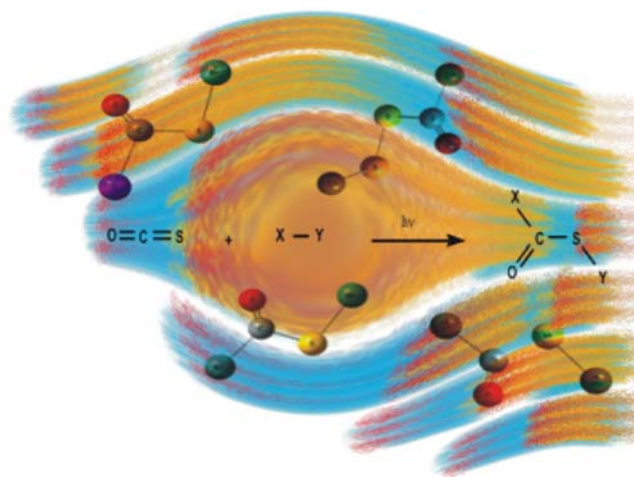


CAPÍTULO 3

Reacciones Fotoquímicas en Matrices de Argón entre el OCS y Cl₂, BrCl, ICl ó IBr



3.1. Introducción

Como se trató en el capítulo 1, la fotoquímica de matrices es una valiosa herramienta que permite estudiar los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos. Tal es el caso del estudio realizado sobre el *syn* bromuro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SBr, donde la irradiación con luz ultravioleta y visible de una matriz de argón que contiene inicialmente a dicha molécula produce su isómero rotacional *anti*-ClC(O)SBr, su isómero constitucional *syn*-BrC(O)SCl, y la especie triatómica BrSCl, todas desconocidas en ese entonces.¹ El estudio de dicha molécula develó un mecanismo fotoquímico que combina diferentes canales de fotoevolución, el cual se muestra nuevamente en la figura 3.1. Dicho mecanismo sirvió como punto de partida para la postulación del presente trabajo donde la

hipótesis consistía en examinar si los canales de fotoevolución siguen el mismo patrón propuesto cuando se parte del sulfuro de carbonilo, OCS, y moléculas halógenas o interhalógenas, XY, en vez de la molécula XC(O)SY ya formada.

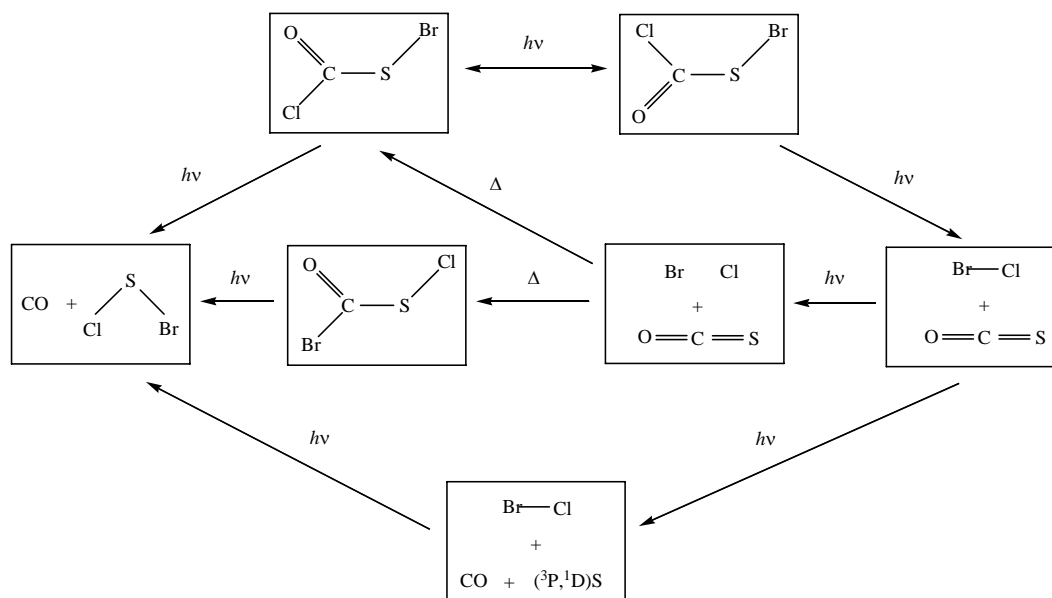


Figura 3.1. Esquema del mecanismo propuesto en la fotólisis del *syn*-CIC(O)SBr en una matriz de argón a bajas temperaturas¹

El primer paso dado para la comprobación de dicha hipótesis lo realizaron Romano y colaboradores en el año 2001, donde se reportó la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en condiciones de matriz a temperaturas criogénicas entre el OCS y el Br₂.² En dicho estudio se encontró que la reacción fotoquímica sigue dos canales de fotoevolución. El primero es la fotodisociación previa del OCS en (³P¹D)S y CO, con la subsiguiente reacción del azufre en su estado excitado ¹D con el bromo, formando la molécula triatómica conocida SBr₂.³ El segundo canal de fotorreacción se basa en la formación de la molécula, hasta aquel momento desconocida, *syn* bromuro de bromocarbonilsulfenilo, *syn*-BrC(O)SBr, esclarecida por la aparición de cuatro bandas nuevas en el espectro que se observan después de la irradiación, las cuales se encontraban en perfecto acuerdo con los números de ondas calculados por medio de diferentes aproximaciones teóricas. Dicha molécula, debido a su baja estabilidad, no había sido preparada con anterioridad. En esta

experiencia se evidenció únicamente la formación del conformero *syn* y no hubo ninguna otra banda en el espectro que pudiera ser adjudicada a su isómero rotacional *anti* o a ninguna otra especie con excepción del SBr₂. La reacción fotoquímica del OCS y el Br₂ confirmaba entonces, en cierto modo, la hipótesis planteada, a pesar de no haberse detectado la formación de la forma *anti* del BrC(O)SBr.

Por otro lado, el estudio de reacciones fotoquímicas en condiciones de matriz ha sido aprovechado por algunos científicos para estudiar diferentes reacciones que se llevan a cabo en la atmósfera, por ejemplo, entre el ozono, O₃, y diversas especies con el fin de entender el papel que desempeñan ciertos compuestos en su ciclo de destrucción.^{4,5}

El sulfuro de carbonilo, OCS, es el gas azufrado más abundante que se encuentra en la atmósfera, el cual puede alcanzar la estratosfera debido a su alta resistencia a la oxidación.⁶ Allí es finalmente oxidado, contribuyendo de esta manera a la formación de sulfato.⁷ Por otra parte, como es bien sabido, los halógenos tienen gran importancia en cualquier ámbito de la química no solo por su abundancia, sino también porque forman parte de los elementos no metálicos más reactivos. Además, desde el punto de vista ambiental, se les ha asociado también con los mecanismos de destrucción del ozono, ya que compuestos que contienen halógenos, catalizados por luz ultravioleta, pueden formar radicales reactivos que intervienen en el ciclo catalítico de destrucción del ozono en la estratosfera.^{8,9}

Este capítulo describe el estudio de los mecanismos de reacción fotoquímica entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y moléculas halógenas e interhalógenas como el cloro, Cl₂, cloruro de bromo, BrCl, cloruro de yodo, ICl y bromuro de yodo, IBr. Se utiliza la técnica de fotoquímica de matrices como método para estudiar reacciones fotoquímicas "bimoleculares" (OCS + XY), con la posibilidad de detectar la formación de compuestos inestables e intermediarios reactivos tales como complejos moleculares y radicales libres, posibilitando la elucidación de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en la matriz. Así mismo,

se efectuaron cálculos teóricos sobre las moléculas libres determinando tanto las propiedades conformacionales de las diferentes especies aisladas como el espectro vibracional teórico para aquellas moléculas que lo ameriten, bien sea por ser nuevas o por la escasez de datos provenientes desde la literatura.

3.2. Preparación de las muestras

Las muestras comerciales de Cl_2 , ICl y IBr se purificaron por condensaciones repetidas trampa a trampa en vacío para remover las impurezas, debido a que pequeñas trazas de Cl_2 y Br_2 en las muestras de ICl y IBr pueden reaccionar con el OCS dando resultados erróneos. Además, una muestra impurificada con I_2 puede dificultar los estudios fotoquímicos debido a la alta sección transversal de absorción. El BrCl se preparó realizando una mezcla equimolar de Cl_2 y Br_2 , que contiene las tres especies en equilibrio.¹⁰ El OCS y el gas argón (BOC, grado investigación) se usaron sin ser purificados de manera previa.

Las mezclas de los gases se prepararon por métodos manométricos estándares. En una línea de vacío la mezcla se preparó adicionando al balón diferentes proporciones de los analitos Cl_2 , ICl ó IBr y OCS, por ejemplo, 1:1 torr, 1:2 torr, 2:1 torr, etc, y para el experimento con BrCl , se preparó una mezcla equimolar de Cl_2 y Br_2 y luego se adicionó OCS también en diferentes proporciones. Una vez mezclados los analitos en fase gaseosa, se adicionó argón como diluyente, aproximadamente 200 torr. Luego, la mezcla se depositó sobre una ventana de CsI enfriada a 15 K por medio de un criostato (Air Products, model CS202) usando la técnica de deposición por pulsos. Para cada experimento se prepararon diferentes mezclas variando la proporción de los componentes (XY:OCS:Ar) con el fin de monitorear el efecto de la concentración en los productos obtenidos, así como la reproducibilidad del experimento.

El espectro IR de la matriz se registró con una resolución de 0,5 cm^{-1} y 256 barridos, usando un instrumento FTIR Nicolet Magna-IR 560

equipado con detectores MCTB o DTGS (Para un rango de 4000-400 cm^{-1} o 600-250 cm^{-1} respectivamente). A medida que se realizaban las deposiciones se observaba el espectro IR parcial de la matriz que se iba formando, con el fin de registrar una matriz con la suficiente cantidad de muestra para observar claramente los fotoproductos, debido a que en algunos casos la producción podría no ser eficiente. Luego de la deposición final, se tomó un espectro de la matriz sin irradiar el cual fue llamado tiempo cero. Seguidamente, se comenzó la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) empleando una lámpara de Hg-Xe de 800 W, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua para absorber las radiaciones infrarrojas y además minimizar algunos efectos de calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento de nuevas bandas. Además, el monitoreo del espectro a diferentes tiempos de irradiación permite detectar intermediarios de la reacción y tener un mayor conocimiento de los cambios que sufre la matriz.

3.3. Cálculos teóricos

Haciendo uso del programa Gaussian 98 y de las grandes posibilidades que se han desarrollado con la informática, se llevaron a cabo cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad, (B3LYP) y ab initio (HF y MP2) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, O y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ¹¹ el cual incluye un potencial core efectivo (ECP) para los átomos de Br y I.

En primera instancia se realizaron barridos de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y, con el fin de obtener los mínimos de energía global y local. Como la técnica de matriz posibilita el estudio de conformeros altamente inestables, se consideraron, por lo tanto, todas las estructuras correspondientes a mínimos de energía. En segundo lugar se realizaron las optimizaciones de cada mínimo y se

calcularon los espectros vibracionales teóricos de aquellas especies desconocidas o poco estudiadas, asegurando además, que no se encuentran frecuencias imaginarias.

3.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para todas las moléculas del tipo XC(O)SY que pueden formarse en esta experiencia se realizaron curvas de energía potencial variando el ángulo de torsión alrededor de los átomos X-C-S-Y utilizando los métodos B3LYP y HF en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Los mínimos encontrados se optimizaron y de este modo se calcularon las distancias y los ángulos de enlace para aquellas especies desconocidas o poco estudiadas. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron usando técnicas de gradiente estándar por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

Como será mostrado más adelante, los compuestos halogenuros de halogenocarbonilsulfenilo, XC(O)SY, presentan dos mínimos de energía, los cuales corresponden a la forma *syn* y a la forma *anti* con respecto al carbonilo, constituyendo la forma *syn* el mínimo global y la forma *anti* a un mínimo local (ver figura 3.2).

Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a estructuras correspondientes a mínimos de energía potencial para las cuales no se encontró ninguna frecuencia imaginaria. Los números de ondas de las vibraciones fundamentales calculadas con la aproximación de HF se escalaron por un factor de 0,9 teniendo en cuenta la sobreestimación conocida que caracteriza a dicho método.

