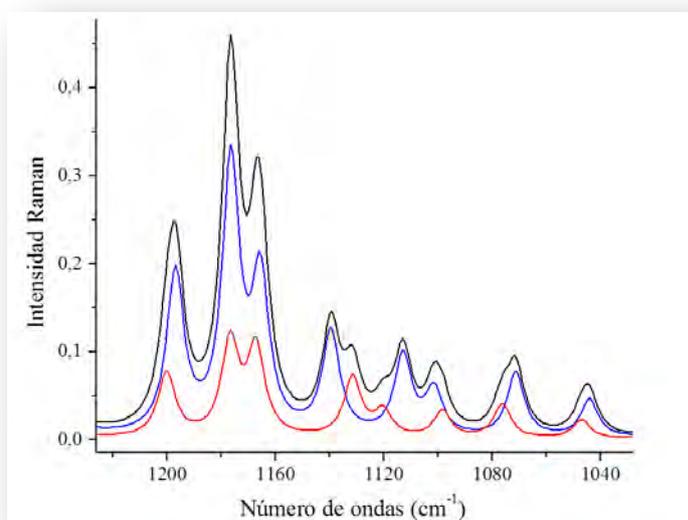


Figura 9.13 Espectros Raman simulados entre 1225 y 1028 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

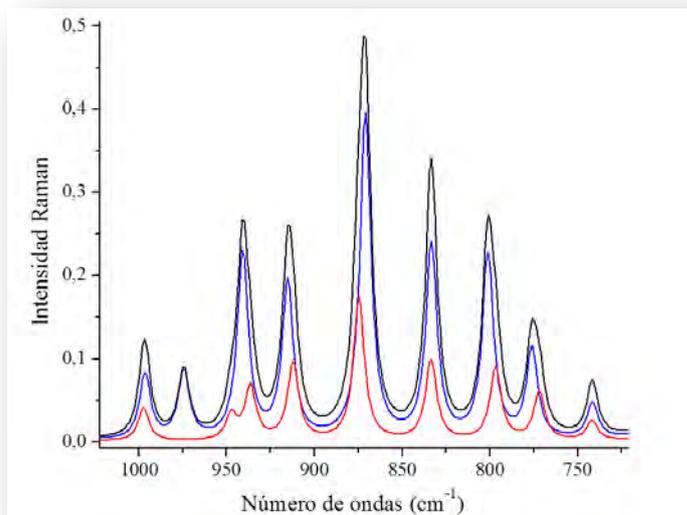


Figura 9.14 Espectros Raman simulados entre 1021 y 722 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

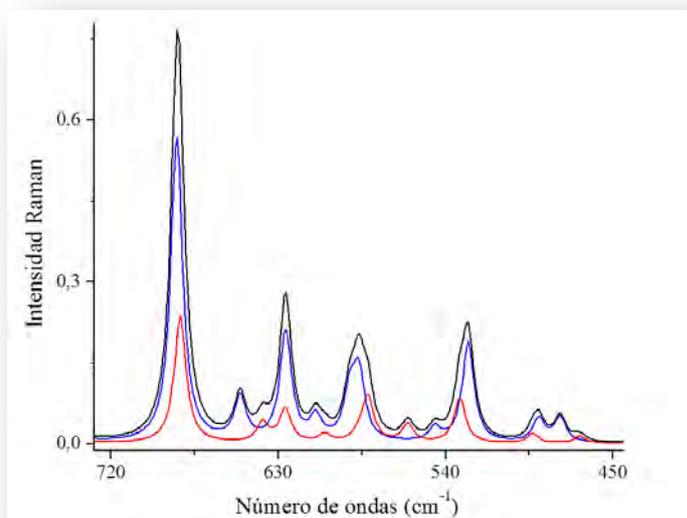


Figura 9.15 Espectros Raman simulados entre 728 y 445 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

