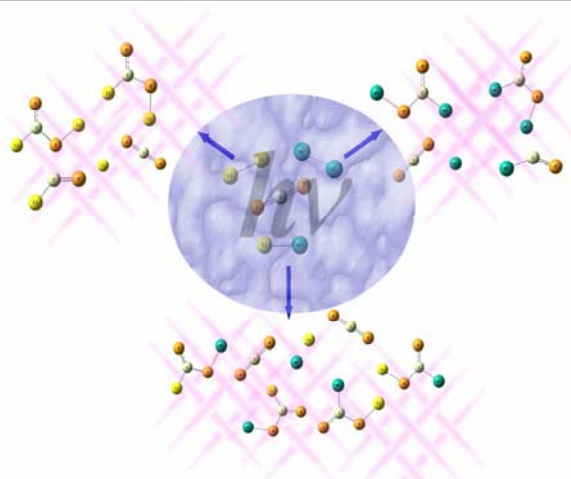


CAPÍTULO 4

Reacciones Fotoquímicas en Matriz de Argón entre el CS₂ y Cl₂, Br₂, BrCl, ICl ó IBr



4.1. Introducción

Las reacciones fotoquímicas realizadas en condiciones de matriz entre el sulfuro de carbonilo, OCS y moléculas halógenas e interhalógenas XY (con X, Y = Cl, Br y I) permitieron proponer vías para explicar los diferentes canales de fotoevolución cuando reaccionan fotoquímicamente en condiciones de matriz, debido a la alta capacidad que tiene una matriz rígida para mantener especies altamente inestables y reactivas por largos periodos de tiempo (ver capítulo 3). Dichas reacciones fueron la base para proponer el estudio de las reacciones fotoquímicas en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y moléculas halógenas e interhalógenas XY (con X, Y = Cl, Br y I) las cuales buscan la

formación de compuestos del tipo halogenuro de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY . De este modo, es posible realizar un paralelo de comparación entre las reacciones realizadas con ambas especies, OCS y CS_2 , determinando la eficiencia en la formación de cada producto, en especial de los respectivos halogenuros de halogenocarbonilsulfenilos, XC(O)SY , y halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilos, XC(S)SY , repectivamente. Además, las reacciones con OCS en su gran mayoría, siguen una o más de las vías descritas en la figura 3.1, confirmando de este modo la hipótesis que se planteó inicialmente. Sin embargo, la pregunta a responder en este caso es si el CS_2 , compuesto análogo al OCS , al reaccionar con moléculas halógenas e interhalógenas, emplea canales de fotoevolución similares a los encontrados en dichas reacciones.

El sulfuro de carbono, CS_2 , es un líquido volátil, incoloro y altamente inflamable. En el medio ambiente, pequeñas cantidades de CS_2 tienen su origen en volcanes y pantanos. Además se encuentra de manera natural en aguas litorales y oceánicas. Su importancia desde el punto de vista atmosférico radica principalmente en que su oxidación conlleva a la formación de sulfuro de carbonilo, OCS .¹

En este capítulo se describe el estudio de los mecanismos de reacción fotoquímica entre el sulfuro de carbono, CS_2 , y moléculas halógenas e interhalógenas como el cloro, Cl_2 , bromo, Br_2 , cloruro de bromo, BrCl , cloruro de yodo, ICl y bromuro de yodo, IBr , utilizando la técnica de la fotoquímica de matrices, posibilitando la determinación de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante el proceso fotoquímico. También se realizaron cálculos teóricos sobre las moléculas libres determinando las propiedades conformacionales de las diferentes especies aisladas, el espectro vibracional y los parámetros geométricos para cada una de ellas, prestando especial atención en las especies nuevas o poco estudiadas.

4.2. Preparación de la muestras

Las muestras comerciales de Cl₂, Br₂, ICl y IBr se purificaron realizando condensaciones repetidas trampa a trampa en vacío para remover las impurezas. El BrCl se preparó realizando una mezcla equimolar de Cl₂ y Br₂, produciendo una mezcla que contiene las tres especies en equilibrio.² El CS₂ (Aldrich) y el gas argón (BOC, grado investigación) se usaron sin ser purificados de manera previa. Las mezclas de los gases se prepararon usando métodos manométricos estándares de manera similar a la descripción experimental detallada en las reacciones con OCS y XY (ver capítulo 3, numeral 3.2). 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.

El espectro IR de la matriz se registró con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 256 scans, usando un instrumento FTIR Nicolet Magna-IR 560 equipado con detectores MCTB o DTGS (Para un rango de 4000-400 cm⁻¹ o de 600-250 cm⁻¹ respectivamente). Con el fin de determinar la cantidad de depósitos suficientes para formar una matriz en la cual fuera posible observar claramente los fotoproductos, se tomaron espectros IR a medida que se realizaban las deposiciones de la mezcla. Luego de la deposición final, se tomó el espectro de la matriz sin irradiar (tiempo cero). Seguidamente se comenzó la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) usando 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 causados por 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.

4.3. Cálculos teóricos

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 bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C, O y S y un conjunto de bases LANL2DZ³ el cual incluye un potencial core efectivo (ECP) para los átomos de Br y I, haciendo uso del programa Gaussian 98.

De manera similar al trabajo realizado en las reacciones con OCS, 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, considerándose todas las estructuras que corresponden a mínimos de energía. Luego 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. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron empleando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

4.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para todas las moléculas del tipo XC(S)SY que pueden formarse en estas experiencias 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 y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. Los mínimos encontrados se optimizaron y se calcularon los parámetros geométricos usando los mismos métodos. Para las demás especies nuevas o poco estudiadas formadas en los diferentes procesos fotoevolutivos, se calcularon los parámetros geométricos y las propiedades vibracionales y en los casos donde fue necesario se realizaron barridos de energía potencial en función de ángulos o

distancias para conocer los mínimos de energía, con la subsiguiente optimización de la geometría y el cálculo de las propiedades vibracionales. Las optimizaciones geométricas de todas las especies calculadas se realizaron utilizando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

Los compuestos halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY, presentan, al igual que los compuestos XC(O)SY, dos mínimos de energía correspondientes a las formas *syn* y *anti* con respecto al tiocarbonilo. Excepto para la molécula ClC(S)SI cuyo cálculo B3LYP predice como más estable a la forma *anti*, la forma *syn* constituye el mínimo global y la forma *anti* a un mínimo local, pero en comparación con los compuestos XC(O)SY, la diferencia de energía calculada entre las dos formas es más pequeña. La tabla 4.1 compara la diferencia de energía y la barrera de energía entre las conformaciones *syn* y *anti* de los compuestos XC(O)SY y XC(S)SY, calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Tabla 4.1. Comparación de la diferencia de energía y la barrera de energía entre las conformaciones *syn* y *anti* de los compuestos XC(O)SY y XC(S)SY, calculados con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C, O, S y Cl y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

Molécula	ΔE <i>anti-syn</i> (kcal mol⁻¹)	Barrera de energía (kcal mol⁻¹)
ClC(O)SCl	2,6	12,5
ClC(S)SCl	0,4	12,4
BrC(O)SBr	3,6	12,1
BrC(S)SBr	0,3	11,2
ClC(O)SBr	2,9	11,3
ClC(S)SBr	0,2	10,9

Molécula	ΔE anti-syn (kcal mol⁻¹)	Barrera de energía (kcal mol⁻¹)
BrC(O)SCl	3,8	13,8
BrC(S)SCl	1,4	13,7
ClC(O)SI	3,5	11,0
ClC(S)SI	-0,9	10,6
IC(O)SCl	4,3	13,7
IC(S)SCl	2,0	14,4
BrC(O)SI	4,9	11,9
BrC(S)SI	1,0	11,3
IC(O)SBr	4,8	12,8
IC(S)SBr	2,2	13,4
IC(O)SI	6,3	12,8
IC(S)SI	2,9	12,9

Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a mínimos de energía potencial en los 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.