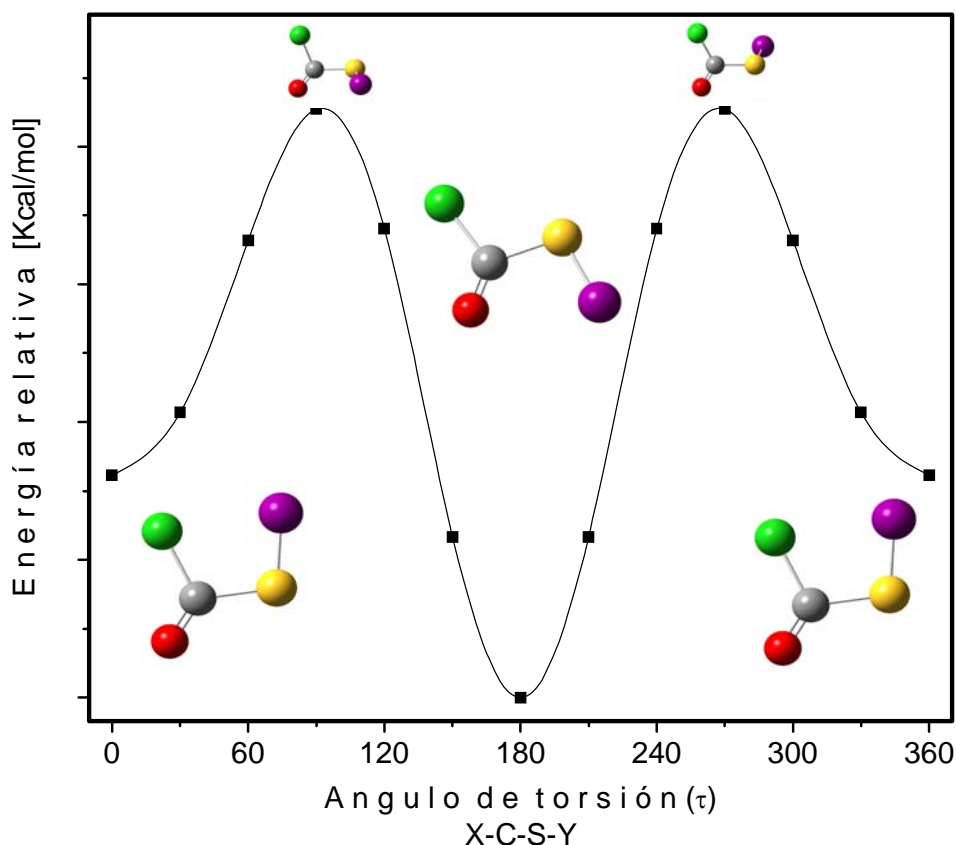


Figura 3.2. Representación esquemática de la curva de energía potencial para los compuestos XC(O)SY

3.4. *Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y el cloro, Cl_2*

Para el estudio fotoquímico en condiciones de matriz entre Cl_2 y OCS, se prepararon mezclas con diferentes proporciones de Cl_2 , OCS y Ar, tales como 1:1:200, 1:2:200 y 2:1:200. Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, alcanzando en general un promedio de 20 deposiciones. En este punto, la banda del estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbonilo ($2049,8 \text{ cm}^{-1}$)^{12,13} satura el espectro, pero de este modo es posible observar productos que se forman en pequeñas cantidades. Al alcanzar el espesor de la matriz deseado, se procedió a tomar el espectro IR el cual se nombró para todos los casos tiempo cero.

Dicho espectro mostró únicamente la banda atribuida al OCS libre en conjunto con las perturbaciones debidas a la presencia del cloro.

Una vez formada la matriz y controlado el tiempo cero, se comenzó a irradiar paulatinamente con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) controlando los cambios sufridos en la matriz con la medida del espectro infrarrojo en diferentes tiempos de irradiación, generalmente 15, 30, 60, 180 y 300 minutos, contados como tiempo total de exposición. El ambiente rígido de la matriz permite interrumpir la irradiación en el tiempo deseado para tomar los espectros infrarrojo y luego continuar irradiando para que las especies prosigan con el canal fotoevolutivo. Los cambios sufridos en la matriz fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación. Primero se observó la aparición de una banda alrededor de 2138 cm^{-1} identificada como monóxido de carbono, CO, el cual se forma tempranamente por fotodisociación del OCS. Además, el CO formado interactúa con el Cl_2 y es posible observar también las bandas atribuidas al complejo de van der Waals $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$ a $2140,6 \text{ cm}^{-1}$.^{14,15} (ver figura 3.3)

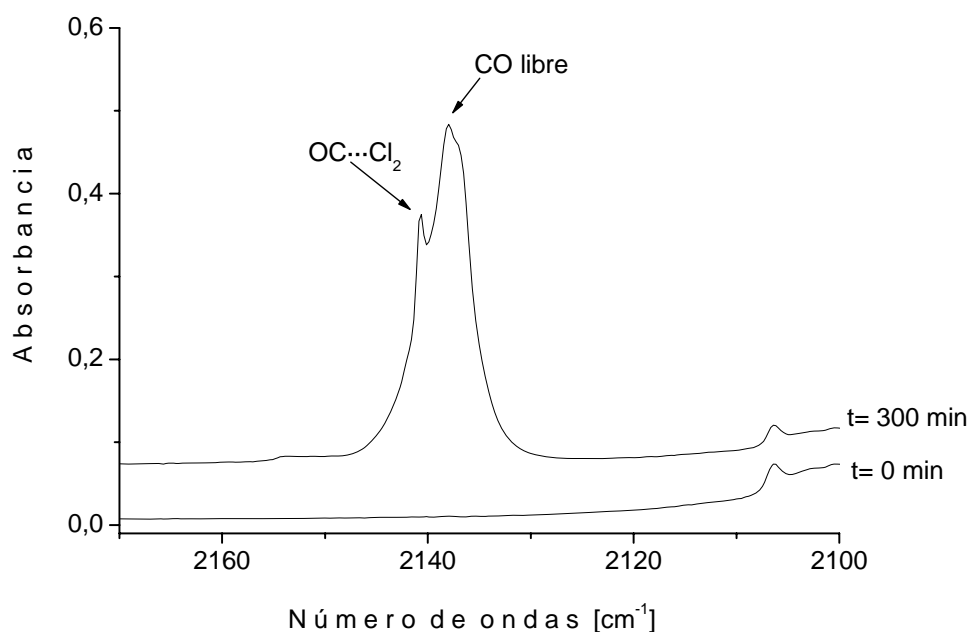


Figura 3.3. Espectros FTIR en la región de 2170 a 2100 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 2:1:200, antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

El espectro infrarrojo evidencia cambios en la matriz con la irradiación. El cambio más remarcable que sirvió para determinar fehacientemente que algún tipo de reacción (más allá de la disociación del OCS) se llevó a cabo en la matriz, fue en un principio el crecimiento de bandas nuevas alrededor de 1800 cm^{-1} , las cuales dieron la idea de la formación de especies que contienen el grupo carbonilo, C=O, en su estructura. Además, se observaron bandas nuevas en las regiones alrededor de 800 , 550 y 450 cm^{-1} , zonas en las cuales se presentan los estiramientos Cl-C-S antisimétrico, Cl-C-S simétrico y el estiramiento S-Cl.

Como se planteó inicialmente, la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el OCS con Cl_2 produjo, en efecto, el *syn* cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SCl,^{16,17} el cual se identificó gracias a su absorción característica alrededor de 812 cm^{-1} . Sin embargo, debido a su bajo rendimiento, la segunda absorción más intensa de este compuesto, el estiramiento C=O alrededor de 1796 cm^{-1} , fue solapada por la banda fundamental del estiramiento C=O del fosgeno, OCCl_2 , a $1810,0\text{ cm}^{-1}$, el cual tuvo un alto rendimiento. El fosgeno se identificó además por las absorciones a $840,4/837,4$, $581,2$ y $572,5\text{ cm}^{-1}$ asignadas al ν_{as} (Cl-C-Cl), δ_{oop} (C=O) y ν_{s} (Cl-C-Cl) y por las bandas a $1840,6/1834,6$ y $1010,2\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a las combinaciones ($\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$) y ($\nu_2 + \nu_6$) respectivamente.¹⁸ Se identificaron además absorciones propias de otras especies, tales como el radical cloroformilo, ClCO^* ,¹⁹ cuya banda característica del estiramiento C=O se observó a $1877,1\text{ cm}^{-1}$, el cloruro de azufre, SCl_2 ,²⁰ identificado por bandas a $517,5\text{ cm}^{-1}$ [ν_{as} (Cl-S-Cl)] y $515,8\text{ cm}^{-1}$ [ν_{as} (Cl-S-³⁷Cl)], el complejo $\text{OCCl}_2 \cdots \text{Cl}_2$ ²¹ a $847,5\text{ cm}^{-1}$ y el *syn* cloruro de clorocarbonildisulfenilo, *syn*-ClC(O)SSCl.^{22,23} Todas las especies se identificaron por comparación de las bandas observadas en el espectro con los datos reportados en la literatura en condiciones similares a estos experimentos, con excepción del compuesto ClC(O)SSCl cuyos datos reportados corresponden a la fase líquida tomada en película y en solución de cloroformo deuterado,^{22,23} siendo además su descripción vibracional preliminar. Para dicho compuesto disulfuro, la asignación se

basó en la concordancia con los cálculos computacionales y en la cercanía de las pocas absorciones reportadas en la literatura en otras condiciones con las obtenidas en la matriz, ya que como es bien conocido, las absorciones infrarrojas generalmente sufren corrimientos debido a las interacciones intermoleculares existentes en otras fases tales como la líquida y la sólida, mientras que en la fase gaseosa las moléculas se encuentran dispersas. Así, las absorciones encontradas en la matriz a 1772,9, 803,8, 547,9, 490,2 y 456,3/445,3 cm^{-1} se atribuyeron a el ν (C=O), ν_{as} (Cl-C-S), ν_{s} (Cl-C-S), ν (S-S) y ν (S-Cl) del *syn*-ClC(O)SSCl respectivamente, mientras que la literatura reporta absorciones a 1795 cm^{-1} [ν (C=O)], 795 cm^{-1} [ν_{as} (Cl-C-S)] y 490 cm^{-1} [ν (S-S)] para el compuesto en fase líquida. ²²

En la tabla 3.1 se detallan todas las absorciones nuevas que aparecen después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Las figuras 3.4 y 3.5 muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 5 horas (300 minutos) de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 3.1. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de Cl₂, OCS y Ar

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente	
	ν [cm^{-1}]	Especie		Modo vibracional
	2140,6	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^a
	2137,9	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
	1877,1	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^b
	1840,6)	OCCl ₂	$\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$	1840,61) _c
	1834,6)			
	1810,0	OCCl ₂	ν (C=O) (ν_1)	1810,12 ^c
	1772,9	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (C=O)	1795 ^d

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1010,2	OC ₂ Cl ₂	$\nu_2 + \nu_6$	1010,08 ^c
847,5	OC ₂ Cl ₂ ...Cl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl)	847,8 ^e
840,0 } 837,4 }	OC ₂ Cl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl) (ν_5)	837,36 } 837,20 } ^c
812,2	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν_{as} (Cl-C-S)	812,4 ^f
803,8	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν_{as} (Cl-C-S)	795 ^d
581,2	OC ₂ Cl ₂	δ_{oop}^h (C=O) (ν_4)	581,21 } 580,88 } 580,56 } ^c
572,5	OC ₂ Cl ₂	ν_s (Cl-C-Cl) (ν_2)	568,29 } 564,75 } 561,12 } ^c
547,9	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν_s (Cl-C-S)	
517,5	SCl ₂	ν_{as} (Cl-S-Cl)	517,5 ^g
515,8	SCl ₂	ν_{as} (Cl-S ³⁷ Cl)	515,2 ^g
490,2	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (S-S)	490 ^d
456,3 } 445,3 }	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (S-Cl)	

^a Referencia 15, ^b Referencia 19, ^c Referencia 18, ^d Referencia 22 (IR en fase líquida), ^e Referencia 21, ^f Referencia 16, ^g Referencia 20, ^h δ_{oop} deformación fuera del plano.