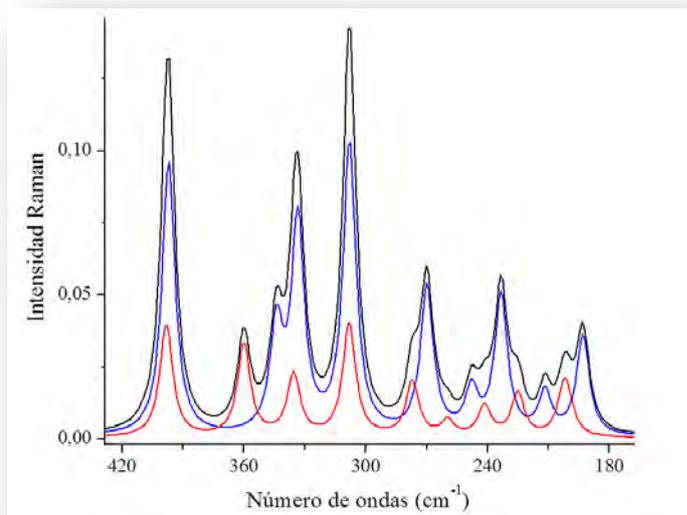


Figura 9.16 Espectros Raman simulados entre 427 y 168 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

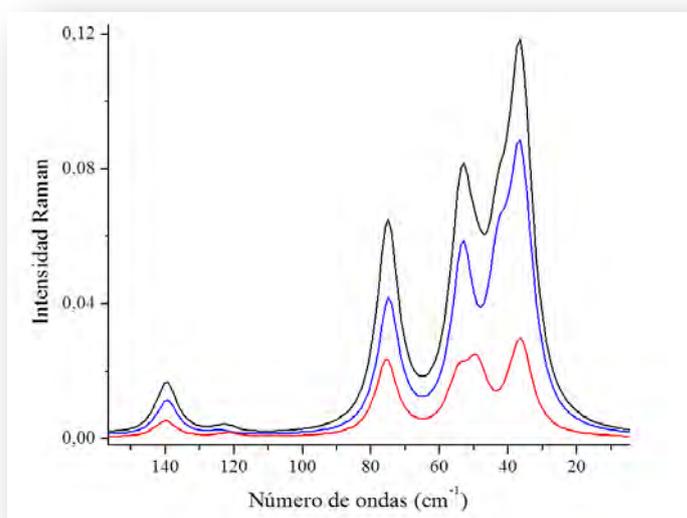


Figura 9.17 Espectros Raman simulados entre 156 y 0 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

En la Figura 9.18 se observa el espectro IR teórico del conformero I, y en la Figura 9.19 se presentan los espectros IR teóricos de los dos conformeros más estables escalados por sus abundancias relativas a 20°C. Las Figura 9.20 a la Figura 9.28 muestran diferentes regiones de estos espectros IR. Al igual que en lo observado en el análisis de los espectros Raman, se predicen algunas bandas en el espectro IR del MBTCA atribuibles al conformero II, como puede observarse en las figuras.

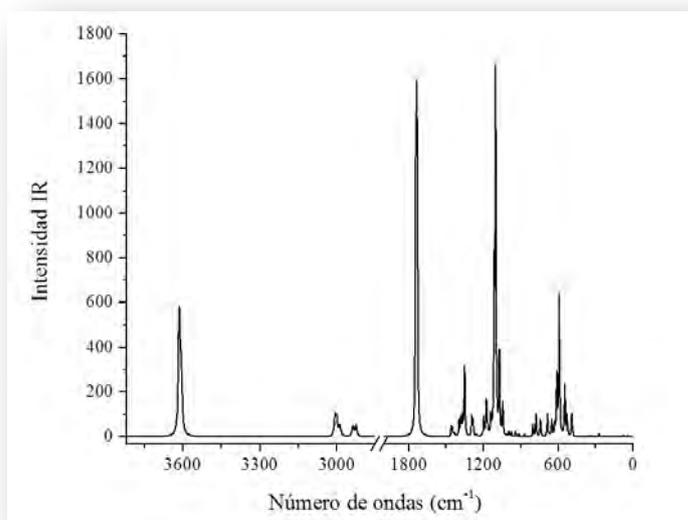


Figura 9.18 Espectro IR teórico del conformero I calculado con aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