4.4. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloro, Cl₂

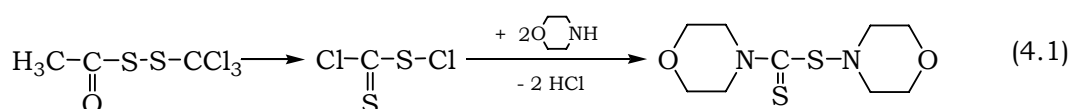
Para estudiar la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en condiciones de matriz entre CS₂ y Cl₂, se prepararon mezclas de Cl₂, CS₂ y Ar en diferentes proporciones, tales como 0,5:1:200 y 2:1:200. Cada mezcla se depositó sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos, realizando en cada

experiencia 20 pulsos en promedio para permitir que se forme una matriz lo suficientemente gruesa y tener mayores probabilidades de observar todas las especies formadas, aun aquellas con bajo rendimiento. La absorción IR correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ libre (1528,6 cm⁻¹)^{4,5} es muy intensa, por ello, al alcanzar el espesor deseado de la matriz, dicha banda satura el espectro. Una vez formada la matriz, se procedió a tomar el espectro IR del tiempo cero en el cual se observa la banda atribuida al CS₂ libre, una banda débil atribuida al complejo de van der Waals CS₂⋯Cl₂ (1526,6 cm⁻¹), otra a 654,5 cm⁻¹ la cual corresponde al estiramiento simétrico del CS₂ originalmente inactivo al infrarrojo y otras bandas a 536,2, 528,9 y 521,8 cm⁻¹ atribuidas al $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯³⁵Cl₂), $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯^{35/37}Cl₂) y $\nu(\text{Cl}_2)$ (CS₂⋯³⁷Cl₂) respectivamente. En estado libre, tanto el modo del estiramiento simétrico del CS₂ como el estiramiento Cl₂ son inactivos en infrarrojo, pero debido a la formación del complejo, es posible observar las bandas en el espectro atribuidas a dichos modos en ambas moléculas. Por otro lado dicho complejo causa el rompimiento de la degeneración en el modo δ (CS₂) observándose por tanto dos absorciones adicionales en el espectro a 399,9 y 399,7 cm⁻¹.⁶

La matriz así formada, fue sometida a una radiación con luz UV-visible de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) controlando los cambios sufridos en la matriz con la medida del espectro infrarrojo en diferentes tiempos de irradiación, generalmente 1, 5, 15, 30, 60 y 240 minutos. La matriz mostró cambios importantes desde el primer minuto de irradiación, observándose el decaimiento y crecimiento de absorciones en diferentes regiones del espectro. Las primeras bandas después de un minuto de irradiación se observaron alrededor de 1481, 1145 y 1088 cm⁻¹, una zona característica en general de la absorción del grupo C=S. La banda a 1481,5 cm⁻¹ presenta un corrimiento de -46,5 cm⁻¹ con respecto al estiramiento antisimétrico del CS₂ lo cual sugiere la formación de un complejo molecular que involucra la interacción del CS₂ con un átomo de Cl[•] formado como consecuencia del proceso fotoevolutivo en el cual se disocia la molécula de Cl₂. El complejo Cl[•]⋯SCS ya ha sido estudiado con anterioridad, pero no en condiciones de matriz sino por espectroscopía

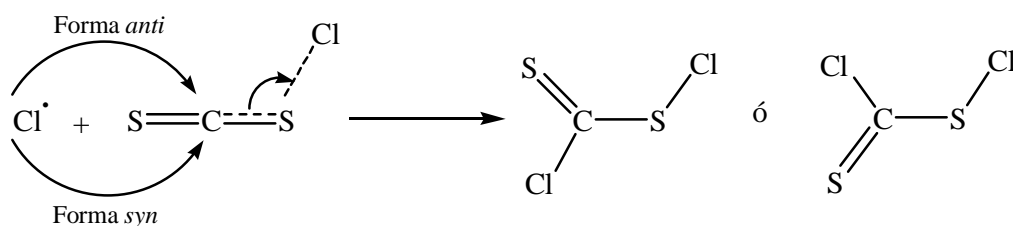
Raman de una solución 1M de CS₂ en CCl₄.^{7,8} Además, en estos trabajos se reportan cálculos teóricos donde se investiga las diferentes estructuras que puede tener el complejo, encontrándose que la más estable es aquella en la que el átomo de Cl• se encuentra interaccionando directamente con el átomo de S del CS₂ con una distancia aproximada de 2,55 Å y un ángulo de enlace alrededor de 107° (UB3LYP/cc-PVDZ).⁷ Las otras dos bandas en la región ν(C=S), 1145 y 1088 cm⁻¹, como se mostrará más adelante, se relacionan con la formación de las nuevas moléculas *syn* y *anti* cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(S)SCl y *anti*-ClC(S)SCl, respectivamente.

A medida que se continuaba con el proceso de fotólisis, se observaron dos grupos de bandas cuyos números de ondas en un principio no pudieron relacionarse con ninguna especie conocida. Uno de ellos con bandas centradas en 1145/1144/1143, 809, 540, 503, y 414/411 cm⁻¹ y el otro a 1088/1085, 889/885, 516/512, 449 y 446 cm⁻¹. Ambos grupos de bandas presentaron un comportamiento similar de crecimiento en diferentes regiones del espectro, lo cual dio la idea de compuestos que insertaban los fragmentos Cl-C=S y -S-Cl.^{9,10,11} Para sustentar la formación de nuevos productos, se realizaron cálculos teóricos usando diferentes métodos, los cuales resultaron bastante acertados en cuanto a la predicción de los números de ondas de los nuevos compuestos *syn* y *anti* cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, *syn*-ClC(S)SCl y *anti*-ClC(S)SCl respectivamente. (ver la tabla 4.2). Si bien el compuesto ClC(S)SCl se ha propuesto en un trabajo anterior como un producto intermediario de la reacción que se ilustra en la ecuación 4.1,¹² no se reportaron evidencias directas que permitieran la identificación concreta de dicho compuesto.



A diferencia de las reacciones realizadas con el análogo OCS, en las experiencias con CS₂, se observó la formación de ambos conformeros rotacionales *syn* y *anti*. No hay evidencia que sugiera que un conformero

se forma primero que el otro o que da lugar al otro como consecuencia de la irradiación, como si se evidenció en trabajos previos, cuando se irradió una matriz que contenía *syn*-ClC(O)SCl el cual produjo su isómero rotacional *anti*.¹³ El comportamiento observado en las reacciones con CS₂ se atribuye probablemente a la formación previa del complejo Cl[•]...SCS el cual sería el precursor de ambas conformaciones. Tal y como se ilustra en el esquema 4.1, uno de los átomos de cloro interactúa primero con uno de los azufres del sulfuro de carbono formando dicho complejo molecular. Esta interacción origina una alteración en la nube electrónica provocando un alargamiento del enlace C=S. El acercamiento del segundo átomo de cloro, esta vez hacia el carbono perturbado, provoca la evolución hacia las formas *syn* o *anti* del ClC(S)SCl, formando los enlaces S-Cl y Cl-C.



Esquema 4.1. Mecanismo posible para la formación de los conformeros *syn* y *anti* del ClC(S)SCl en una matriz de argón a 15 K

Por otro lado se observaron también gran cantidad de bandas nuevas en el espectro atribuidas a especies conocidas. Entre ellas, se observó un grupo de bandas centradas en 1130/1124, 812, 785/784/778, y 498/493 cm⁻¹, las cuales fueron reconocidas como los modos ν_1 , ($\nu_2 + \nu_5$), ν_4 y ν_2 de la conocida molécula tiosulfuro, SCl₂.⁹ Otro grupo de absorciones se relacionó con la formación de tetracloruro de carbono, CCl₄, 789/787/786 y 767/765/764/762 cm⁻¹, identificadas como los modos ν_3 y ($\nu_1 + \nu_4$) respectivamente.¹⁴ Además de estos productos, también se identificaron otras especies igualmente conocidas tales como el cloruro de azufre, SCl₂,¹⁰ el carbeno :CCl₂,¹⁵ y los radicales, ClCS[•]¹¹ y •CCl₃¹⁶ los cuales se reconocieron por las transiciones vibracionales a 513-521, 746,5, 1189,1, y 898,1 cm⁻¹, respectivamente.

Después de 15 minutos de irradiación, comenzó a discernirse una banda a $914,6\text{ cm}^{-1}$, la cual mostró una tendencia de crecimiento diferente, pero muy significativa para la discusión del mecanismo, ya que comenzó a crecer al tiempo en el cual se observó que los productos *syn* y *anti* ClC(S)SCl comenzaban a decrecer. Este comportamiento, no puede ser otro que el de una especie producida por la descomposición fotoquímica de ambos conformeros. Aunque los diferentes cálculos realizados no fueron muy contundentes para la asignación ya que se observó gran diferencia entre ellos, los cálculos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (B3LYP y BPW91) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* dan una buena concordancia para proponer que la banda observada se debe a la formación del radical ClC(S)S•.

La tabla 4.2 detalla todos las absorciones nuevas que aparecieron después de la irradiación, así como también los datos reportados en la literatura en condiciones similares para moléculas conocidas que se formaron en la fotorreacción, como es el caso del complejo Cl•...SCS,⁷ los radicales ClCS•¹¹ y •CCl₃,¹⁶ y el SCl₂,⁹ el SCl₂,¹⁰ el CCl₄,¹⁴ y el :CCl₂.¹⁵ La excepción se presenta en la asignación de la banda alrededor de 1481 cm^{-1} al complejo Cl•...SCS, el cual se basó en el número de onda reportado en solución 1M de CCl₄ y en los cálculos computacionales realizados.⁷ Además en las figuras 4.1 y 4.2 se muestran dos regiones diferentes del espectro de la matriz después de 15 y 240 minutos de irradiación, en comparación con el tiempo cero.