El producto más eficientemente formado en la fotorreacción fue el fosgeno. En este caso se requiere primero la disociación del OCS en CO y S y luego una reacción del CO con el Cl₂. Pero con base en las evidencias de las especies observadas en la matriz, la reacción depende también de la previa disociación del Cl₂. Los átomos de Cl[•] interactúan con el CO y con los demás átomos que se encuentran en el mismo sitio de matriz, formando primero el radical ClCO[•] el cual, por adición de otro átomo de Cl[•] origina el fosgeno. Además, la interacción de este radical con átomos de S y Cl[•] produce el *syn*-ClC(O)SCl, y obviamente, la interacción del azufre con dos átomos de cloro produce el SCl₂. Sin embargo, el

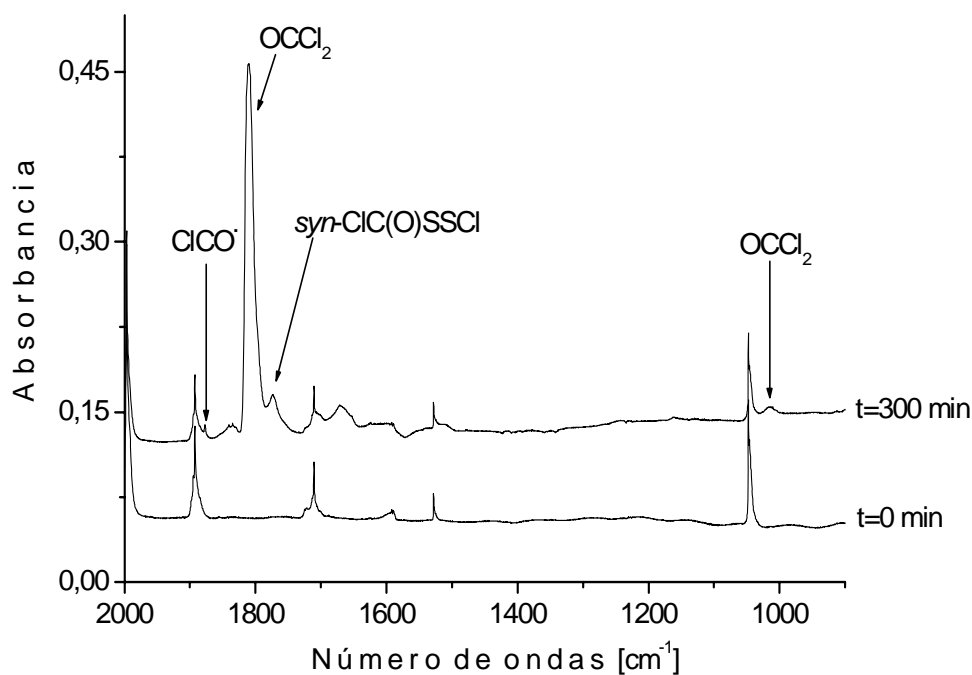


Figura 3.4. Espectros FTIR en la región de 2000 a 900 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 1:1:200, antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

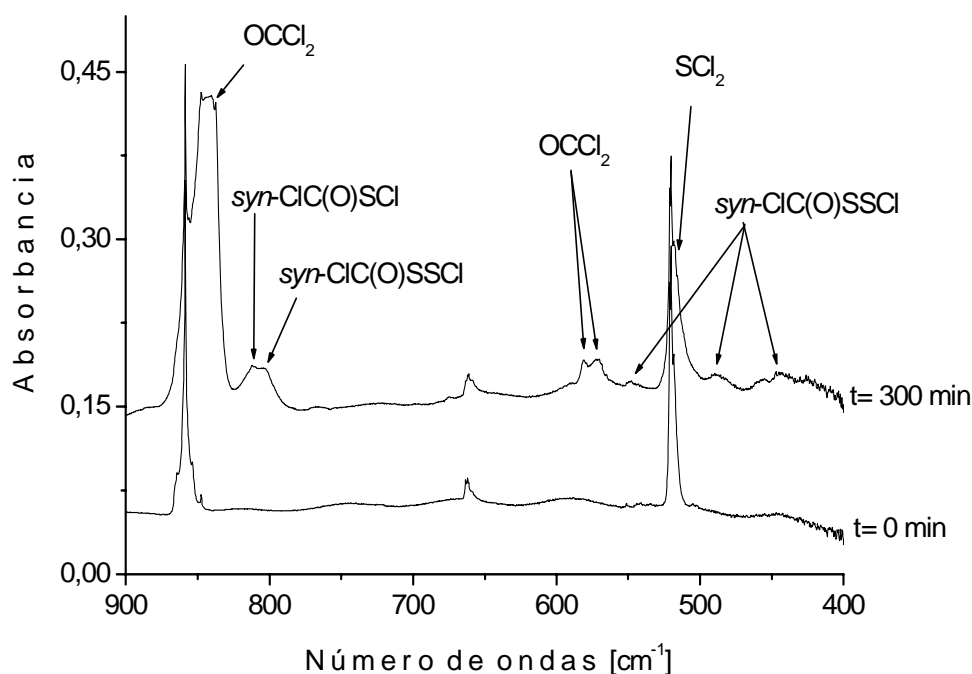
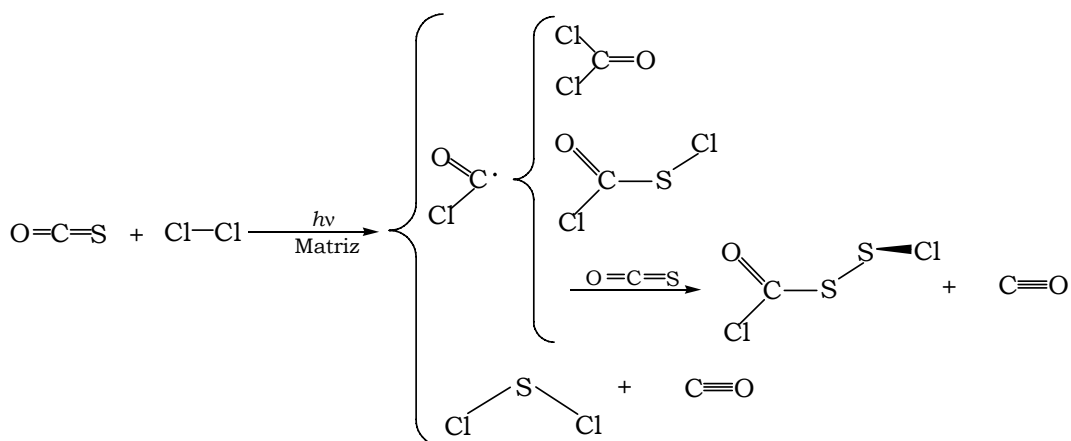


Figura 3.5. Espectros FTIR en la región de 900 a 400 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , OCS y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación y después de 300 minutos de irradiación

syn-ClC(O)SSCl se identificó también en la matriz. Este producto es inesperado debido a que se presume que en cada sitio de matriz hay sólo una molécula de Cl₂ y una molécula de OCS, lo cual evidentemente no fue así ya que la manera más simple en la que se puede formar dicho producto es que en un mismo sitio de matriz se encuentren dos moléculas de OCS y una molécula de Cl₂. Así, fue evidente que en las experiencias donde la proporción relativa de Cl₂ era mayor al OCS, se favoreció la formación de OCCl₂, en cambio, en las experiencias donde la proporción relativa de OCS era mayor a la del Cl₂, se favoreció la formación del *syn*-ClC(O)SSCl, *syn*-ClC(O)SCl y SCl₂. Las evidencias muestran que el radical cloroformilo es la especie de la cual surgen los productos que contienen el grupo carbonilo en su estructura, favoreciéndose la formación de fosgeno sobre las demás especies. El esquema 3.1 muestra los productos observados en la matriz.



Esquema 3.1. Productos formados por irradiación de una matriz de argón que contiene una mezcla de Cl₂ y OCS

Con el fin de determinar la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, así como el comportamiento de los productos durante la fotoevolución, se graficó la integral de las intensidades versus el tiempo de irradiación de las nuevas bandas, como se muestra en la figura 3.6. Dicho gráfico ayudó además a distinguir las bandas asignadas al compuesto *syn*-ClC(O)SSCl^{22,23} ya que de este sólo se conocen tres absorciones fundamentales reportadas en fase líquida. De esta forma y

por comparación con los cálculos computacionales fue posible asignar completamente las absorciones a dicho compuesto, aportando dos nuevas bandas fundamentales no reportadas con anterioridad, demostrándose además que las bandas están relacionadas entre sí por la misma tendencia de crecimiento, es decir, todas ellas mantienen un comportamiento similar durante todo el tiempo de irradiación.

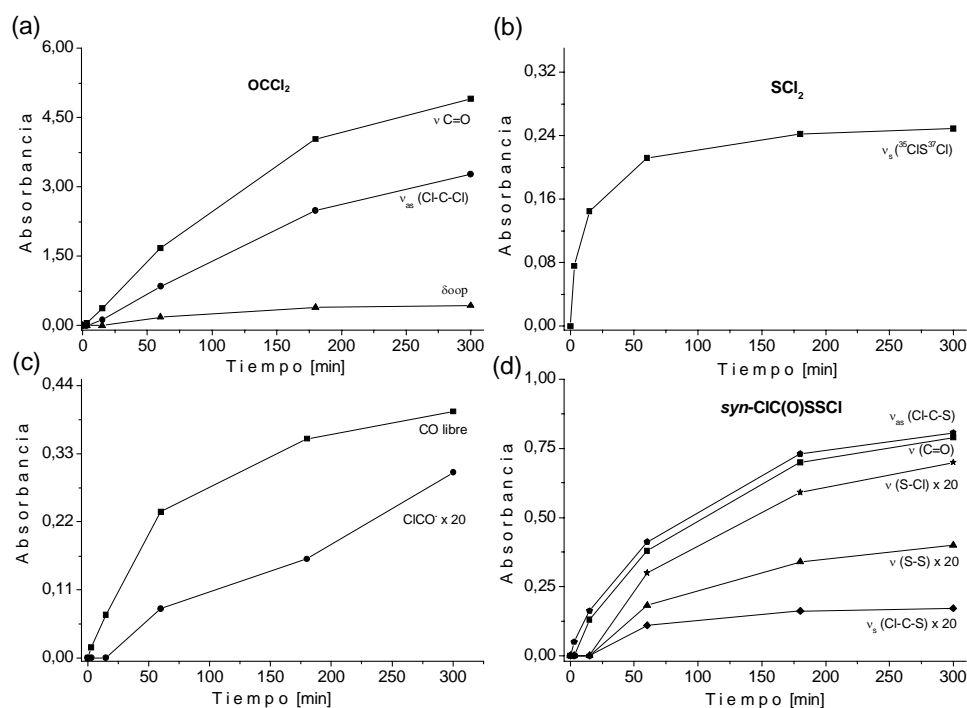


Figura 3.6. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) OCl₂, (b) SCl₂, (c) CO y ClCO* y (d) ClC(O)SSCl en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl₂:OCS:Ar = 1:1:200

El comportamiento del SCl₂ durante el proceso fotoevolutivo merece especial atención, ya que esta especie se produce desde el inicio de la irradiación de manera muy rápida. Esto evidencia claramente que su formación está acompañada por la previa disociación del OCS en CO y S en su estado excitado ¹D el cual según esta tendencia reacciona rápidamente con Cl₂ produciendo el SCl₂. Dicho producto es esperado si nos dirigimos al mecanismo diagramado en la figura 3.1 donde se propone que su homólogo BrSCl puede ser formado desde la reacción directa de BrCl con azufre o como producto de degradación del

correspondiente ClC(O)SBr o BrC(O)SCl.¹ En el caso de la reacción de OCS con cloro, se observa claramente que el canal predilecto para la formación de este compuesto es la reacción directa y no como producto de degradación del ClC(O)SCl, pues como se mostró con anterioridad el rendimiento del compuesto sulfenilcarbonílico fue bajo y la tendencia de crecimiento del SCl₂ evidencia una formación temprana. De igual modo, el radical cloroformilo muestra un crecimiento irregular con el tiempo de irradiación. Dicha irregularidad puede deberse a su participación como intermediario que da origen a los diferentes productos que contienen el grupos ClC(O)- los cuales mostraron comportamientos regulares con el tiempo.

Por último es importante advertir que no se observó la formación del conformero rotacional *anti* del cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *anti*-ClC(O)SCl, a menos que su producción fuese tan baja como para que sus absorciones estuviesen a nivel del ruido, a diferencia de lo ocurrido cuando se irradia una matriz que contiene inicialmente el conformero *syn*-ClC(O)SCl en el que se observa claramente la formación de su isómero rotacional por sus dos bandas principales alrededor de 1714 y 886 cm⁻¹ las cuales pertenecen a ν (C=O) y ν_{as} (Cl-C-S).¹⁷ Esta ausencia puede estar asociada al bajo rendimiento de formación del conformero *syn* en el proceso, así como un requerimiento de mayor tiempo de irradiación para que se produzca la conversión.

3.4.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz en la fotorreacción del OCS y el Cl₂ han sido ya estudiados teóricamente en profundidad, excepto el *syn*-ClC(O)SSCl, para el cual los datos encontrados en la literatura son escasos. Todos los estudios teóricos realizados para esta especie se detallan en el capítulo 8.