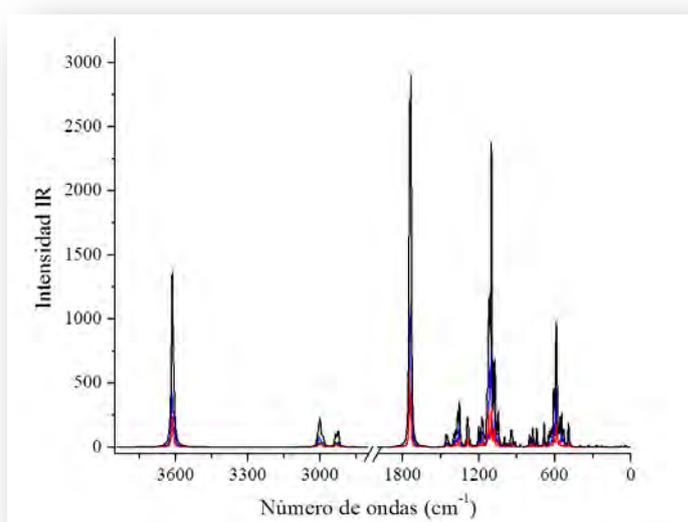


Figura 9.19 Espectros IR de los conformeros I y II calculados con aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

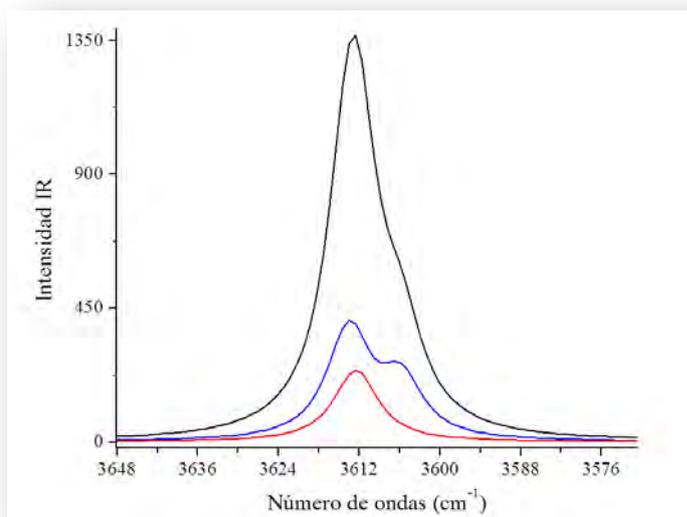


Figura 9.20 Espectros IR simulados en la zona entre 3648 y 3570 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

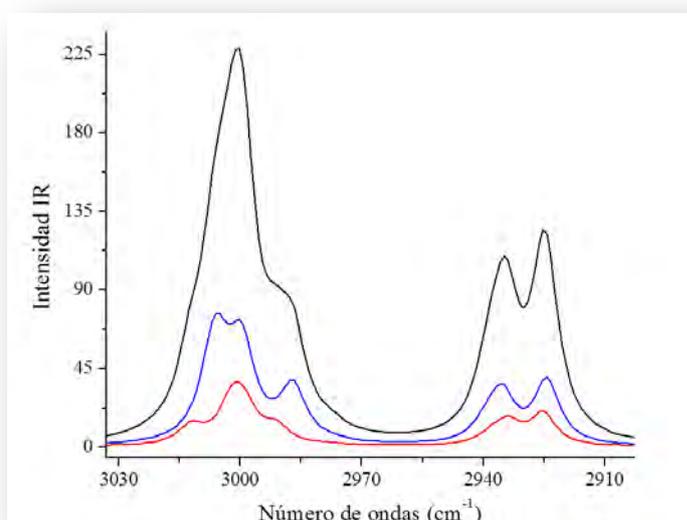


Figura 9.21 Espectros IR simulados en la zona entre 3032 y 3903 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