Tabla 4.2. 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 Cl₂, CS₂ y Ar

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1481,5	Cl•...SCS	ν _{as} (S=C=S)	1468 ^a
1189,1	ClCS•	ν (C=S)	1189,3 ^b

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1145,5 } 1145,0 } 1144,3 } 1143,4 }	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v (C=S)	
1129,7 } 1123,9 }	SCCl ₂	v (C=S) (v ₁)	1130,0 } 1123,8 } ^c
1088,5 } 1084,7 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v (C=S)	
914,6	ClC(S)S [•]	v (C=S)	
898,1	•CCl ₃	v _{as} (CCl ₃) (v ₃)	898,4 ^d
889,4 } 884,9 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	
812,0	SCCl ₂	(v ₂ + v ₅)	810,0 ^c
808,8	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	
788,6 } 787,4 } 786,4 }	CCl ₄	v _{as} (C-Cl) (v ₃)	789,1 } 787,9 } 786,7 } 785,8 } 784,6 } ^e
785,4	SCCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (v ₄)	785,0 ^c
783,7	SCCl ₂	v _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (v ₄)	782,6 ^c
778,2	SCCl ₂	v _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁷ Cl) (v ₄)	776,8 ^c
767,0 } 764,8 } 763,9 } 761,6 }	CCl ₄	(v ₁ + v ₄)	767,4 } 765,9 } 764,5 } 762,1 } 761,1 } 759,5 } 758,0 } ^e
746,5	:CCl ₂	v _{as} (Cl-C-Cl)	745,7 ^f
540,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v (S-Cl)	
520,6	SCl ₂	v _s (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	520,2 ^g
517,1	SCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	517,5 ^g
516,2 } 511,9 }	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	v (S-Cl)	
514,7	SCl ₂	v _s (³⁵ Cl-S- ³⁷ Cl)	515,2 ^g
513,3	SCl ₂	v _{as} (³⁵ Cl-S- ³⁷ Cl)	512,8 ^g

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
503,4	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν_s (Cl-C-S)	
498,1	SCCl ₂	ν_s (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν_2)	499,5 ^c
493,2	SCCl ₂	ν_s (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν_2)	495,25 ^c
449,3	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν_s (Cl-C-S)	
445,6	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	δ_{oop} (C=S) ^h	
414,3 411,5	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	δ_{oop} (C=S) ^h	

^a Referencia 7 (Espectro Raman de una solución de CCl₄), ^b Referencia 11, ^c Referencia 9, ^d Referencia 16, ^e Referencia 14, ^f Referencia 15, ^g Referencia 10.

^h δ_{oop} deformación fuera del plano.

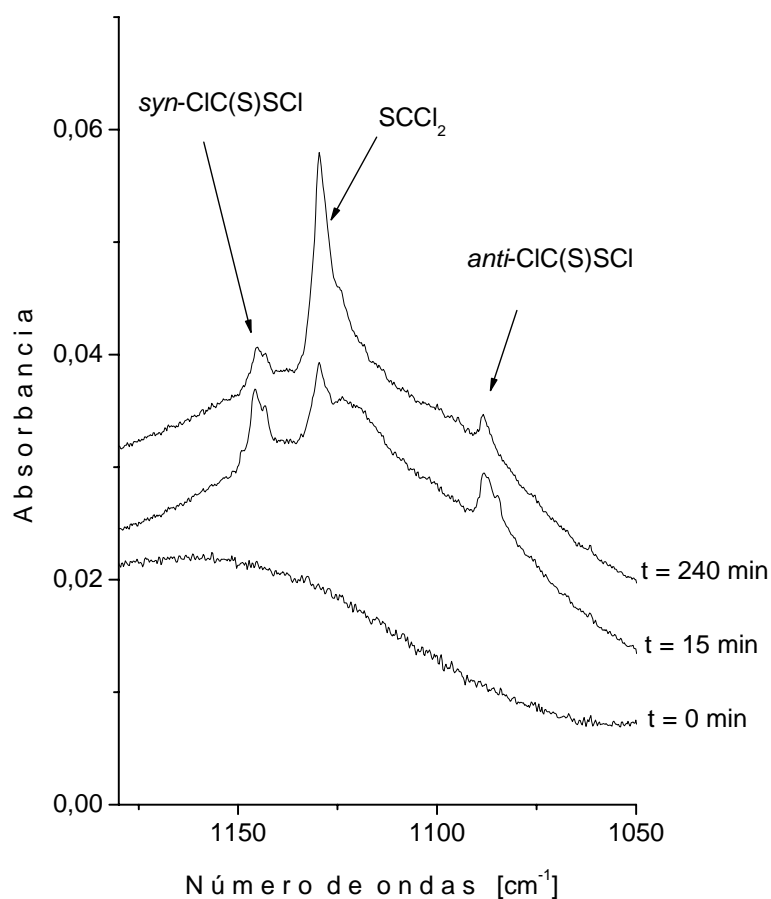


Figure 4.1. Espectros FTIR en la región de 1180 a 1050 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl₂, CS₂ y Ar en una proporción 0,5:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

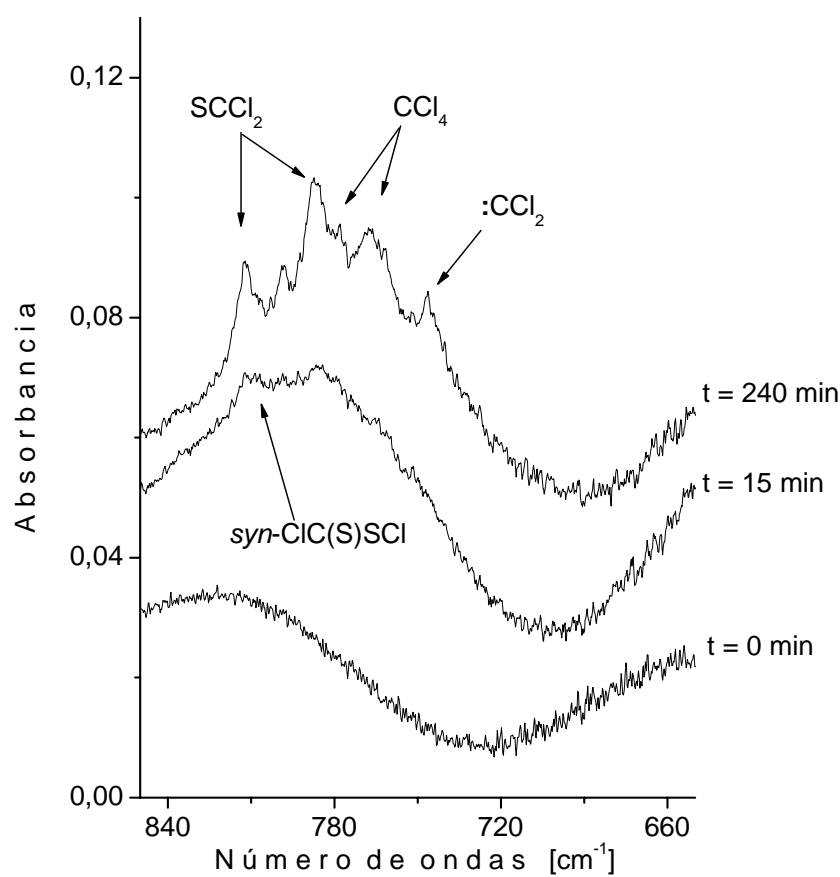


Figure 4.2. Espectros FTIR en la región de 850 a 650 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , CS_2 y Ar en una proporción 0.5:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

A diferencia de lo ocurrido en las reacciones con OCS, donde se observó que las reacciones se iniciaban con la disociación previa en CO y S en su estado excitado ^1D , el CS_2 no es la especie a la que se debe la iniciación de la reacción, pues en nuestros experimentos no se observó la fotodisociación de éste en CS y S, o la ionización para dar el radical catión CS_2^+ tal y como fue reportado en trabajos anteriores^{17,18} la cual ocurre únicamente bajo la acción de radiación UV en vacío (147 nm con aproximadamente 10^{15} fotones/segundo). En nuestros experimentos no hubo ningún indicio de alguna absorción alrededor de 1280 cm^{-1} , la cual pudiera ser atribuida a la molécula CS.¹⁹ Por tanto, aunque muchas de las especies formadas en esta reacción pudieron haber sido formadas a

partir de la ruptura de uno o ambos enlaces C=S del CS₂, tales como ClCS[•], SCCl₂, :CCl₂, •CCl₃, y CCl₄, como se mencionó anteriormente, no hay razones suficientes para creer que sólo la fotodisociación del CS₂ juega un papel importante en los canales fotoevolutivos observados, siendo el Cl₂ o los átomos de Cl[•] los iniciadores responsables del proceso, los cuales actúan coordinando o fotosensibilizando el CS₂ debilitando los enlaces C=S.