3.5. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de bromo, BrCl**

El estudio fotoquímico en condiciones de matriz entre BrCl y OCS, se realizó preparando una mezcla de Cl₂, Br₂, OCS y Ar en proporciones Cl₂:Br₂:OCS:Ar 1,5:1,5:0,5:500, usando métodos manométricos estándares. La muestra se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, alcanzando en promedio 20 deposiciones. Una vez alcanzado el espesor deseado de la matriz, se procedió a tomar el espectro IR del tiempo cero, el cual mostró no solo las bandas atribuidas al OCS libre (2049,8 cm⁻¹)^{12,13} y a las perturbaciones debidas a la presencia del cloro y del bromo, sino también las absorciones correspondientes al BrCl (alrededor de 420 cm⁻¹).²⁴

Una vez formada la matriz se comenzó con la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) midiéndose el espectro infrarrojo a diferentes tiempos de irradiación, 3, 6, 15, 30, 60 y 240 minutos, contados como tiempo total de exposición. Los cambios sufridos en la matriz con la irradiación fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación, observándose como era de esperar la aparición de la banda perteneciente al monóxido de carbono, CO, alrededor de 2138 cm⁻¹. De igual manera, como se muestra en la figura 3.7, el CO formado interactúa con el Cl₂, el Br₂ y el BrCl formando los conocidos complejos de van der Waals OC⋯BrCl, OC⋯Br₂ y OC⋯Cl₂ a 2148,1, 2144,1 y 2140,6 cm⁻¹ respectivamente.^{14,15}

Se observó el desarrollo de bandas nuevas en zonas tales como 1800 y 800 cm⁻¹. Como es lógico en esta reacción, se esperan productos provenientes de la reacción Cl₂/OCS, Br₂/OCS y ClBr/OCS ya que son las posibles combinaciones en los diferentes sitios de matriz considerando reacciones de tipo bimolecular. Por comparación con los resultados obtenidos en la reacción fotoquímica de Cl₂ y OCS, se encontró que tanto el *syn* cloruro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SCl,¹⁶ como el fosgeno, OCCL₂,¹⁸ se formaron en la matriz pero su

rendimiento fue muy bajo. Del mismo modo, la reacción fotoquímica entre el Br₂ y el OCS ya había sido estudiada por Romano et al.² por ello, los productos de esta reacción se compararon directamente. Así, se observó la formación de una pequeña cantidad de bromuro de bromocarbonilsulfenilo, BrC(O)SBr, pero ni el bromofosgeno, OCB₂, ni el dibromuro de azufre, SBr₂ se formaron en la matriz. La no detección de OCB₂ en dicha reacción no es un resultado extraño si nos remitimos a que en la reacción reportada entre el OCS y el Br₂ sólo se evidenciaron las absorciones características del correspondiente compuesto sulfenilcarbonílico y de CO y SBr₂². Con respecto a la ausencia del SBr₂, en dicha reacción reportada se observó que este producto se hacía evidente después de 1 hora de irradiación lo cual hace concluir que el canal de fotoevolución seguido para la formación del SBr₂ a partir de la reacción de OCS con Br₂ es producto de degradación del *syn*-BrC(O)SBr, sustancia formada en muy pequeñas cantidades en esta reacción y no como un producto directo de la reacción del OCS y el Br₂.

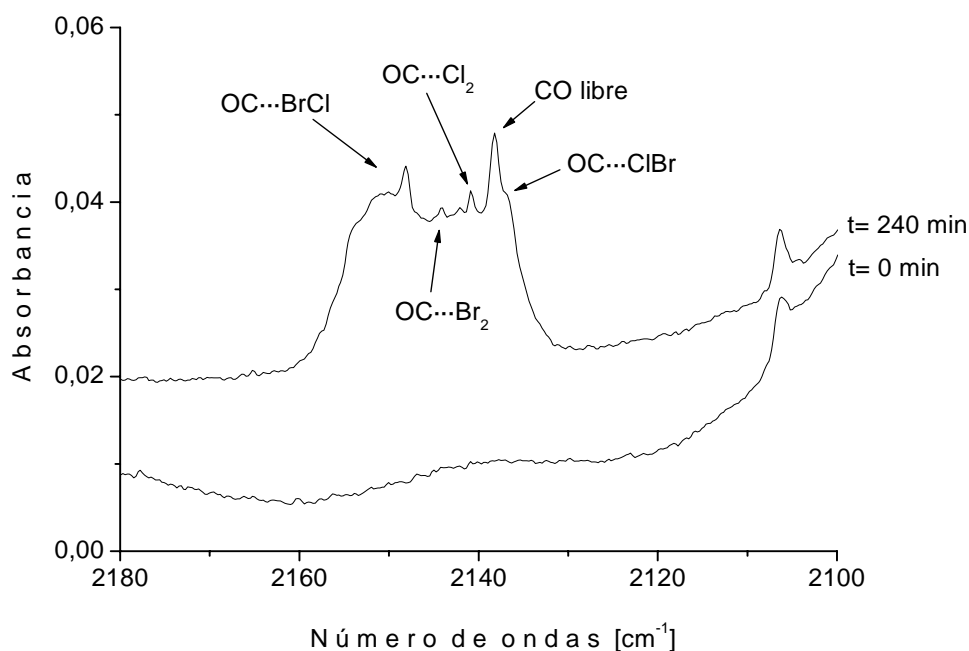


Figura 3.7. Espectros FTIR en la región de 2180 a 2100 cm⁻¹ de una matriz que contiene Cl₂, Br₂, OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

La tabla 3.2 detalla todos las absorciones nuevas que aparecieron después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Las figuras 3.8 y 3.9 muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 4 horas (240 minutos) de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 3.2. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de BrCl, OCS y Ar

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
2148,1	OC...BrCl	ν (C=O)	2148,3 ^a
2144,1	OC...Br ₂	ν (C=O)	2144,3 ^a
2140,8	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^b
2138,2	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^b
2138,0	OC...ClBr	ν (C=O)	2138,0 ^b
1877,5	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^c
1817,1 } 1815,5 } 1814,2 }	OCCl ₂	ν (C=O)	1810,12 ^d
1803,0	<i>syn</i> -BrC(O)SCl	ν (C=O)	1802,9 ^e
1799,4	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν (C=O)	1801,0 } 1799,4 } ^f
1796,5	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν (C=O)	1796,0 ^g
1806,0 } 1795,3 }	BrC(O)Cl	ν (C=O)	1805,9 } 1802,7 } 1796,2 } ^h
1800,9 } 1780,0 }	<i>syn</i> -ClC(O)SBr	ν (C=O)	1800,0 } 1796,1 } 1794,2 } 1782,3 } ^e
837,4	OCCl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl) (ν_5)	837,36 } 837,20 } ^d
812,8	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν_{as} (Cl-C-S)	812,4 ^g

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
804,2 } 793,9 }	BrC(O)Cl	ν (C-Cl)	804,8 } 796,4 } 794,1 } 792,6 } ^h
764,4	<i>syn</i> -BrC(O)SCl	ν_{as} (Br-C-S)	764,7 ^e
758,2	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	758,2 ^f
547,2	<i>syn</i> -ClC(O)SCl	ν (S-Cl)	547,5 ^g
544,8	BrC(O)Cl	δ_{oop}^i (C=O)	546,6 } 546,5 } 545,1 } ^h
515,1 } 509,0 }	BrC(O)Cl	ν (Br-C)	515,0 } 510,0 } ^h

^a Referencia 15, ^b Referencia 14, ^c Referencia 19 ^d Referencia 18, ^e Referencia 1, ^f Referencia 2, ^g Referencia 16, ^h Referencia 26, ⁱ δ_{oop} deformación fuera del plano.

Tanto el *syn* bromuro de clorocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(O)SBr, como el *syn* cloruro de bromocarbonilsulfenilo, *syn*-BrC(O)SCl,¹ se observaron como productos de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el OCS y el BrCl aunque con bajos rendimientos. El primero se caracterizó por la observación de la absorción infrarroja debida al estiramiento carbonílico en la región de 1800/1780 cm⁻¹. El estiramiento antisimétrico Cl-C-S del *syn*-ClC(O)SBr se corresponde con una banda muy intensa alrededor de 803 cm⁻¹, pero debido al bajo rendimiento esta reacción fue solapada por la banda atribuida al modo ν (C-Cl) del BrC(O)Cl. El segundo compuesto se identificó por las bandas alrededor de 1803 y 764 cm⁻¹ pertenecientes a ν (C=O) y ν_{as} (Br-C-S) respectivamente. Por otro lado, se observó también la formación del cloro bromo fosgeno, BrC(O)Cl,²⁶ evidenciado por las absorciones a 1806,0/1795,3 cm⁻¹ [ν (C=O)], 804,2/793,9 cm⁻¹ [ν (C-Cl)], 544,8 cm⁻¹ [δ_{oop} (C=O)] y 515,1/509,0 cm⁻¹ [ν (Br-C)] y del radical cloroformilo, ClCO[•]¹⁹ alrededor de 1877 cm⁻¹ el cual al igual que en la reacción con Cl₂ puede ser el responsable de la formación de los productos con el grupo ClC(O)- en su estructura.

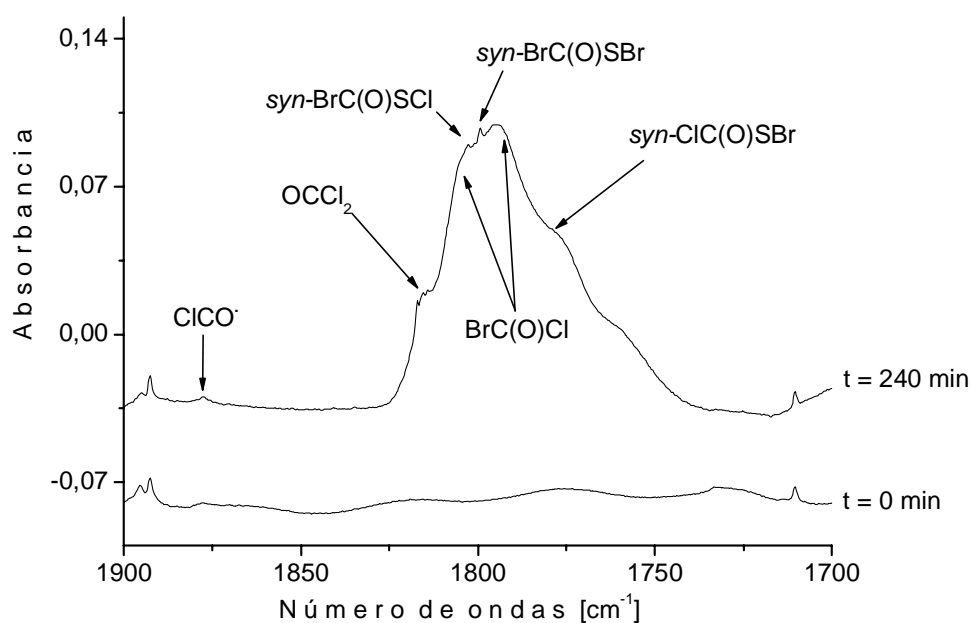


Figura 3.8. Espectros FTIR en la región de 1900 a 1700 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

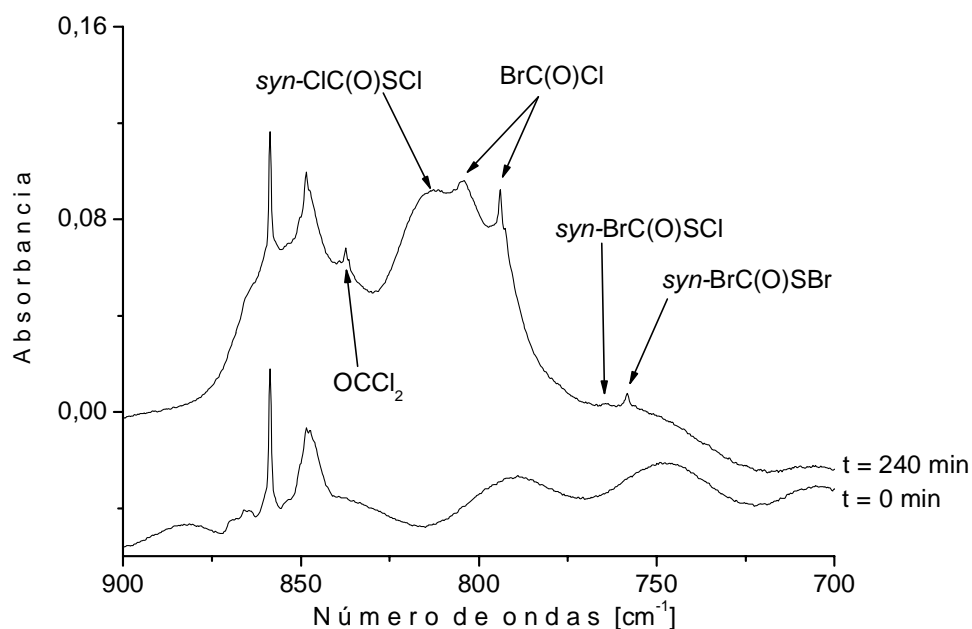


Figura 3.9. Espectros FTIR en la región de 900 a 700 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , OCS y Ar en una proporción 1,5:1,5:0,5:500, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

La formación del radical BrCO[•] no fue confirmada ya que la fuerte absorción del OCS alrededor de 2050 cm⁻¹ oscurece la región a 2045 cm⁻¹ donde debería ser observada la débil banda característica de este radical.²⁶

Los productos esperados de la reacción fotoquímica del BrCl con OCS están todos bien estudiados y caracterizados en condiciones de matriz. No hubo evidencias de la formación de ninguno de los respectivos conformeros rotacionales (*anti*).