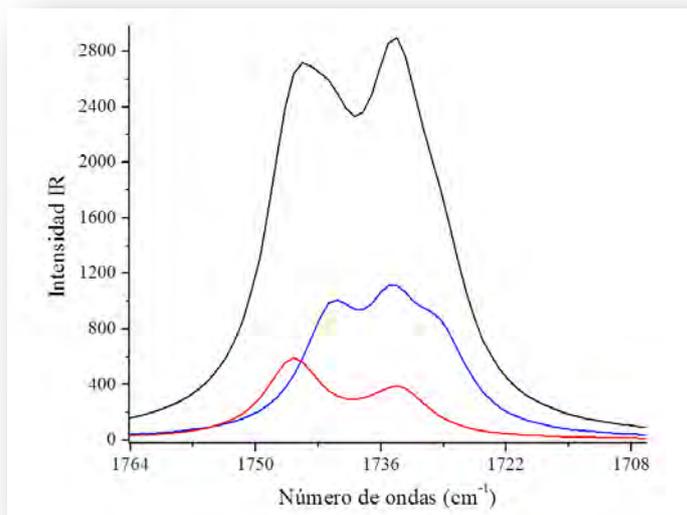


Figura 9.22 Espectros IR simulados en la zona entre 1764 y 1706 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

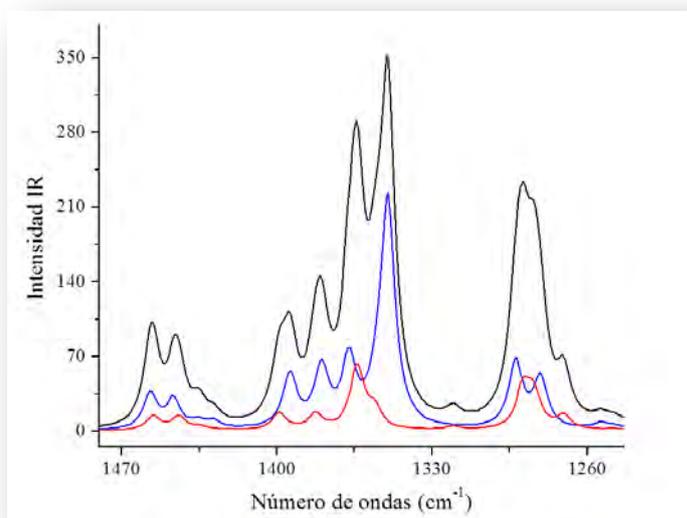


Figura 9.23 Espectros IR simulados en la zona entre 1479 y 1244 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

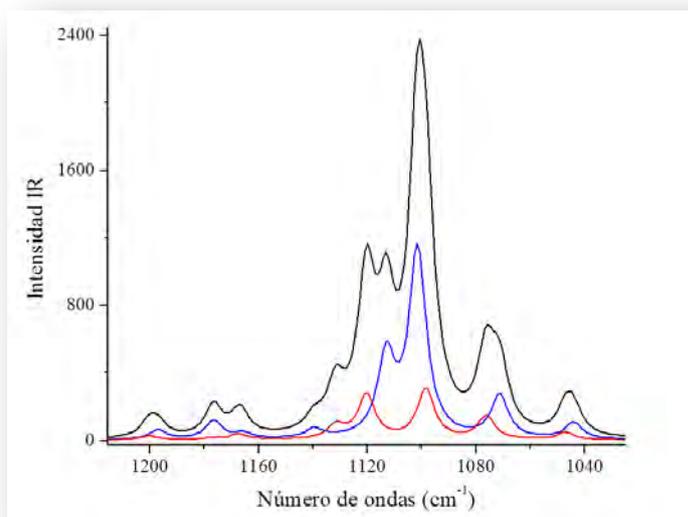


Figura 9.24 Espectros IR simulados en la zona entre 1214 y 1025 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