Es muy probable, que especies tales como ClCS[•] y SCCl₂ evolucionen en primer lugar a partir de los complejos Cl₂⋯SCS y Cl[•]⋯SCS, formando de manera simultánea átomos de Cl[•] y S. Por otra parte, también es probable, que los compuestos clorocarbonados se formen de manera similar a partir de complejos tales como ClCS[•]⋯Cl[•] o Cl[•]⋯SCCl₂ a pesar de que no hubo evidencias claras de la formación de estas especies intermediarias en la matriz. Aunque es bien sabido que tanto los átomos de Cl[•] como los de S son relativamente inmóviles en la matriz a la temperatura de 15 K,²⁰ la aplicación de energía extra suministrada por la radiación puede provocar de algún modo la movilización de dichos átomos, pudiéndose por tanto, observar productos que involucran más átomos de los esperados, como es el caso del CCl₄, y el •CCl₃.

Con el fin de ayudar a la determinación de la secuencia de los cambios sufridos en la matriz, se graficaron las intensidades de algunas de las bandas versus el tiempo de irradiación como se ilustra en la figura 4.3. La tendencia de crecimiento y decaimiento de los diferentes productos en este experimento mostró detalles interesantes que sirvieron como fundamentos importantes para proponer los diferentes mecanismos fotoevolutivos. De este modo se observó que tanto las formas *syn* como *anti* del ClC(S)SCl se formaron rápida y simultáneamente desde los primeros minutos de irradiación, pero después de 15 minutos del proceso, las bandas mostraron un decaimiento progresivo con el tiempo, mientras que las bandas asignadas al radical ClC(S)S[•] comienza a aumentar a dicho tiempo (15 minutos). Además, como se mencionó

anteriormente, es improbable que se forme el radical ClCS[•] directamente a partir del CS₂, siendo más racional pensar en un producto de fotoevolución del radical ClC(S)S[•], el cual a su vez proviene de la fotoevolución de las conformaciones *syn* y *anti* del ClC(S)SCl, al contrario de lo hallado con las especies XC(O)SY donde el compuesto al ser irradiado evoluciona hacia el respectivo XSY y CO.^{13,21}

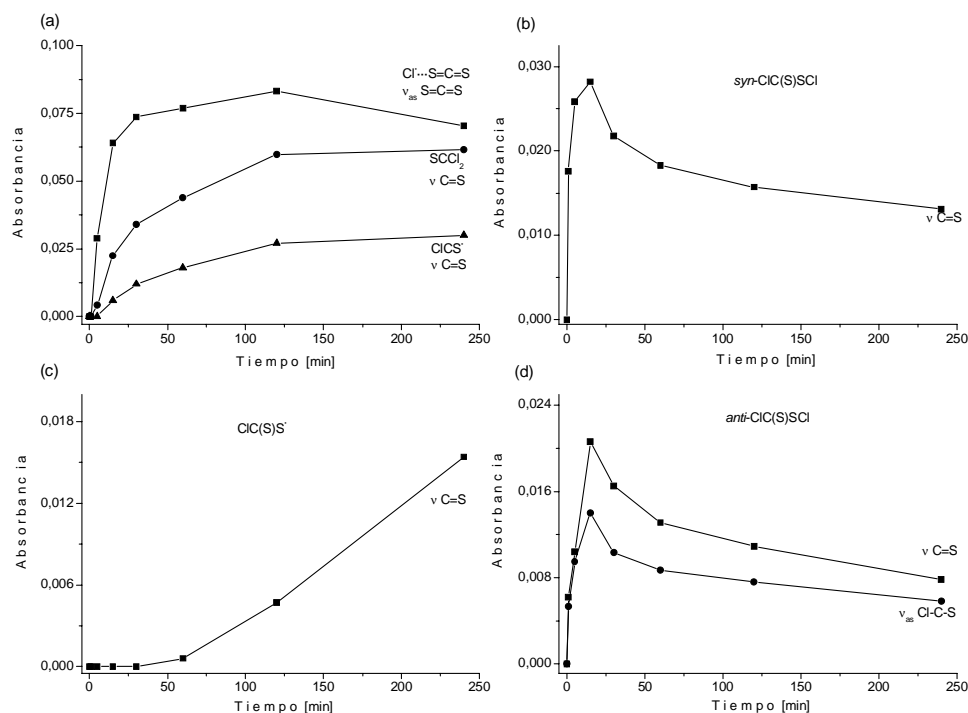
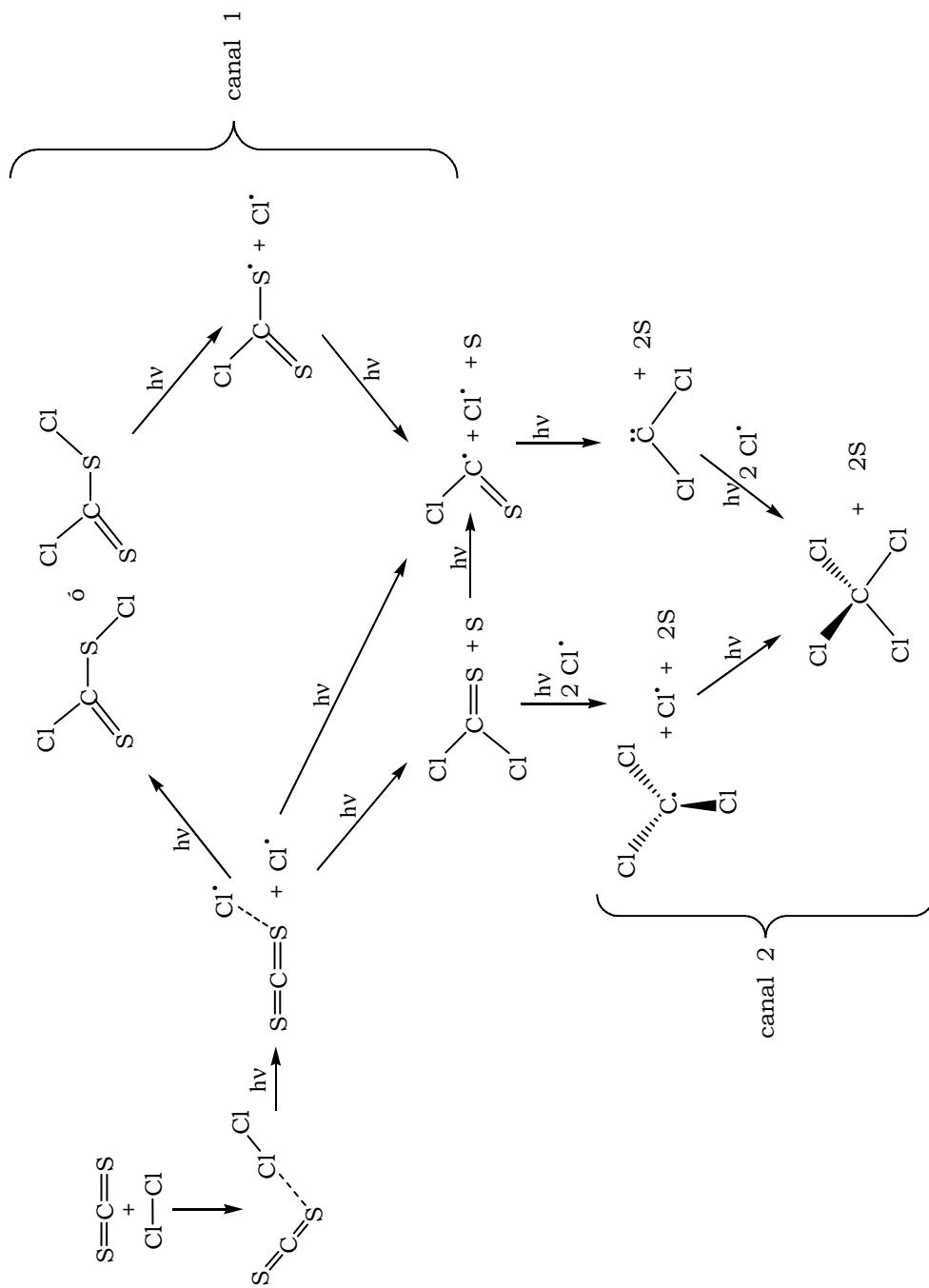


Figura 4.3. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) Cl[•]...SCS, SCl₂, y ClCS[•], (b) *syn*-ClC(S)SCl, (c) ClC(S)S[•] y (d) *anti*-ClC(S)SCl en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl₂:CS₂:Ar = 0,5:1:200

Por otra parte se observó que la producción relativa de SCl₂ y *syn*- y *anti*-ClC(S)SCl se vio favorecida cuando la concentración de Cl₂ en la matriz fue menor, mientras que los experimentos donde la concentración relativa del Cl₂ era mayor que la de CS₂ se favoreció la formación de CCl₄. Como se muestra en el esquema 4.2, se puede plantear que en presencia de un exceso relativo de CS₂ con respecto al Cl₂ se favorece la reacción descrita en la vía 1, mientras que un exceso relativo de Cl₂ favorece la reacción descrita en la vía 2.