3.5.1. Cálculos teóricos

Todos los productos evidenciados en la reacción fotoquímica en matriz entre OCS, Cl₂, Br₂ y BrCl han sido estudiados teóricamente en profundidad y ya fueron reportados. (Ver referencias 1, 2, 16 y 26)

3.6. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de yodo, ICl

Para estudiar la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en una matriz de argón a temperatura criogénica entre ICl y OCS se realizaron mezclas con diferentes proporciones de ICl, OCS y Ar (0,25:1:200, 0,5:1:200 y 2:1:200). Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a 15 K utilizando el método de deposición por pulsos. Una vez formada la matriz sobre la ventana fría, se midió el espectro IR del tiempo cero, en el cual se observaron las bandas atribuidas al OCS,^{12,13} y al ICl (alrededor de 370 cm⁻¹),²⁵ con evidencias además de algunas perturbaciones debidas a la presencia del yoduro de cloro.

Una vez formada la matriz y tomado el espectro inicial, se irradió con luz UV-visible de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) recolectando el espectro IR a diversos tiempos de irradiación, generalmente 1, 5, 15, 30,

120 y 240 minutos. De este modo fue posible observar cambios contundentes en la matriz a medida que ocurría el proceso fotolítico.

Al igual que en las demás reacciones con OCS, se observó primero la aparición de la banda identificada como monóxido de carbono alrededor de 2138 cm^{-1} , formada por fotodisociación del OCS. Luego, el CO interactúa con el ICl evidenciándose las bandas atribuidas a los complejos de van der Waals $\text{OC}\cdots\text{ICl}$, $\text{OC}\cdots\text{ClI}$, $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{CO}\cdots\text{ClI}$ y $\text{CO}\cdots\text{ICl}$ alrededor de $2157/2155$, 2145 , 2141 , 2137 y 2128 cm^{-1} respectivamente.^{14,15} (ver figura 3.10)

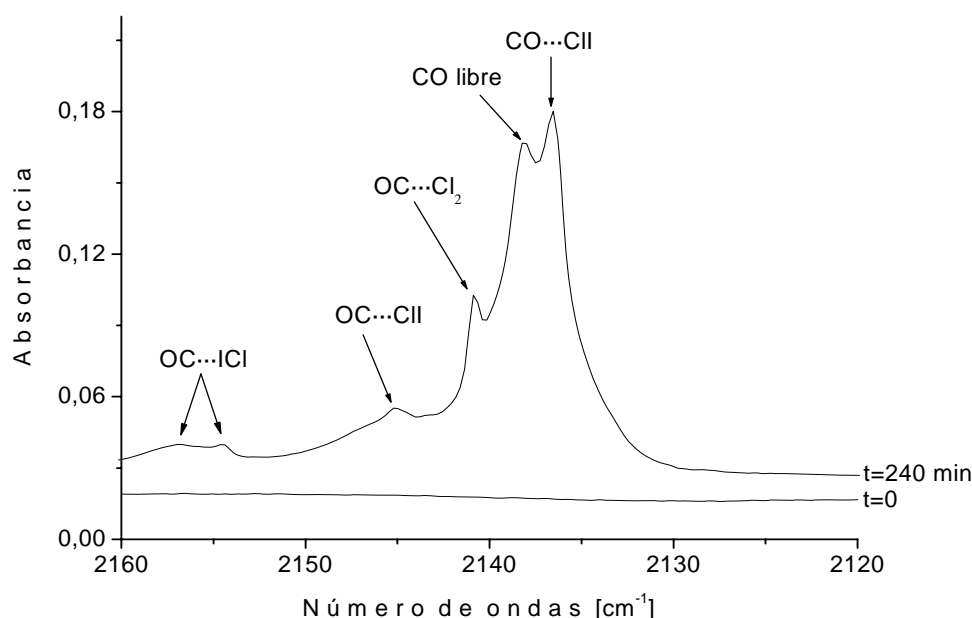


Figura 3.10. Espectros FTIR en la región de 2160 a 2120 cm^{-1} de una matriz que contiene ICl, OCS y Ar en una proporción $0,5:1:200$, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

En esta experiencia el ICl fue cuidadosamente purificado, sin embargo, se observaron productos con dos átomos de cloro en su estructura tales como el complejo $\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$ ¹⁴ y el OCCl_2 ¹⁸ en la matriz. Este hecho se puede explicar desde el punto de vista del proceso fotoevolutivo en la matriz, donde el ICl se disocia proporcionando átomos en Cl^\bullet y de este modo se forma también el radical ClCO^\bullet ¹⁹ el cual

posiblemente actúa también como mediador en esta reacción. Además se interpreta que el Cl^\bullet presenta cierto carácter de difusión en las condiciones de matriz utilizadas que posibilitan la existencia de especies con dos átomos de cloro.

Evidentemente, el ICl se disocia por irradiación produciendo átomos de I^\bullet y Cl^\bullet , la alta reactividad del cloro forma de manera casi inmediata el radical ClCO^\bullet al combinarse con el CO proveniente de la disociación del OCS, y nuevamente es este radical el que marca un punto de partida en la formación de los diferentes productos formados en la matriz. Se observó entonces que tanto el *syn*-ClC(O)SCl como el *syn*-ClC(O)SSCl se formaron en esta reacción, los cuales provienen de la reacción de dos moléculas de ICl ya que la muestra se purificó cuidadosamente para extraer las trazas de Cl_2 y I_2 y tal como se ha discutido ambos productos se forman a partir del radical ClCO^\bullet así como los demás productos que incorporan el fragmento ClC(O)-. Tanto el OCCl_2 como el SCl_2 también se observaron en la matriz. Este último, al igual que en la reacción con Cl_2 formado desde los primeros minutos de irradiación.

Por otro lado, también se observaron dos bandas diferentes las cuales guardaban entre sí un patrón de crecimiento similar (ver figura 3.11). Dichas bandas observadas alrededor de 1799/1797 y 751 cm^{-1} sugirieron la incorporación del fragmento ClC=O, identificándose la formación de cloro yodo fosgeno, IC(O)Cl, recientemente estudiado por Romano et al.²⁶ La tabla 3.3 lista las absorciones nuevas observadas después de 4 horas (240 minutos) de irradiación. Asimismo, la figura 3.11 ilustra los cambios ocurridos en la matriz en tres regiones diferentes del espectro.

Tabla 3.3. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de ICl, OCS y Ar

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
2156,8 } 2154,6 }	OC...ICl	ν (C=O)	2157,0 } ^a 2154,0 }
2145,0	OC...ClI	ν (C=O)	2145,6 } ^a 2144,2 }
2140,8	OC...Cl ₂	ν (C=O)	2140,7 ^a
2138,1	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
2136,6	CO...ClI	ν (C=O)	2136,5 ^a
2128,4	CO...ICl	ν (C=O)	2128,4 ^a
1876,9	ClCO•	ν (C=O)	1876,7 ^b
1815,2 } 1814,1 } 1810,3 }	OC ₂ Cl ₂	ν (C=O)	1815,58 } 1814,78 } 1814,26 } ^c 1813,56 } 1810,12 }
1799,1 } 1796,7 }	IC(O)Cl	ν (C=O)	1801,5 } 1799,2 } ^d 1796,7 }
1772,4	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν (C=O)	1795 ^e
840,3	OC ₂ Cl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl)	837,36 } 837,20 } 836,38 } ^c 836,22 } 835,37 } 835,23 }
812,3	<i>syn</i> -ClC(O)S ₂ Cl	ν_{as} (Cl-C-S)	812,4 ^f
802,8	<i>syn</i> -ClC(O)SSCl	ν_{as} (Cl-C-S)	795 ^e
751,3	IC(O)Cl	ν_{as} (I-C-Cl)	754,2 } 753,1 } ^d 751,4 } 750,1 }
517,2	S ₂ Cl ₂	ν_{as} (Cl-S-Cl)	517,5 ^g

^a Referencia 15, ^b Referencia 19, ^c Referencia 18, ^d Referencia 26, ^e Referencia 22 (IR en fase líquida), ^f Referencia 16, ^g Referencia 20.

A la luz de este trabajo no hubo evidencias de la formación de moléculas tales como ClC(O)SI, IC(O)SCl, ISCl OCl₂ o SI₂. El esquema 3.2 muestra los productos formados después de la fotólisis.

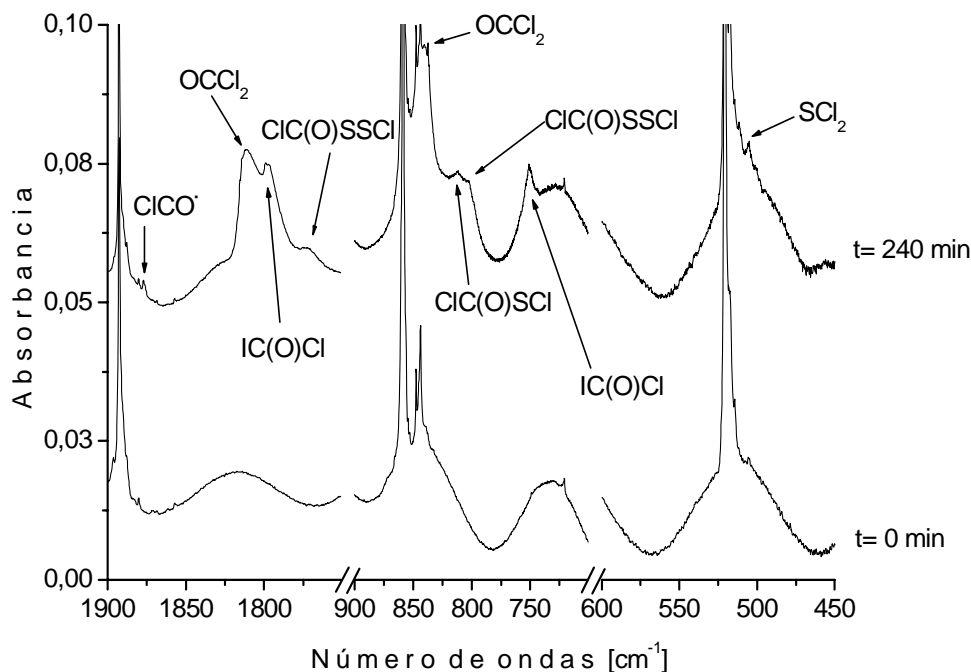
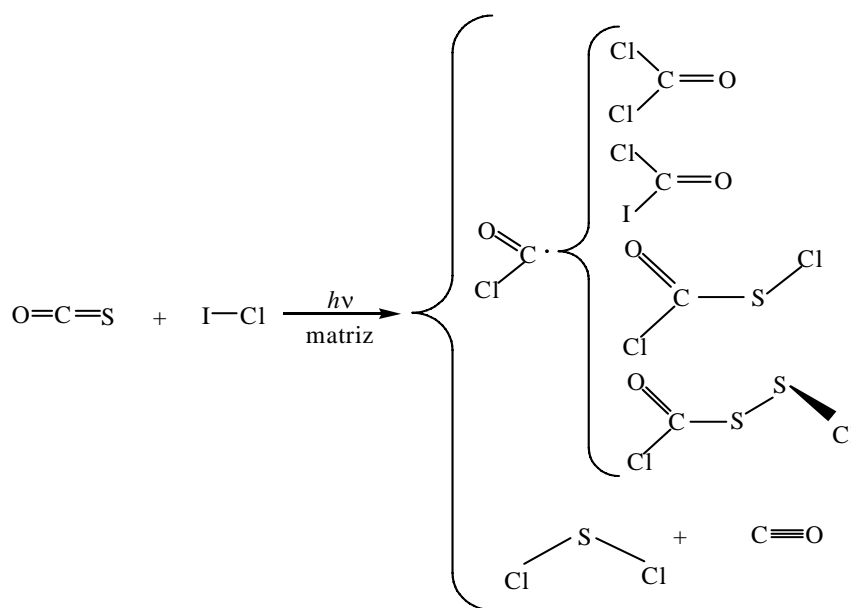


Figure 3.11. Espectros FTIR de una matriz que contiene ICl, OCS y Ar en la región de 1900 a 450 cm⁻¹ en una proporción 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación



Esquema 3.2. Productos formados por irradiación de una matriz que contiene una mezcla de ICl, OCS y Ar

Para determinar la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, así como el comportamiento de los productos durante la fotoevolución, se graficó la integral de las intensidades versus el tiempo de irradiación de las bandas que aparecieron después de la fotólisis como se muestra en la figura 3.12.