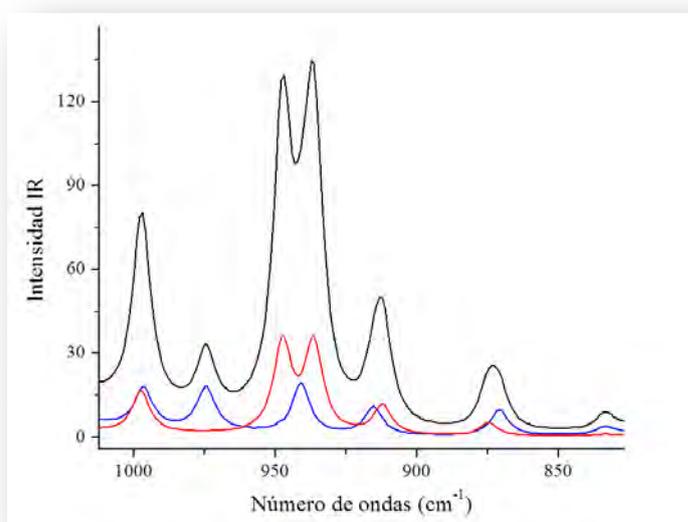


Figura 9.25 Espectros IR simulados en la zona entre 1011 y 827 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

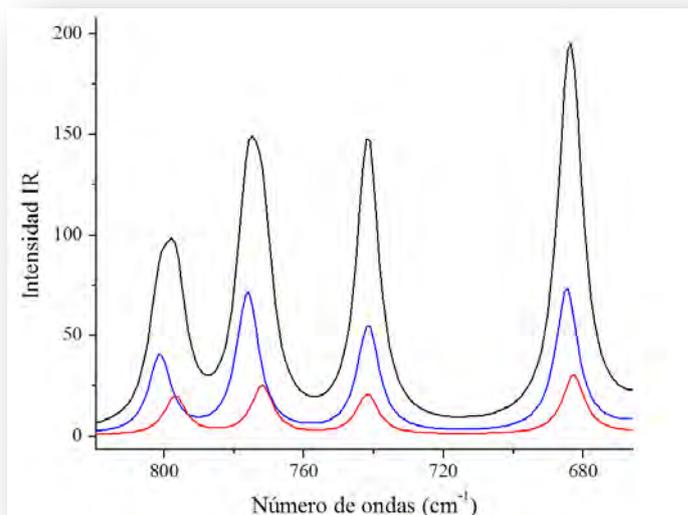


Figura 9.26 Espectros IR simulados en la zona entre 819 y 665 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

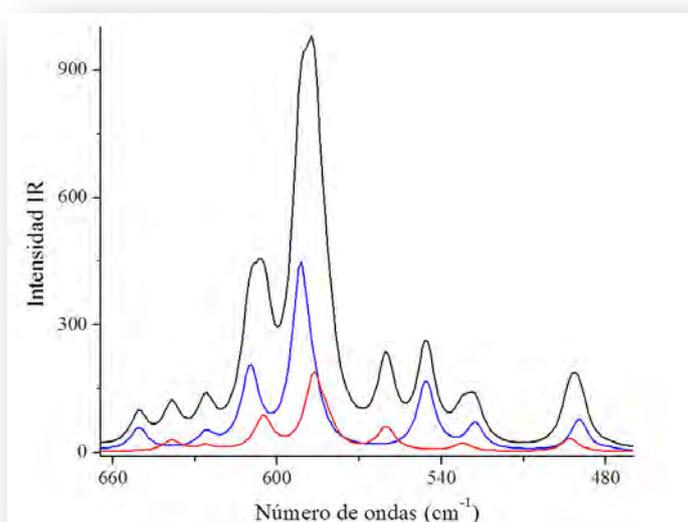


Figura 9.27 Espectros IR simulados en la zona entre 663 y 470 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a 20 °C, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformero I, espectro azul escalado por el factor de 0,70; conformero II, espectro rojo escalado por el factor de 0,30; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor 0,9613 (Referencia 19).