Esquema 4.2. Mecanismos posibles en la reacción fotoquímica que ocurre en una matriz de argón a 15 K entre Cl_2 y CS_2



4.4.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre el Cl₂ y CS₂ se caracterizaron tres especies desconocidas, el *syn*-ClC(S)SCl, el *anti*-ClC(S)SCl y el radical ClC(S)S[•]. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya han sido caracterizadas experimentalmente y estudiadas teóricamente en profundidad. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas especies usando los métodos *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

4.4.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica que se llevó a cabo en una matriz de argón entre el CS₂ y el Cl₂ se esperaba la formación de la especie desconocida cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)SCl. En dicha reacción, se identificaron dos grupos de bandas que no pudieron ser relacionadas con ningún compuesto conocido, por tanto, surgió la necesidad de investigar si dichas bandas podrían corresponder a las conformaciones *syn* y *anti* del ClC(S)SCl. Además de ello, se identificó una banda pequeña, cuyo crecimiento no acompañó ninguna otra absorción, lo cual obligó a pensar en alguna otra especie a la que pudiera ser asignada. El hecho de que se tratara de una banda poco intensa pero definida y que según el análisis de tendencia de crecimiento con el tiempo provenía de un producto de fotoevolución de las especies ClC(S)SCl, llevó a concluir que podría tratarse de una especie intermediaria tal como el radical ClC(S)S[•].

Para investigar la especie ClC(S)SCl, se realizó una curva de energía potencial variando el ángulo de torsión Cl-C-S-Cl, utilizando el método B3LYP determinándose que al igual que en los compuestos XC(O)SY, se presentan dos mínimos de energía, la forma *syn* y la forma *anti*. Cada mínimo se optimizó y se determinó el espectro vibracional

usando los métodos ab initio (HF y MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP).

Luego, los números de ondas calculados para cada conformero se compararon con los observados experimentalmente. La tabla 4.3 muestra el espectro vibracional de cada uno de los conformeros del ClC(S)SCl y entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie. Los números de ondas calculados, así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente. Teniendo en cuenta el buen acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos, se propuso la formación de la nueva especie ClC(S)SCl presente en sus dos conformaciones *syn* y *anti*, como producto de la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el Cl₂ y el CS₂.

En la tabla 4.4 se presentan los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 y la figura 4.4 muestra las estructuras optimizadas de estas especies usando el método B3LYP.

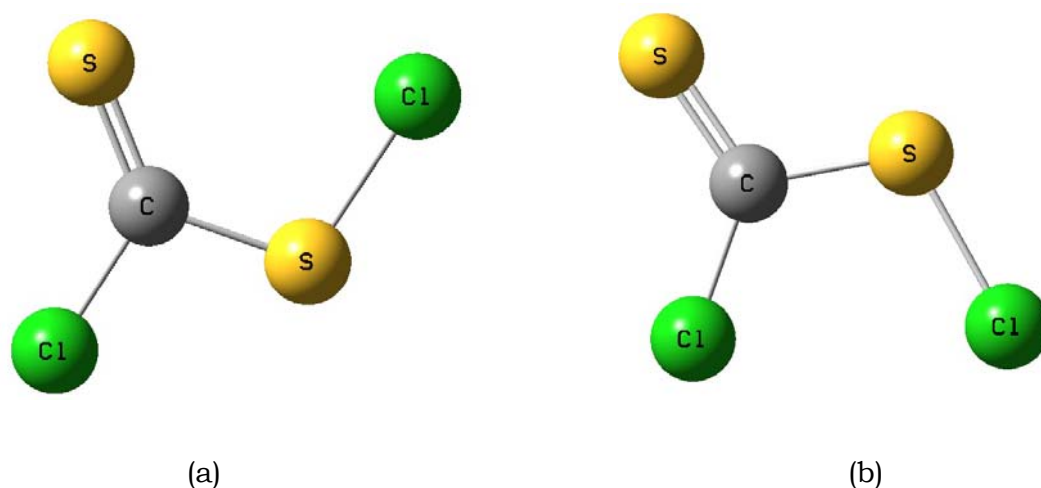


Figura 4.4. Estructuras optimizadas del *syn*-ClC(S)SCl (a) y del *anti*-ClC(S)SCl (b) usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G*

Tabla 4.3. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de clorotiocarbonil sulfenilo, C1C(S)S1. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	<i>syn</i> -C1C(S)S1			<i>anti</i> -C1C(S)S1			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	
1145,5							
1145,0	1117,4 (100)	1145,1 (100)	1188,9 (100)	1078,0 (100)	1079,3 (100)	1148,8 (100)	ν (C=S)
1144,3							
1143,4							
808,8 (48)	801,5 (37)	723,1 (46)	802,5 (67)	873,0 (42)	869,5 (74)	900,5 (93)	ν _{as} (Cl-C-S)
540,0 (25)	547,0 (11)	520,4 (20)	561,0 (18)	528,0 (11)	458,9 (19)	524,7 (25)	ν (S- ³⁵ Cl)
	542,1	515,9	555,5	523,3	454,5	519,8	ν (S- ³⁷ Cl)
503,4 (7)	497,8 (5)	500,5 (2)	521,3 (4)	472,3 (6)	477,0 (8)	495,1 (14)	ν _s (Cl-C-S)
414,3 (5)	455,0 (<1)	458,9 (1)	435,9 (2)	458,5 (<0.1)	458,8 (23)	432,2 (1)	δ _{oop} (C=S) ^b
411,5							
	320,7 (<1)	315,5 (1)	334,0 (1)	311,3 (1)	313,5 (2)	326,8 (1)	δ (Cl-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.4. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de clorotiocarbonil sulfenilo, ClC(S)SCl, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G*

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -ClC(S)SCl			<i>anti</i> -ClC(S)SCl		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5943	1,6101	1,6099	1,6062	1,6306	1,6224
r (C-Cl)	1,7444	1,7865	1,7578	1,7151	1,7404	1,7273
r (C-S)	1,7563	1,7616	1,7573	1,7567	1,7440	1,7494
r (S-Cl)	2,0112	2,0559	2,0253	2,0256	2,0925	2,0465
α (Cl-C-S)	106,1	103,6	105,2	119,4	120,0	119,1
α (Cl-C=S)	123,6	124,7	124,7	124,0	125,7	125,1
α (S=C-S)	130,2	131,6	130,1	116,6	114,2	115,8
α (C-S-Cl)	104,2	104,2	102,9	107,4	109,0	107,6
τ (Cl-C-S-Cl)	180,0	180,1	180,1	0,0	0,1	-0,1

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

De igual manera se llevaron a cabo cálculos computacionales para el radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•], con el fin de encontrar su geometría optimizada y sus números de ondas. Sin embargo, los cálculos ab initio, especialmente el método MP2, no mostraron una buena correlación con los resultados obtenidos experimentalmente, mientras que los cálculos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad (B3LYP y BPW91) se aproximan de una manera bastante cercana a los resultados obtenidos experimentalmente y ambos métodos concuerdan con que la absorción más intensa recae en la región cercana a 900 cm⁻¹. Las tablas 4.5 y 4.6 listan los resultados descritos anteriormente y la figura 4.5 muestra la estructura optimizada.