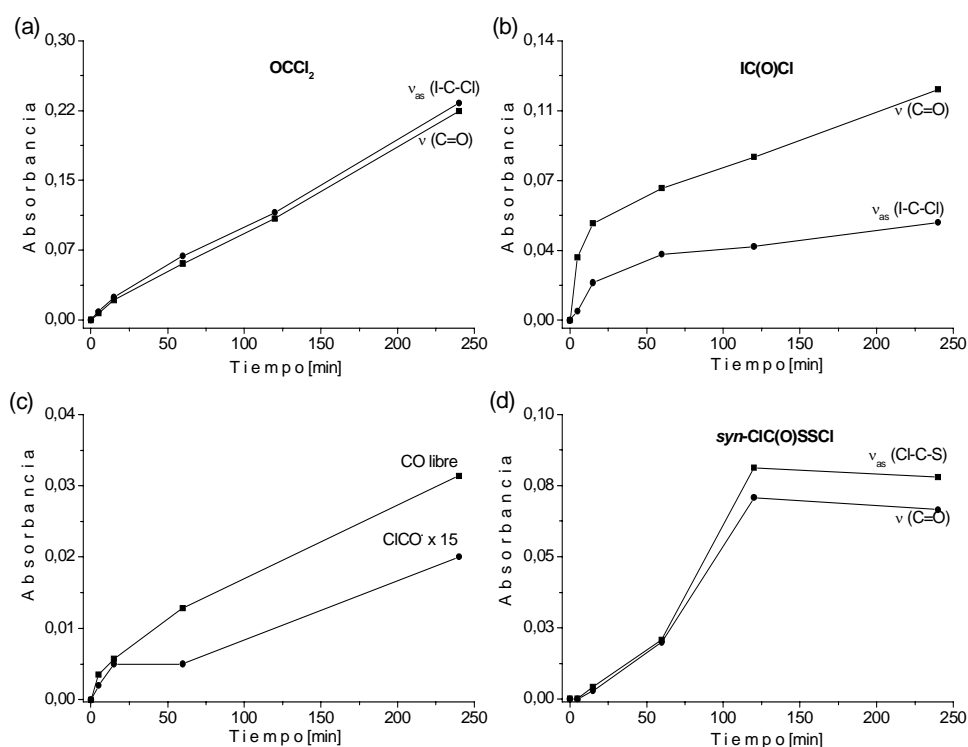


Figura 3.12. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) OCl_2 , (b) IC(O)Cl , (c) CO y ClCO^* y (d) ClC(O)SSCl en el espectro IR de una matriz cuya composición $\text{Cl}_2:\text{OCS}:\text{Ar} = 1:1:200$.

3.6.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz durante la fotorreacción del OCS y el ICl ya fueron estudiados teóricamente con profundidad, pero para descartar la formación de otros productos como por ejemplo el *syn* y *anti* yoduro de clorocarbonilsulfenilo, ClC(O)SI , *syn* y *anti* cloruro de yodocarbonilsulfenilo, IC(O)SCl , y *syn* y *anti* yoduro de

yodocarbonilsulfenilo, IC(O)SI, fue necesario calcular los espectros vibracionales de éstos.

3.6.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Cada estructura perteneciente a un mínimo de energía fue optimizada, obteniéndose de esta manera los parámetros geométricos optimizados y las frecuencias teóricas para cada uno de las conformaciones.

Tabla 3.4. Números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I para los conformeros *syn* de compuestos XC(O)SY (con X, Y = Cl ó I)

Modo de vibración	CIC(O)SI	IC(O)SCI	IC(O)SI
ν (C=O)	1853,7 (87)	1873,6 (100)	1869,8 (100)
ν_{as} (X-C-S)	798,2 (100)	713,1 (55)	702,4 (52)
ν_s (X-C-S)	570,0 (6)	544,3 (4)	530,9 (7)
δ_{oop}^a (C=O)	558,3 (1)	501,4 (<1)	500,8 (<1)
δ (X-C=O)	419,7 (4)	277,8 (1)	273,6 (<1)
ν (S-Y)	362,5 (2)	477,7 (21)	321,6 (10)
δ (X-C-S)	198,9 (<1)	170,7 (1)	121,2 (<1)
δ (C-S-Y)	109,5 (<1)	113,7 (<1)	84,5 (<1)
τ	74,7 (<1)	91,2 (<1)	64,8 (<1)

^a δ_{oop} deformación fuera del plano

Las tablas 3.4 y 3.5 detallan los números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I, para especies nuevas que podrían haberse formado en la reacción fotoquímica en matrices entre el ICl y OCS, indicándose entre paréntesis la intensidad relativa calculada para cada modo de vibración. Se tuvo en cuenta la posibilidad de que tanto la forma *syn* como la *anti* pueden haberse formado en la matriz, pero al comparar los valores obtenidos experimentalmente con los calculados no se encontró ninguna concordancia, descartándose entonces la formación de estos productos, al menos en cantidades suficientes para que fueran detectadas sus bandas en las experiencias.

Tabla 3.5. Números de ondas calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos Cl, C, O y S y LANL2DZ para el átomo de I para los conformeros *anti* de compuestos XC(O)SY (con X, Y = Cl ó I)

Modo de vibración	ClC(O)SI	IC(O)SCI	IC(O)SI
ν (C=O)	1793,7 (70)	1808,7 (100)	1800,3 (72)
ν_{as} (X-C-S)	866,7 (100)	789,6 (97)	778,3 (100)
δ_{oop}^a (C=O)	555,6 (1)	494,3 (<1)	490,9 (<1)
ν_s (X-C-S)	513,0 (4)	393,4 (3)	300,1 (2)
δ (X-C=O)	431,1 (2)	327,8 (<1)	323,5 (<1)
δ (X-C-S)	354,5 (2)	114,0 (<1)	194,2 (1)
ν (S-Y)	243,9 (<1)	528,9 (8)	448,5 (4)
δ (C-S-Y)	104,3 (<1)	231,6 (3)	71,8 (<1)
τ	66,8 (<1)	80,0 (<1)	59,4 (<1)

^a δ_{oop} deformación fuera del plano

3.7. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el bromuro de yodo, IBr**

La reacción fotoquímica en matriz de argón entre OCS, y IBr se realizó de manera similar a las reacciones explicadas con anterioridad en este capítulo. Primero se prepararon mezclas con diferentes proporciones de IBr, OCS y Ar, tales como 0,5:1:200 y 0,4:2:200 y luego cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos.

Una vez realizado el depósito sobre la matriz, se tomó el espectro infrarrojo verificando que nuevamente éste se reducía a las absorciones propias del OCS libre^{12,13} y perturbado por la presencia del IBr. Las vibraciones debidas al IBr quedan fuera del rango de medida. Luego, la matriz formada se irradió con luz UV-visible de amplio espectro y se realizó un seguimiento de los cambios que ocurrían en la matriz durante la irradiación, tomando espectros IR a diferentes tiempos.

Al igual que en las demás reacciones la irradiación produjo cambios contundentes en el espectro, apareciendo bandas nuevas características en diferentes zonas del espectro. Así también el primer cambio observado fue la formación de CO, el cual interactuó con las moléculas de IBr formando, como se muestra en la figura 3.13, los ya reportados complejos de van der Waals OC...IBr, OC...BrI y CO...IBr.¹⁵ Es importante destacar que durante el proceso fotolítico no se evidenció la presencia de complejos CO...Br₂, a diferencia con la reacción de OCS con ICl donde se identificó el complejo CO...Cl₂ como producto de la fotólisis.

Adicionalmente, se observó el crecimiento de diferentes bandas alrededor de 1800 cm⁻¹ lo cual advierte la formación de diversas especies que pudieran contener el grupo C=O. Al indagar en los números de ondas observados en dicha zona y en otras zonas del espectro, se identificaron diversos productos conocidos, tales como el *syn*-BrC(O)SBr,² observado por el crecimiento de las bandas alrededor de 1801/1799 y 758 cm⁻¹; el SBr₂³ identificado en la matriz por su banda característica alrededor de 419 cm⁻¹ y la molécula recientemente estudiada en matrices bromo yodo

fosgeno, IC(O)Br , identificada por el crecimiento de las bandas alrededor de 1805 y 656 cm^{-1} .²⁶ Sin embargo, el espectro de la matriz señaló la presencia de otra especie que no pudo relacionarse con ninguna especie conocida hasta el momento; dichas bandas, alrededor de 1790, 690 y 423 cm^{-1} , con un patrón de crecimiento similar, por comparación con los cálculos computacionales realizados, se relacionaron con la nueva especie *syn*-bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*- IC(O)SBr , incorporando por primera vez una molécula con el grupo IC(O)S- a la historia de la química experimental. La tabla 3.6 especifica todos los números de ondas nuevos que aparecieron después 4 horas (240 minutos) de irradiación y las figuras 3.14 y 3.15 detallan el espectro de la matriz antes y después de la fotólisis en dos regiones diferentes.

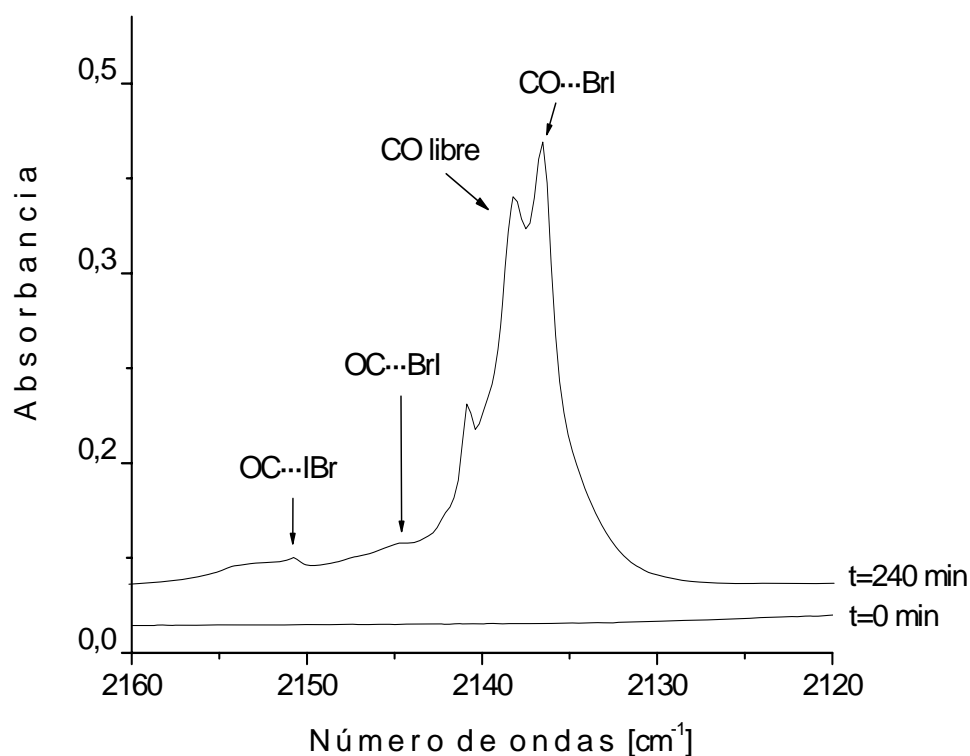


Figura 3.13. Espectros FTIR en la región desde 2160 a 2120 cm^{-1} de una matriz que contiene IBr , OCS y Ar en una proporción 0,5:1:200, antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

Una de las maneras más confiables para visualizar los cambios que se llevaron a cabo en el proceso fotolítico fue por medio del gráfico de intensidades en función del tiempo de irradiación de los productos

formados en la matriz. Así entonces, se realizó una medida de las áreas de cada banda en los diferentes tiempos de irradiación graficándose cada una en función del tiempo, lo cual, además de ayudar a visualizar la manera como los diferentes productos se comportan, mostró que las bandas asignadas a la nueva molécula *syn*-IC(O)SBr se relacionan entre sí por un comportamiento similar en el transcurso del tiempo. El gráfico de tendencia de crecimiento de los diferentes productos se muestra en la figura 3.16

Tabla 3.6. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a ~15 K. que contiene una mezcla de IBr, OCS y Ar

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente		
	Molécula	Modo vibracional			
2150,8	OC...IBr	ν (C=O)	2150,8 ^a		
2145,0	OC...BrI	ν (C=O)	2145,5 ^a		
2138,0	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a		
2136,4	CO...BrI	ν (C=O)	2136,5 ^a		
1805,0	IC(O)Br	ν (C=O)	1806 ^b		
1801,2 } 1799,4 }	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν (C=O)	1801,0 } 1799,4 } ^c		
1792,6 } 1789,9 } 1787,1 }				<i>syn</i> -IC(O)SBr	ν (C=O)
758,3	<i>syn</i> -BrC(O)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	758,2 ^b		
709,4 } 699,2 } 689,8 } 674,3 }	IC(O)Br	ν_{as} (I-C-S)	658 ^b		
656,8				<i>syn</i> -IC(O)SBr	ν (S-Br)
422,7					
419,2					

^a Referencia 15, ^b Referencia 26, ^c Referencia 2, ^d Referencia 3.