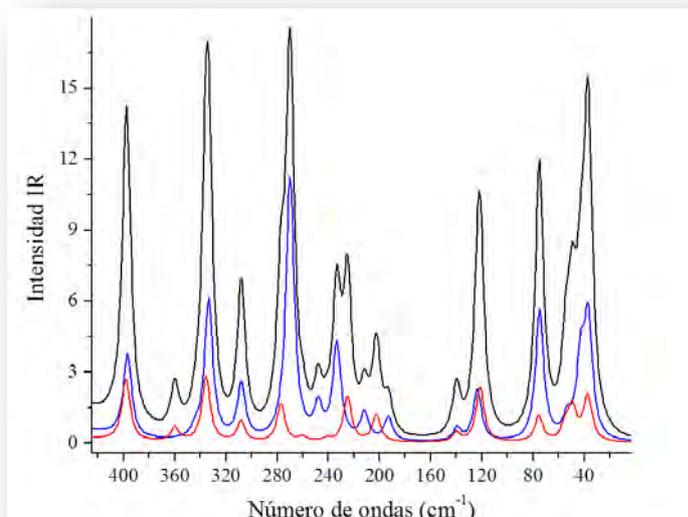


Figura 9.28 Espectros IR simulados en la zona entre 424 y 0 cm^{-1} de los dos conformeros más estables del MBTCA, escalados por sus abundancias relativas a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Conformer I, espectro azul escalado por el factor de $0,70$; conformer II, espectro rojo escalado por el factor de $0,30$; espectro negro, suma pesada de los espectros de los dos conformeros. Los números de ondas se escalan con el factor $0,9613$ (Referencia 19).

En la Tabla 9.2 se presentan los números de ondas calculados computacionales para el conformer de menor energía del MBTCA con el método B3LYP/6-311++G(3df,2p). En la tabla se incluye los números de ondas del conformer II que presentan alguna diferencia con los del conformer I, y que por lo tanto darán señales distintivas en el espectro teórico.

Tabla 9.2 Números de ondas calculados para el MBTCA, con sus intensidades IR calculadas, I_r IR (km/mol), actividades de dispersión Raman calculadas, I_r Ra ($\text{Å}^4/\text{amu}$) y asignación tentativa, con las bases 6-311++G (3df,2p). Se incluyen los números de ondas del conformero II que presentan diferencias con los del conformero I.

B3LYP/6-311++G (3df,2p)			Asignación tentativa
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	I_r IR	I_r Ra	
3614,7	73	153	(O-H)
3614,1	76	133	(O-H)
3606,3	75	125	(O-H)
3003,8	14	62	as(-CH ₃)
3003,0	10	21	as(-CH ₃)
2996,7	20	61	as(-CH ₃)
2987,3	<1	18	(C-H)
2983,7	12	40	as(-CH ₃)
2971,4	<1	48	as(-CH ₂ -)
2935,3	4	225	s(-CH ₂ -)
2933,3	10	32	s(-CH ₃)
2922,2	14	101	s(-CH ₃)
1747,6	513	17	Conformero II
1743,1	309	7	(C=O)
1737,2	300	17	(C=O)
1732,4	202	5	(C=O)
1459,1	13	2	δ (-CH ₃)
1448,7	11	5	δ (-CH ₃)
1437,8	2	3	δ (-CH ₃)
1431,1	2	3	δ (-CH ₃)

B3LYP/6-311++G (3df,2p)			
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	I _r IR	I _r Ra	Asignación tentativa
1395,3	21	4	$\delta(-\text{CH}_2-)$
1382,8	20	<1	$\omega(-\text{CH}_3)$
1366,1	20	2	$\delta(\text{C-H})_{\text{en-el-plano}}$
1356,7	14	<1	$\omega(-\text{CH}_3)$
1350,3	84	1	$\omega(-\text{CH}_2-)$
1320,3	2	3	Confórmero II
1293,8	23	3	$\delta(\text{C-H})_{\text{fuera-del-plano}}$
1282,5	21	3	$\delta(\text{O-H})$
1270,4	11	1	Confórmero II
1254,7	2	2	$\delta(\text{O-H})$
1248,2	1	3	$\delta(\text{O-H})$
1194,7	23	3	$\tau(-\text{CH}_2-)$
1175,4	40	7	$\tau(-\text{C-C-})$
1166,1	11	3	$\tau(-\text{C-C-})$
1138,6	23	3	(C-CH ₃)
1131,6	70	3	Confórmero II
1118,4	250	1	Confórmero II
1112,5	189	2	(C-O)
1101,4	444	<1	(C-O)
1075,9	132	2	Confórmero II
1071,4	97	1	(C-O)
1042,7	40	<1	(CH-CH ₂)
999,4	6	1	$\rho(-\text{CH}_3)$
974,4	6	1	$\rho(-\text{CH}_2)$
948,7	30	1	Confórmero II