Tabla 4.5. Números de ondas experimentales y calculados para la radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•] (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^a				Modo vibracional
	HF	B3LYP	BPW91	MP2	
	1199,0 (100)	956,9 (2)	997,3 (12)	1635,2 (100)	ν _{as} (S-C=S)
914,6	956,1 (10)	917,2 (100)	879,3 (100)	1009,0 (3)	ν (C-Cl)
	500,5 (<1)	499,0 (13)	484,6 (15)	529,6 (<1)	ν _s [Cl-C(S)-S]
	503,0 (<1)	463,8 (<1)	457,2 (1)	527,7 (<1)	δ _{oop} (C=S) ^b
	277,6 (<1)	274,6 (<1)	266,4 (1)	298,6 (<1)	δ (Cl-C=S)
	261,8 (<1)	253,2 (<1)	237,9 (<1)	270,2 (<1)	δ (S-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.6. Parámetros geométricos para la radical clorotiocarbonilsulfenilo, ClC(S)S[•] calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G*

Parámetros geométricos ^a	Cálculos teóricos			
	HF	B3LYP	BPW91	MP2
r(C=S)	1,6508	1,6667	1,6741	1,6572
r(C-Cl)	1,7153	1,7511	1,7598	1,7328
r(C-S)	1,6506	1,6667	1,6732	1,6573
α (Cl-C-S)	123,3	121,6	121,2	122,0
α (Cl-C=S)	123,3	121,6	121,0	122,0
α (S=C-S)	113,4	116,8	117,8	116,0

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

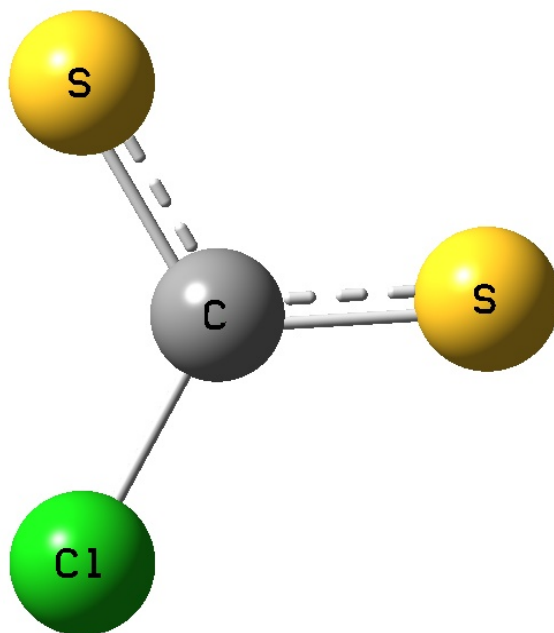


Figura 4.5. Estructura optimizada del radical ClC(S)S[•] usando el método B3LYP con un conjunto de bases 6-31+G*

4.5. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromo, Br₂

Estudios similares a los realizados con cloro se realizaron usando Br₂, CS₂ y argón generalmente en la proporción 2:1:200 torr. El espectro IR de la matriz inmediatamente después de la deposición mostró sólo las absorciones correspondientes al CS₂ libre^{4,5} y perturbado por la presencia del Br₂, el cual forma el complejo de van der Waals con el CS₂ recientemente estudiado, observado por la formación de una banda a 1524,5 cm⁻¹. Además de ello se observa la activación del estiramiento simétrico del CS₂ a 656,2 cm⁻¹, la activación del estiramiento del bromo a 310 cm⁻¹ y la pérdida de la degeneración de las deformaciones del CS₂ observado por las bandas a 395,9 y 393,7 cm⁻¹.⁶

La exposición de la matriz a la radiación produjo cambios notables en el diferentes regiones del espectro. En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran los cambios observados en las regiones 1230 a 900 y 850 a 400 cm⁻¹ y en la figura 4.8 se ilustra la región dominada por el ν_{as} (CS₂) donde se observó la aparición de una nueva banda conforme se desarrollaba la irradiación, que como se explicará más adelante se asignó a un nuevo complejo formado por un átomo de bromo y el sulfuro de carbono. La tabla 4.7 lista los número de ondas nuevos que aparecen después de la fotólisis.

Tabla 4.7. 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 Br₂, CS₂ y Ar

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1499,4	Br [•] ... S=C=S	ν_{as} (³² S=C= ³² S)	
1493,7	Br [•] ... S=C=S	ν_{as} (³⁴ S=C= ³² S)	

Matriz de Ar	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1190,6	BrCS*	ν (C=S)	
1140,4 } 1138,9 }	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
1108,8 } 1107,6 }	SCBr ₂	ν (C=S) (ν_1)	1109,0 ^a
1086,8 } 1084,1 }	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
823,2	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
767,0	•CBr ₃	ν_{as} (CBr ₃) (ν_3)	773 ^b
713,4	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
691,3 } 686,8 }	SCBr ₂	ν_{as} (Br-C-Br) (ν_4)	688,5 ^a
674,7	CBr ₄	ν_{as} (C-Br) (ν_3)	675 ^b
663,1	SCBr ₂	ν_{as} (Br- ¹³ C-Br) (ν_4)	664,2 ^a
466,1	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_s (Br-C-S)	
436,2 } 434,7 }	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	
416,8 } 415,9 }	<i>anti</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	

^a Referencia 9, ^b Referencia 15.

Al igual que los experimentos con cloro, la reacción se inicia, probablemente, con la fotodisociación del Br₂ para dar átomos de Br•. Las dos nuevas bandas observadas que se desarrollan desde el primer minuto de irradiación a 1499,4 y 1493,7 cm⁻¹, con corrimientos de -28,7 y -30,8 cm⁻¹ respectivamente con respecto al CS₂ libre sugieren, en analogía con los experimentos de Cl₂/CS₂, la formación del complejo Br•...SCS, el cual no se ha reportado con anterioridad. En este trabajo se realizaron cálculos computacionales para determinar los parámetros geométricos y el espectro vibracional para tal complejo, los cuales

resultaron estar en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente. Como se muestra en la tabla 4.8 los corrimientos predichos por los cálculos computacionales para cada especie isotópica concuerdan de manera excepcional con los corrimientos observados experimentalmente. El estudio teórico completo para esta especie se amplía en la sección de cálculos teóricos, numeral 4.9.

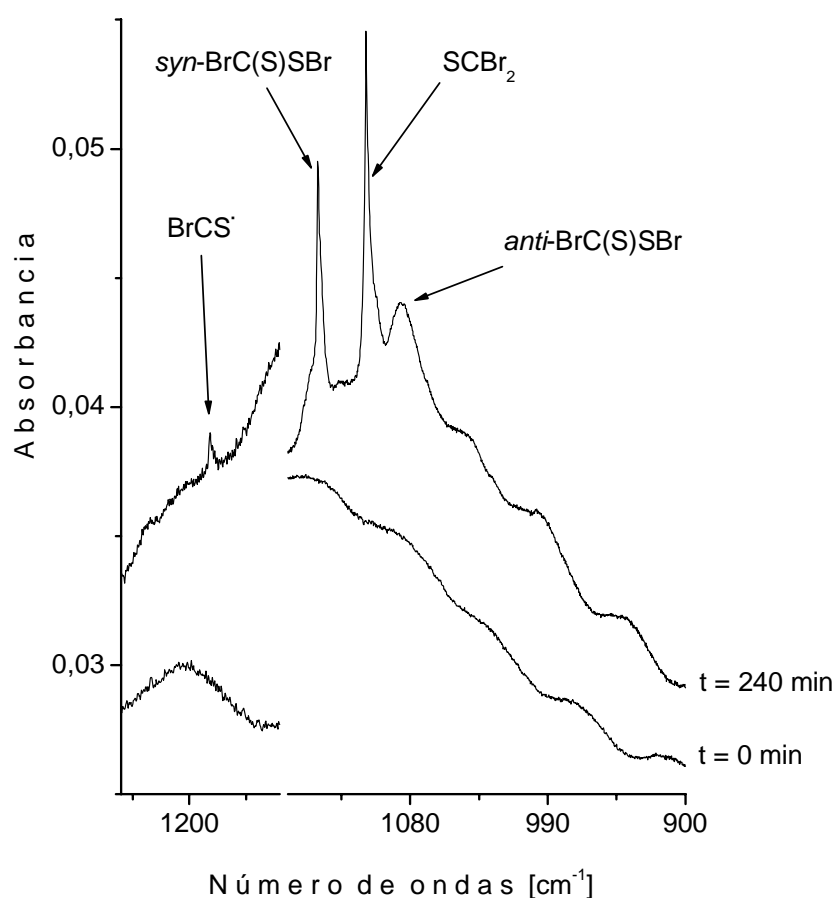


Figure 4.6. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br_2 , CS_2 y Ar ($Br_2:CS_2:Ar = 2:1:200$) en la región de 1230 a 900 cm^{-1} inmediatamente después de la deposición (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