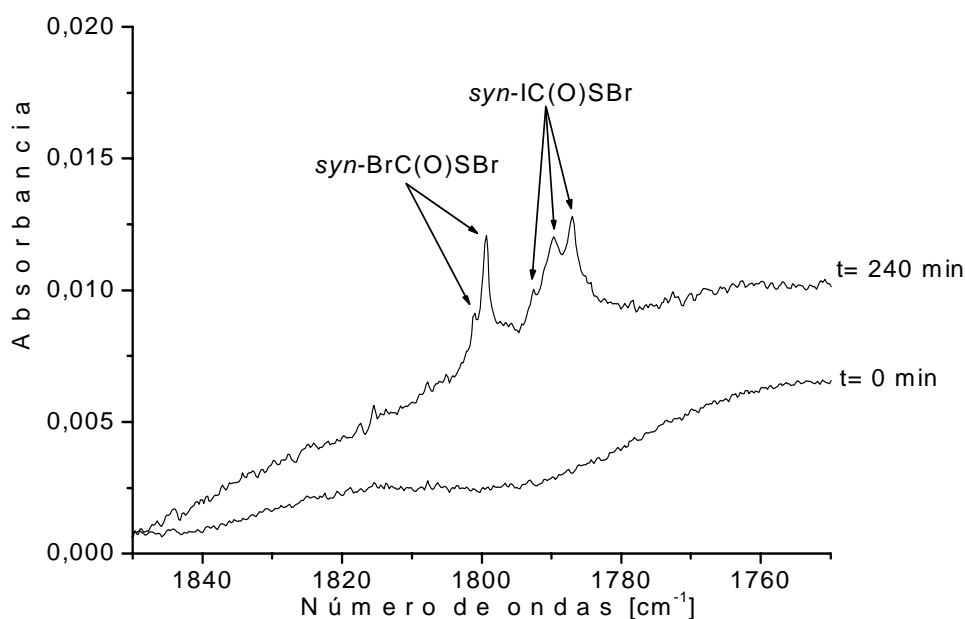


Figure 3.14. Espectros FTIR en la región 1850-1750 cm^{-1} de una matriz que contiene IBr, OCS y Ar en una proporción aproximada de 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

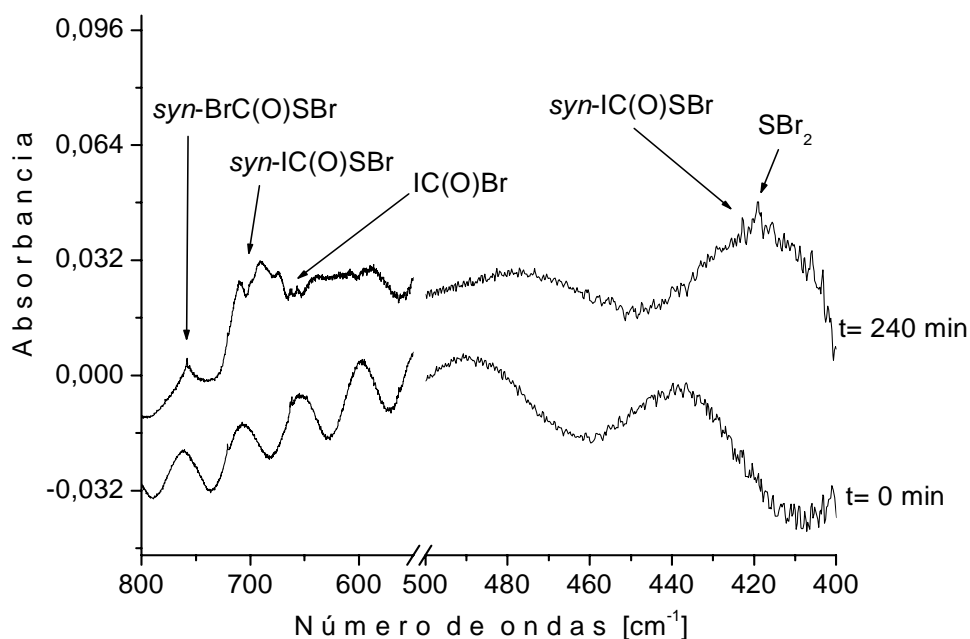


Figure 3.15. Espectros FTIR en la región 800-400 cm^{-1} de una matriz que contiene IBr, OCS y Ar en una proporción aproximada de 0,5:1:200 antes de la irradiación y después de 240 minutos de irradiación

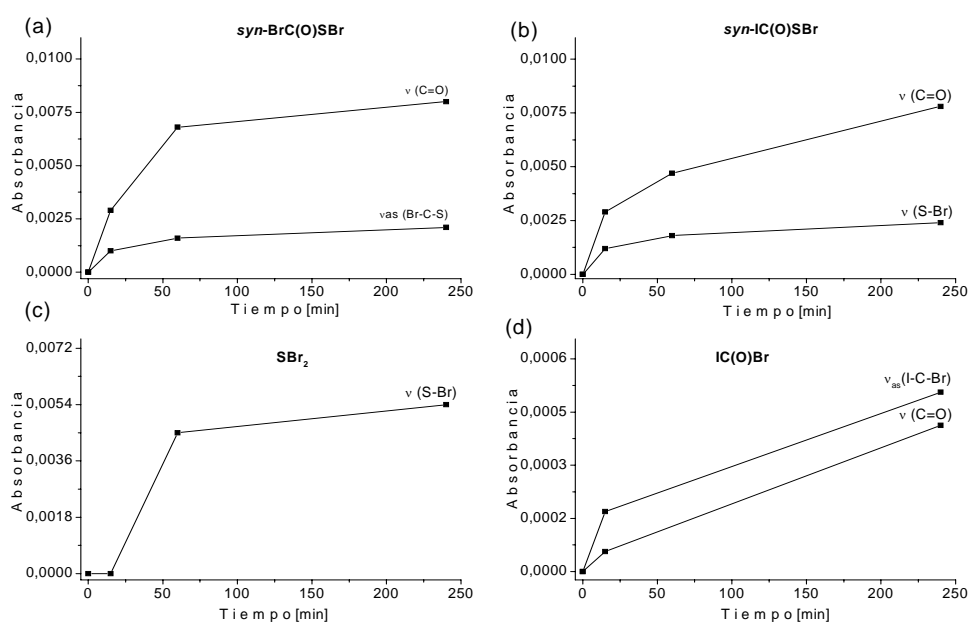


Figura 3.16. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) *syn*-BrC(O)SBr, (b) *syn*-IC(O)SBr, (c) SBr₂ y (d) IC(O)Br en el espectro IR de una matriz cuya composición IBr:OCS:Ar = 0,5:1:200

El SBr₂ comienza a ser observado sólo a partir de los 30 minutos de irradiación. Debido a su comportamiento y a las evidencias disponibles como en el caso de la reacción del OCS con Br₂, podría tratarse de un producto de degradación en este caso del *syn*-BrC(O)SBr. Los resultados obtenidos en este trabajo no permitieron identificar la formación del respectivo ISBr.

De igual manera, se graficó también la cinética de formación de los complejos de van der Waals. Como se ilustra en la figura 3.17 se presentan diversos comportamientos con el tiempo de irradiación; los complejos donde el IBr interactúa directamente con el carbono del CO ya sea, a través del yodo, $\text{OC}\cdots\text{IBr}$, o a través del bromo, $\text{OC}\cdots\text{BrI}$, presentaron un comportamiento irregular con la irradiación, mientras que en el complejo donde la interacción se presenta a través del oxígeno, $\text{CO}\cdots\text{BrI}$, la curva se asemeja a la tendencia del CO libre. En estos casos, no sería ilógico pensar que de algún modo los complejos que interactúan por el carbono son el primer paso para la formación de las

demás especies, entrando de esta manera a formar parte del mecanismo por medio del cual se forman los productos que contiene el grupo C=O. En el esquema 3.3, con base en los productos observados en la matriz y el análisis realizado, se muestra el mecanismo por medio del cual los productos se forman en la matriz durante la irradiación.

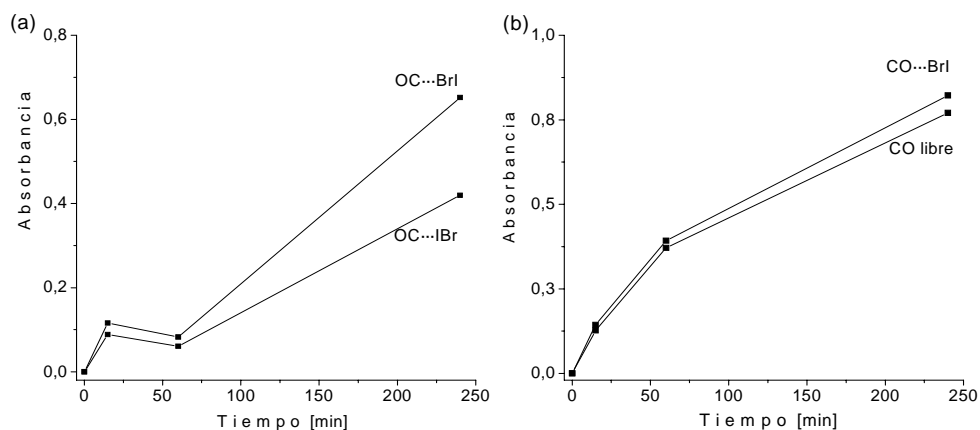
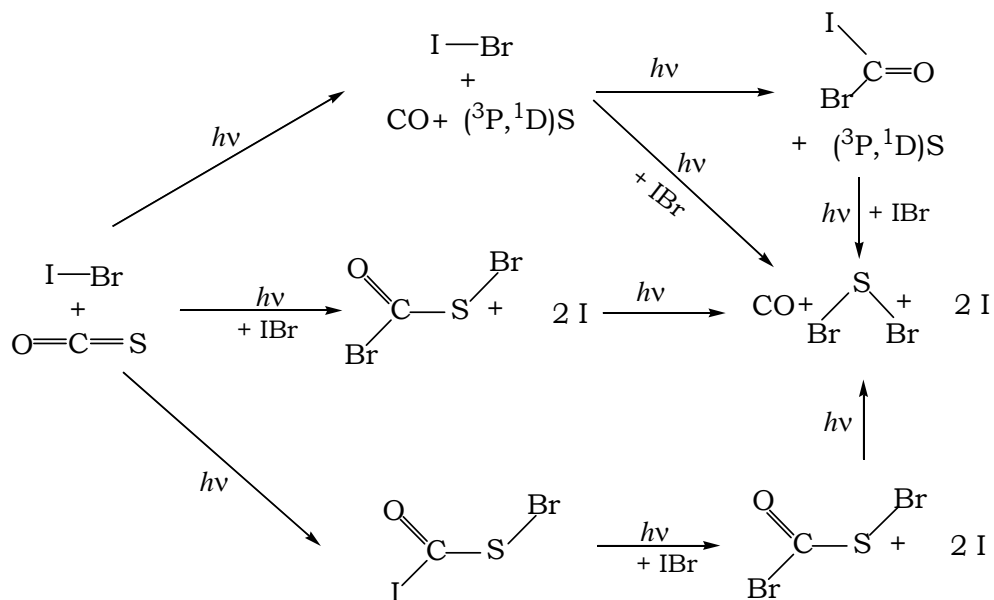


Figura 3.17. Intensidad de las absorciones versus el tiempo de irradiación de las bandas debidas a los complejos de van der Waals OC...BrI, OC...IBr y CO...BrI y el CO libre, en el espectro IR de una matriz cuya composición IBr:OCS:Ar = 0,5:1:200



Esquema 3.3. Posibles mecanismos de la reacción fotoquímica entre IBr y OCS en una matriz de Ar a ~15 K

3.7.1. Cálculos teóricos

Todos los productos formados en la matriz en la fotorreacción del OCS y el IBr ya fueron estudiados teóricamente en profundidad, con excepción del nuevo compuesto de la familia de los carbonilsulfenólicos, el *syn* bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*-IC(O)SBr. Por lo tanto, al tratarse de una especie desconocida este trabajo se centró en el cálculo de todas las especies que podrían haberse formado en la matriz, con el fin de descartar cada uno de las posibles especies postuladas.