B3LYP/6-311++G (3df,2p)			Asignación tentativa
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	I _r IR	I _r Ra	
941,1	7	4	$\rho(-\text{CH}_3)$
936,7	26	3	Confórmero II
915,7	4	3	$\tau(-\text{CH}_3)$
870,0	4	8	$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
832,7	1	5	$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
802,3	15	4	$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
778,3	31	2	τ
743,2	21	<1	τ
686,7	28	12	τ
653,0	23	1	τ
641,2	28	1	Confórmero II
627,5	13	3	τ
611,7	69	1	τ
592,5	145	1	τ
584,7	35	2	τ
560,3	55	1	Confórmero II
546,1	63	<1	τ
528,2	25	3	τ
490,9	27	<1	τ
478,8	2	<1	τ
398,5	1	2	τ
360,5	<1	1	Confórmero II
344,6	<1	<1	τ
334,7	2	1	τ
308,1	<1	2	τ

B3LYP/6-311++G (3df,2p)			Asignación tentativa
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	I _r IR	I _r Ra	
276,7	1	<1	Confórmero II
271,3	1	<1	τ
270,0	3	<1	τ
260,8	<1	<1	Confórmero II
249,3	<1	<1	τ
240,1	<1	<1	Confórmero II
233,9	2	<1	τ
225,6	2	<1	Confórmero II
213,1	<1	<1	τ
202,0	1	<1	Confórmero II
192,9	<1	<1	τ
139,1	<1	<1	τ
123,9	<1	<1	τ
76,5	2	<1	τ
54,0	<1	<1	τ
42,2	1	<1	τ
37,3	2	<1	τ
34,5	<1	<1	τ

^a Escalados por el factor 0,9613.¹⁹

9.5 Conclusiones

Se calcularon los mínimos de energía potencial para el MBTCA mediante cálculos computacionales con el modelo B3LYP/6-311++G (3df,2p). Se encontraron 5 mínimos, a partir de la variación de 3 ángulos de torsión. Para la simulación de los espectros vibracionales (IR y Raman) solo se tuvieron en cuenta las dos formas de menor energía del MBTCA (confórmeros I–II), ya que las 3 restantes presentan ΔE° y ΔG° con respecto a la estructura de menor energía mayores que 1 Kcal.mol^{-1} . Se analizaron los espectros teórico de ambos confórmeros, con el fin de determinar los modos vibracionales del rotámero II que presentan diferencias significativas con los del confórmero I, y que podrían ser utilizados para identificar esta segunda forma en los espectros experimentales.

Referencias

- ¹ Hallquist, M.; et al. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 5155–5236.
- ² Kroll, J. H.; Smith, J. D.; Che, D. L.; Kessler, S. H.; Worsnop, D. R.; Wilson, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 8005–8014.
- ³ Rudich, Y.; Donahue, N. M.; Mentel, T. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 321–352.
- ⁴ Andersson–Skold, Y. y Simpson, D. J. *Geophys. Res.* 106 (2001) 7357–7374.
- ⁵ Jaoui, M. y Kamens, R. M. *Geophys. Res.* 106 (2001) 12541–12558.
- ⁶ Larsen, B. R.; Di Bella, D. y Glasius, M. J. *Atmos. Chem.* 38 (2001) 231–276.
- ⁷ Lee, A.; Goldstein, A. H.; Keywood, M. D.; Gao, S.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Ng, N. L.; Flagan, R. C. y Seinfeld, J. H. *J. Geophys. Res.* 111, D07302 (2006) 1–18.
- ⁸ Szmigielski, R.; et al. *Geophys. Res. Lett.* 34, L24811 (2007) 1–6.
- ⁹ Miller, L.; Reinnig, M. –C.; Naumann, . . ; Saathoff, . ; Mentel, T. F.; Donahue, N. M. y of fmann, T. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 1483–1496.
- ¹⁰ Kubatova, A.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Cafmeyer, J.; Maenhaut, W.; Roberts, G. y Artaxo, P. *Atmos. Environ.* 34 (2000) 5037–5051.
- ¹¹ Kubatova, A.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Cafmeyer, J. y Maenhaut, W. *J. Geophys. Res.* 107, 8343 (2002) 1–12.
- ¹² oge l, A. L.; i l , M.; Corrigan, A. L.; Junninen, . ; Ehn, M.; Pet , T.; orsnop, D. R.; Kulmala, M.; Russell, L. M.; Williams, J. y Hoffmann, T. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 10933–10950.
- ¹³ Yasmeen, F.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Gomez–Gonzalez, Y.; Surratt, J. D.; Chan, A. W.; Seinfeld, J. H.; Maenhaut, . y Claeys, M. *J. Mass Spectrom.* 46 (2011) 425–442.
- ¹⁴ hang, Y. Y.; Miller, L.; interhalter, R.; Moortgat, G. . ; of fmann, T. y P schl, . *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 7859–7873.
- ¹⁵ Fu, P. Q.; Kawamura, K.; Cheng, Y. F.; Hatakeyama, S.; Takami, A.; Li, H. y Wang, W. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 4185–4199.
- ¹⁶ Mut el, A.; Rodigast, M.; inuma, Y.; B ge, O.; e rrmann, . *Atmos. Environ.* 130 (2016) 136–144.
- ¹⁷ Sato, K.; Jia, T.; Tanabe, K.; Morino, Y.; Kajii, Y. y Imamura, I. *Atmos. Environ.* 130 (2016) 127–135.