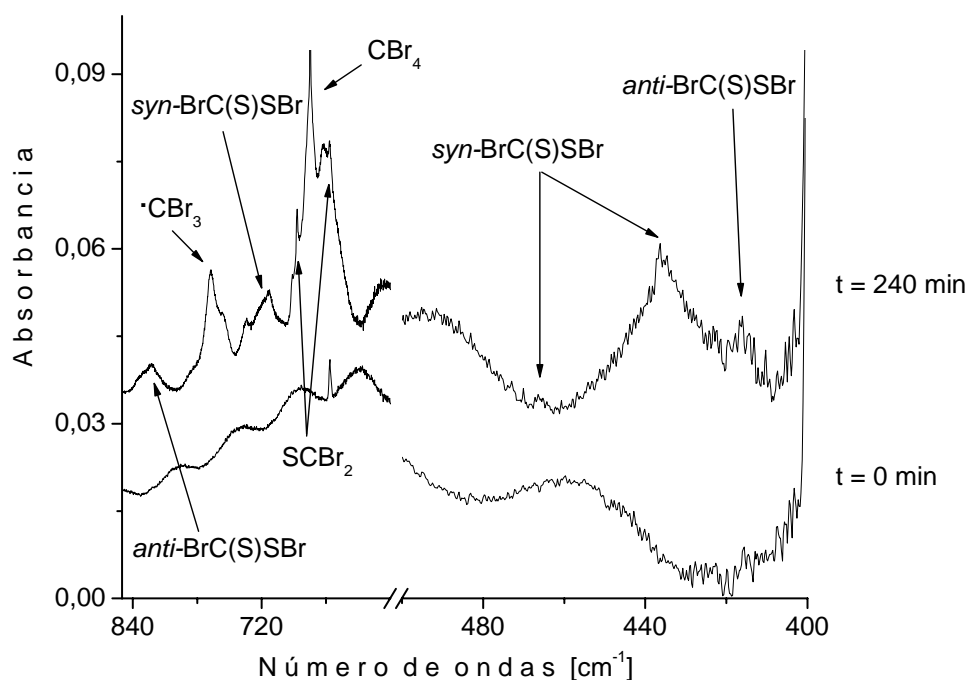


Figura 4.7. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br_2 , CS_2 y Ar ($\text{Br}_2:\text{CS}_2:\text{Ar} = 2:1:200$) en la región de 850 a 400 cm^{-1} inmediatamente después de la deposición (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

Table 4.8. Números de ondas experimentales y calculados y corrimientos (en cm^{-1}) para el $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{C}=\text{S}$ del complejo $\text{Br}^\bullet \cdots \text{S}=\text{C}=\text{S}$

Especies	B3LYP ^a		Matriz de Ar	
	$\nu_{\text{as}} (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\Delta\nu (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\nu_{\text{as}} (\text{S}=\text{C}=\text{S})$	$\Delta\nu (\text{S}=\text{C}=\text{S})$
$\text{Br}^\bullet \cdots \text{S}=\text{C}=\text{S}$	1521,0	-28,2	1499,4	-28,7
$\text{Br}^\bullet \cdots {}^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1517,7	-27,9	1493,7	-30,8
$\text{Br}^\bullet \cdots \text{S}=\text{C}={}^{34}\text{S}$	1516,7	-28,9		
$\text{Br}^\bullet \cdots {}^{34}\text{S}=\text{C}={}^{34}\text{S}$	1513,7	-28,3		

^a Se realizó en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

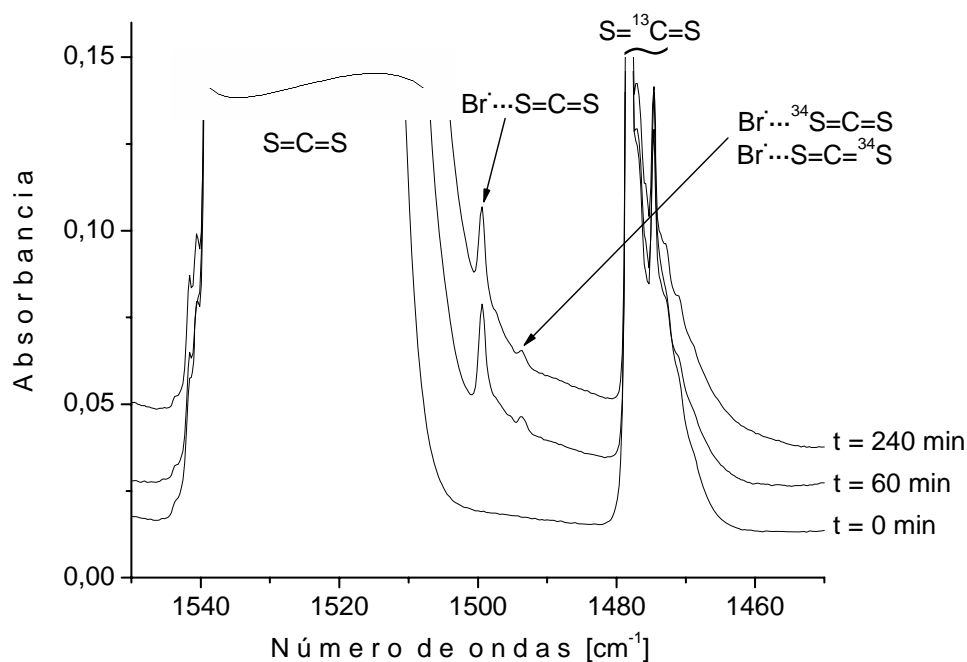


Figura 4.8. Espectros FTIR de una matriz que contiene Br₂ y CS₂ (Br₂:CS₂:Ar = 2:1:200) en la región de 1550 a 1450 cm⁻¹ inmediatamente después de la deposición (inferior), después de 60 minutos de irradiación (medio) y pasados 240 minutos de irradiación (superior)

En la figura 4.8 se ilustran las bandas atribuidas a esta nueva especie. La banda más intensa corresponde obviamente al isotópomo más abundante Br[•]...³²S=C=³²S, mientras que la banda más débil corresponde a los isotópomos Br[•]...³²S=C=³⁴S y Br[•]...³⁴S=C=³²S cuyos números de ondas tienen valores muy cercanos, observándose por tanto una sola banda como producto de la suma de estas dos especies. La banda atribuida a la especie Br[•]...³⁴S=C=³⁴S no se observa ya que es demasiado débil quedando en el orden del ruido.

Los cambios sufridos en la matriz fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación. El espectro IR mostró diferentes grupos de absorciones ajenas a cualquier especie reportada previamente en la literatura. Un grupo de estas bandas se observaron alrededor de 1140/1139, 713, 466 y 436/435 cm⁻¹. Las bandas alrededor de 1140 son

indudablemente atribuidas a el estiramiento C=S, mientras que la banda a 713 cm^{-1} da la idea de por lo menos un enlace Br-C. Pero las bandas observadas alrededor de 436 y 435 cm^{-1} revelaron la identidad de la molécula que presenta dichas absorciones en infrarrojo, ya que es evidente el desplazamiento isotópico típico del $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ observado en el modo ν (S-Br).^{21,22} De todas maneras, para confirmar la formación de esta nueva especie, BrC(S)SBr, y determinar cual es la conformación (*syn* o *anti*) se realizaron cálculos computacionales utilizando diferentes métodos teóricos, cuyos resultados mostraron que dichas absorciones corresponden probablemente a la conformación *syn* del BrC(S)SBr. Un segundo conjunto de bandas centradas alrededor de $1087/1084$, 823 y $417/416\text{ cm}^{-1}$ se formaron de manera simultánea a las anteriormente descritas para el *syn*-BrC(S)SBr. Este segundo grupo de bandas se asignó al conformero rotacional *anti*-BrC(S)SBr las cuales son también absorciones atribuidas a los estiramiento C=S, Br-C y S-Br. En dicho grupo de bandas también se hace evidente el desplazamiento isotópico típico del $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ el cual presenta un $\Delta\nu$ cercano a 1 cm^{-1} . Los cálculos computacionales apoyaron también dicha asignación, mostrando que el enlace C=S es más largo mientras que el enlace Br-C más corto para la especie *anti*, y de allí que el número de ondas del ν C=S disminuya desde 1140 cm^{-1} (en la forma *syn*) a 1086 cm^{-1} (en la forma *anti*) y el número de ondas del modo ν_{as} (Br-C-S) aumente desde 713 cm^{-1} (en la forma *syn*) a 823 cm^{-1} (en la forma *anti*). Estos resultados se detallan en las tablas 4.10 y 4.11.

Al igual que en las reacciones con cloro, ambos conformeros se observaron en la matriz de manera simultánea y a la luz de las experiencias realizadas no es posible determinar con certeza que especie se forma primero. Dicho comportamiento se atribuye a la formación de los complejos $\text{Br}_2\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$ y $\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$ los cuales siguen el mecanismo propuesto en el esquema 4.3 siendo el Br_2 la especie que provoca la fotosensibilización del CS_2 .