3.7.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica del IBr y el OCS no es de descartar la formación de diversas especies desconocidas tales como BrC(O)SI, IC(O)SBr y IC(O)SI. Con el fin de identificar el producto formado en la matriz, se realizaron inicialmente barridos variando los ángulos de torsión X-C-S-Y, determinándose que en todos los casos se presentan dos mínimos de energía, la forma *syn* y la forma *anti*. Cada mínimo de cada molécula se optimizó y se determinó el espectro vibracional usando diferentes aproximaciones. Las tablas 3.7 y 3.8 presentan los números de ondas calculados para cada especie usando métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad, en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, S y O y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie.

Analizando cada uno los números de ondas obtenidos experimentalmente en la matriz con los calculados para cada molécula, se observa, a simple vista, varias posibilidades. En primer lugar para todas las especies *anti*-XC(O)SY que pudieron ser formadas en esta reacción, tales como *anti*-BrC(O)SI, *anti*-IC(O)SBr y *anti*-IC(O)SI los cálculos MP2 para el estiramiento carbonílico mostraron que el número de ondas experimental en todos los casos recaería en la región alrededor

de 1700 y 1750 cm^{-1} , descartando, de este modo, que los números de ondas encontrados en la matriz, correspondan a cualquiera de estas especies. Sin embargo, los cálculos para las especies *syn* debieron ser analizadas detenidamente.

Como se observa en la tabla 3.9 el método MP2 es una buena aproximación para predecir el número de ondas del estiramiento carbonílico de las especies del tipo XC(O)-. En la comparación realizada en dicha tabla, se observa de manera contundente, que los resultados arrojados por dicho método se aproximan considerablemente al valor experimental para el modo ν (C=O), por tanto, se tomó este hecho como punto de partida para el análisis de los resultados obtenidos en la matriz, descartándose, en primera instancia, la formación del compuesto *syn*-IC(O)SI. El análisis de los compuestos *syn*-IC(O)SBr y *syn*-BrC(O)SI debió ser más exhaustivo pues el número de ondas predicho por el método MP2 para el estiramiento carbonílico de cada uno de ellos se encuentra cerca del observado experimentalmente, por lo tanto, se tomó en cuenta el cálculo B3LYP y HF donde se observa una mayor concordancia con los resultados experimentalmente para la molécula *syn*-IC(O)SBr, en los modos vibracionales ν_{as} (I-C-S) y ν (S-Br).

Se propuso entonces la formación de la nueva molécula de la familia de los carbonilsulfenilos, el *syn* bromuro de yodocarbonilsulfenilo, *syn*-IC(O)SBr, como producto de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el IBr y el OCS. La tabla 3.10 muestra los parámetros geométricos calculados para este compuesto con diferentes aproximaciones en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y LANL2DZ para los átomos Br y I y la figura 3.18 representa la estructura optimizada del *syn*-IC(O)SBr.

Tabla 3.7. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones teóricas para los compuestos del tipo *syn*-XC(O)SY (con X, Y = Br ó I), empleando un conjunto de funciones bases 6-31+G*

Modo vibracional	<i>syn</i> -IC(O)SBr			<i>syn</i> -BrC(O)SI			<i>syn</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=O)	1836,6 (100)	1871,9 (100)	1785,6 (100)	1832,9 (81)	1865,9 (100)	1796,3 (80)	1828,5 (100)	1869,8 (100)	1775,9 (89)
ν_{as} (X-C-S)	744,2 (84)	706,8 (62)	770,4 (95)	791,0 (100)	745,9 (81,4)	803,7 (100)	741,6 (95)	702,4 (52)	775,2 (100)
ν_s (X-C-S)	522,8 (5)	537,0 (6)	554,7 (5)	530,6 (2)	543,1 (7)	557,5 (5)	517,1 (6)	530,9 (7)	551,1 (4)
δ_{oop}^{α} (C=O)	504,4 (1)	499,0 (<1)	518,3 (<1)	536,0 (5)	526,1 (<1)	542, 0 (<1)	506,8 (1)	500,8 (<1)	520,2 (<1)
ν (S-Y)	426,0 (7)	398,5 (14)	379,9 (6)	364,1 (2)	345,9 (10)	364,0 (3)	349,0 (2)	321,6 (10)	350,0 (4)
δ (X-C=O)	300,5 (<1)	276,6 (1)	299,7 (1)	352,4 (<1)	322,1 (<1)	338,7 (1)	299,5 (<1)	273,6 (<1)	303,1 (1)
δ (X-C-S)	141,4 (<1)	138,6 (<1)	145,3 (<1)	153,1 (<1)	148,3 (<1)	159,5 <1)	125,5 (<1)	121,2 (<1)	133,0 <1)
δ (C-S-Y)	112,4 (<1)	101,1 (<1)	108,2 (<1)	104,4 (<1)	98,2 (<1)	106,3 (<1)	95,5 (<1)	84,5 (<1)	97,6 (<1)
τ	65,1 (<1)	74,2 (<0,1)	72,7 (<1)	60,0 (<1)	71,5 (<1)	68,4 (<1)	56,2 (<1)	64,8 (<1)	65,1 (<1)

α δ_{oop} Deformación fuera del plano

Tabla 3.8. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para los conformeros de compuestos del tipo *anti*-XC(O)SY (con X, Y = Br ó I), empleando un conjunto de funciones bases 6-31+G*

Modo vibracional	<i>anti</i> -IC(O)SBr			<i>anti</i> -BrC(O)SI			<i>anti</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=O)	1798,9 (100)	1805,1 (94)	1725,8 (63)	1806,1(100)	1801,6 (72)	1750,2 (61)	1800,0 (100)	1800,3 (72)	1728,7 (56)
ν_{as} (X-C-S)	797,5 (77)	783,4 (100)	833,9 (100)	833,7 (97)	818,3 (100)	850,9 (100)	782,3 (97)	778,3 (100)	821,9 (100)
δ_{oop}^a (C=O)	495,5 (1)	493,1 (<1)	504,4 (<1)	530,4 (2)	523,8 (<1)	529,7 (<1)	494,5 (1)	490,9 (<1)	503,1 (<1)
ν_s (X-C-S)	302,5 (3)	353,2 (3)	340,2 (1)	322,1 (2)	460,7 (5)	483,0 (4)	302,3 (2)	300,1 (2)	305,5 (2)
ν (S-Y)	491,1 (3)	476,5 (4)	475,4 (3)	475,3 (3)	322,0 (2)	369,0 (<1)	463,0 (4)	448,5 (4)	471,9 (3)
δ (X-C=O)	325,4 (<1)	324,1(<1)	332,2 (1)	379,3 (<1)	368,9 (1)	323,5 (3)	323,7 (<1)	323,5 (<1)	334,3 (1)
δ (X-C-S)	216,5 (1)	212,5 (2)	216,7 (1)	217,9 (<1)	216,6 (<1)	220,4 (<1)	195,6 (<1)	194,2 (1)	202,5 (<1)
δ (C-S-Y)	88,5 (<1)	85,8 (<1)	89,1 (<1)	86,9 (<1)	81,7 (<1)	89,5 (<1)	75,3 (<1)	71,8 (<1)	77,8 (<1)
τ	49,6 (<1)	72,0 (<1)	68,2 (<1)	40,5 (<1)	67,1 (<1)	58,8 (<1)	36,3 (<1)	59,4 (<1)	57,7 (<1)

^a δ_{oop} Deformación fuera del plano

Tabla 3.9. Comparación del número de ondas experimental y calculado para el estiramiento C=O en diferentes moléculas por el método MP2 usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, S y O y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Especie	MP2	Matriz de Ar ^a	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] ^b
OBr ₂	1823,6	1816,6 } 1814,3 } ^c	- 9,3
BrC(O)Cl	1813,8	1805,9 } 1802,7 } 1796,2 } ^c	- 17,6
IC(O)Br	1812,1	1806 ^c	- 6,1
OCCL ₂	1810,3	1818,3 } 1817,1 } 1815,6 } 1814,2 } 1810,0 } ^c	+ 3,9
<i>syn</i> -BrC(O)SCl	1808,2	1802,9 ^d	- 5,3
<i>syn</i> -BrC(O)SBr	1804,3	1801,0 } 1799,4 } ^e	- 4,9
IC(O)Cl	1797,7	1801,5 } 1799,2 } 1796,7 } ^c	- 1,0
<i>syn</i> -ClC(O)SCl	1794,7	1813,1 } 1811,9 } 1806,9 } 1806,5 } 1798,6 } 1796,0 } 1794,8 } 1792,4 } ^f	+ 1,3
<i>syn</i> -ClC(O)SBr	1790,9	1800,0 } 1796,1 } 1794,2 } 1782,3 } ^d	+ 9,1
ClC(O)S [•]	1762,5	1774,8 ^g	+ 12,3

^a La absorción más intensa con la cual se realiza el cálculo de la diferencia entre el valor experimental y el teórico, se muestra en negrita.

^b Diferencia entre los números de ondas experimentales y teóricos ($\Delta\nu = \nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$) en cm⁻¹.

^c Referencia 26, ^d Referencia 1, ^e Referencia 2, ^f Referencia 16, ^g Referencia 17.

Tabla 3.10. Parámetros geométricos calculados con diferentes aproximaciones para el *syn*-IC(O)SBr con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y LANL2DZ para los átomos Br y I

Parámetros geométricos ^a	HF	B3LYP	MP2
r C=O	1,1592	1,1833	1,2025
r I-C	2,1842	2,2406	2,1941
r C-S	1,7718	1,7654	1,7544
r S-Br	2,1839	2,2337	2,2915
α I-C-S	109,0	104,9	107,4
α I-C-O	122,4	123,7	123,6
α O-C-S	128,6	131,4	129,1
α C-S-Br	102,1	103,3	102,4
τ I-C-S-Br	180,0	180,0	180,0

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α y τ , en grados.

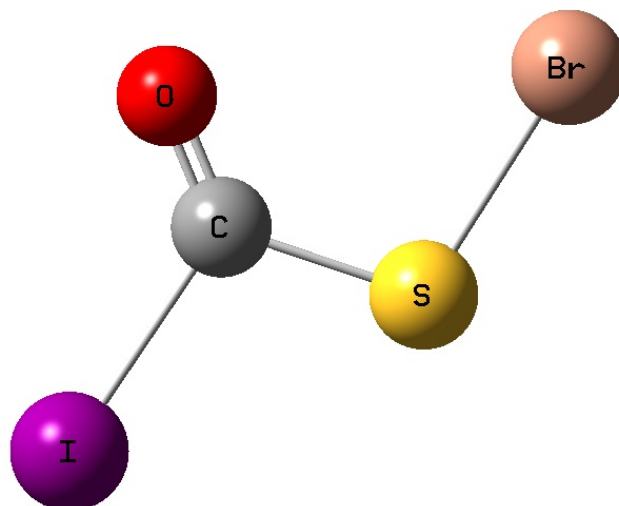


Figura 3.18. Estructura optimizada del *syn*-IC(O)SBr usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O y S y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I

REFERENCIAS

1. Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A.; Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
2. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. *J. Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2638-2639.
3. Feuerhahn, M.; Vahl, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 5-8.
4. Clark, R. J. H.; Foley, L. J.; Price, S. D. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 10675-10682.
5. Bahou, M.; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriever, A.; Chaquin, P. *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 105-118.
6. Khalil, M. A.; Rasmunssen, R. A. *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 1805-1813.
7. Crutzen, P. J. *Geophys. Res. Lett.* **1976**, *3*, 73-76.
8. Bedjanian, Y.; Poulet, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4639-4655.
9. Schriver-Mazzuoli, L.; Abdelaoui, O.; Lugez, C.; Schriver, A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 519-526.
10. Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F.; Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117-1119.
11. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
12. Verderame, F. D.; Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 43-48.
Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3326-3334.
13. Lang, V. I.; Winn, J. S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5270-5274.
14. Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P.; Bahou, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624-2631.
15. Romano, R. M.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298-5305.
16. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 514-519.
17. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
18. Mincu, I.; Allouche, A.; Cossu, M.; Aycard, J.-P.; Porcin, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 349-362.

-
-
19. Schnockel, H.; Eberlein, R. A.; Plitt, H. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4-7.
 20. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36*, 989-995.
 21. Abdelaoui, O; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriver, A. *J. Molec. Struc.* **1992**, 268-335.
 22. Böhme, H.; Brinkmann, M.; Steudel, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1244-1251.
 23. Barany, G.; Mott, A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1043-1051.
 24. Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250.
 25. (a) Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250. (b) Hawkins, M.; Andrews, L.; Downs, A. J.; Drury, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3076-3082.
 26. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J.; Tobón, Y. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.