¹⁸ Donahue, N. M.; Ortega, I. K.; Chuang, W.; Riipinen, I.; Riccobono, F.; Schobesberger, S.; Dommen, J.; Baltensperger, U.; Kulmala, M.; Worsnop, D. R. y Vehkamäki, H. R. Soc. Chem. Faraday Discuss. 165 (2013) 91–104.

¹⁹ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO

Revistas internacionales

“Experimental and theoretical conformational studies on diallyl sulphide”

Arango, Hoyos, B. E.; Romano R. M. Journal of Molecular Structure 1182 (2019) 54–62. DOI:10.1016/j.molstruc.2019.01.022

Publicaciones en Congresos

“Theoretical study of chloride of 2,2,3,3, tetrachloropropyl, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ”

B. E. Arango Hoyos, L. M. Tamone, A. L. Picone and R. M. Romano, XXII Argentine Congress of Physicochemistry and Inorganic Chemistry (XXII CAFQI). La Plata, Buenos Aires, Argentina, April 19–29, 2021, ISBN 978–950–34–1999–1.

“Experimental and theoretical training and study of Van Der Waals complexes between oxide and hydrogen peroxide”

B. E. Arango Hoyos and R. M. Romano, XXI Argentine Congress of Physicochemistry and Inorganic Chemistry, San Miguel de Tucumán, Argentina, April 14–17, 2019, ISBN 978–987–754–185–4.

“Isolation of molecular complexes between volatile organic compounds and H_2O , H_2O_2 and OH radical”

B. E. Arango Hoyos and R. M. Romano, XXI Argentine Congress of Physicochemistry and Inorganic Chemistry, San Miguel de Tucumán, Argentina, April 14–17, 2019, ISBN 978–987–754–185–4.

“Conformational analysis of diallyl sulfide by combining experimental and theoretical spectroscopic methods”

B. E. Arango Hoyos and R. M. Romano, XXXII Argentine Congress of Chemistry, Argentine Chemical Association, Buenos Aires, March 12–15, 2019, ISBN 978–987–47159–0–6.

“Theoretical study of molecular complexes of volatile organic compounds (VOC) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and OH radical”

B. E. Arango Hoyos and R. M. Romano, XXXII Argentine Congress of Chemistry, Argentine Chemical Association, Buenos Aires, March 12–15, 2019, ISBN 978–987–47159–0–6.

“Gas phase photochemical studies and diallyl sulfide matrix isolation”

B. E. Arango Hoyos, A. L. Picone, Y. A. Tobón, S. Sobanska and R. M. Romano XIII Latin American Meeting of Photochemistry and Photobiology (ELAFOT) Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina October 23–27, 2017. ISBN 978–987–42–5940–0.