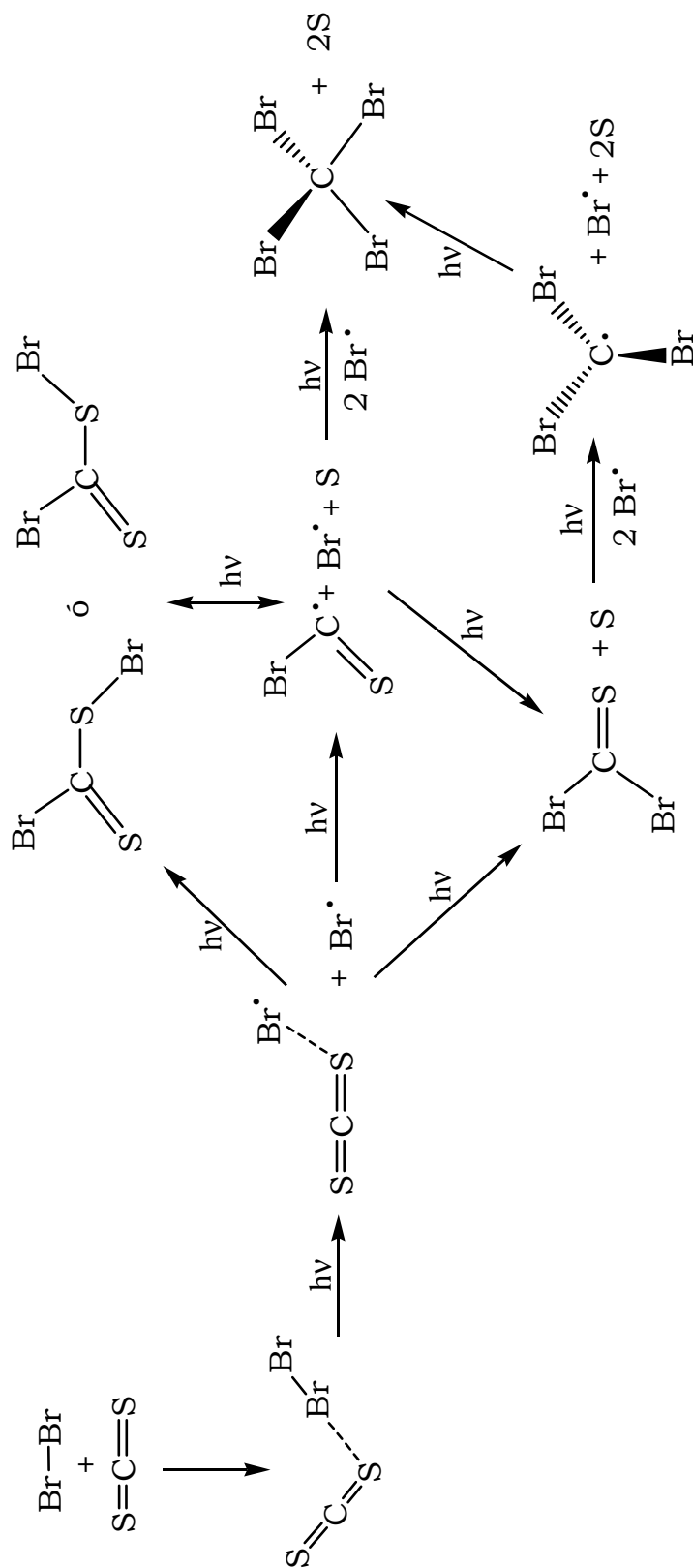
No obstante, se detectó también la formación de una banda muy débil alrededor de 1190 cm^{-1} , no asociada con ninguna otra absorción. El

valor del número de ondas, sin duda alguna, incorpora una especie con el grupo C=S. Luego de un minucioso análisis de las especies que pudieron haber sido formadas en la matriz durante el proceso fotoevolutivo, así como los resultados de los cálculos teóricos, se pensó en que posiblemente dicha banda se asocia al radical BrCS[•], el cual no ha sido reportado con anterioridad. Por otro lado en estas experiencias no se detectó ningún indicio de la formación del radical BrC(S)S[•] como posible precursor del radical BrCS[•], como ocurrió en la reacción de CS₂ con Cl₂ donde ambas especies análogas se detectaron en el proceso fotoevolutivo.

En otra instancia, la reacción fotoquímica entre el CS₂ y el Br₂ produjo también otras especies conocidas tales como el SBr₂ identificado por los modos ν_1 y ν_4 alrededor de 1109/1108 y 691/687 cm⁻¹ respectivamente,⁹ el radical •CBr₃ y el CBr₄ identificados por las bandas alrededor de 767 y 675 cm⁻¹ respectivamente.¹⁵

A diferencia con la reacción que involucra Cl₂, en estas experiencias no se detectó la formación de el carbeno :CBr₂,¹⁵ o de las especies SBr o SBr₂,²³ pero dichas omisiones no pueden ser confirmadas ya que las fuertes absorciones de algunos productos pueden haberlos enmascarado. Una diferencia notable con relación a tal reacción con cloro fue que el rendimiento de los diferentes productos observados en la matriz no dependen de la concentración de las especies de partida, pues todos los productos aumentaron su rendimiento al aumentar la concentración de Br₂ en la matriz. Este comportamiento puede explicarse debido a que el mayor volumen de la molécula de Br₂ puede limitar el número de moléculas dihalógenas que se acomodan en un mismo sitio de matriz con la molécula de CS₂. De este modo, solo es posible que la energía absorbida por los átomos de Br[•] permitan que estos ingresen al sitio de matriz y se adicionen uno a uno a la reacción principal obteniendo de este modo los productos •CBr₃ y el CBr₄. Teniendo en cuenta los diferentes productos observados en la matriz y su comportamiento en el proceso fotoevolutivo (ver figura 4.9) se proponen los canales de fotorreacción descritos en el esquema 4.3.

Esquema 4.3. Mecanismos posibles de la reacción fotoquímica entre Br₂ y CS₂ que ocurre en una matriz de argón a 15 K



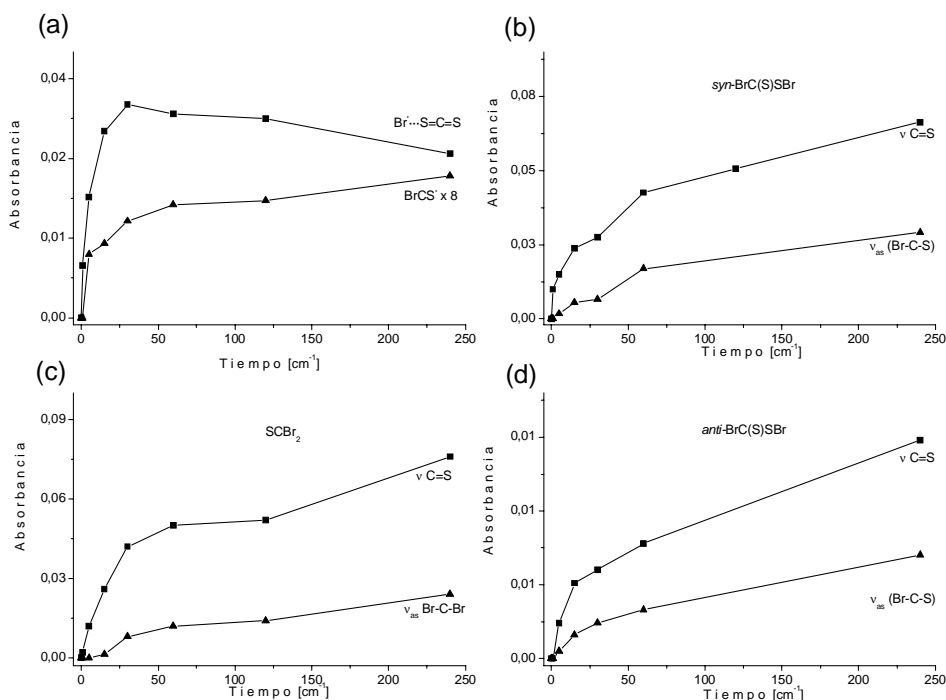


Figura 4.9. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) Br[•]...SCS y BrCS[•], (b) *syn*-BrC(S)SBr, (c) SCBr₂, and (d) *anti*-BrC(S)SBr en el espectro IR de una matriz cuya composición Br₂:CS₂:Ar = 2:1:200

Como se mencionó en párrafos anteriores tanto la forma *syn* como la *anti* se generan probablemente por adición de un átomo de Br[•] al complejo Br[•]...SCS, pero dichas moléculas evolucionan con la irradiación generando el radical BrCS[•], el cual puede recombinarse nuevamente con los átomos de Br y S, manteniéndose en el mismo sitio de matriz regenerando la especie BrC(S)SBr o formando el SCBr₂.

4.5.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre Br₂ y CS₂ se caracterizaron cuatro especies desconocidas, el *syn*-BrC(S)SBr, el *anti*-BrC(S)SBr, el radical BrCS[•] y el complejo Br[•]...SCS. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya han sido caracterizadas y estudiadas teóricamente en profundidad. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas especies utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los

Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br.

4.5.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Entre las absorciones IR observadas que se forman en la reacción fotoquímica en matrices entre el CS₂ y el Br₂ se identificaron diversos productos conocidos. Sin embargo, algunas absorciones no habían sido asignadas a ninguna especie. En esta reacción es esperable que se produzca el bromuro de bromotiocarbonilsulfenilo, BrC(S)SBr, por tanto se inició un estudio teórico con el fin de descartar o avalar la posible formación de este. En primer lugar se realizó un barrido de energía potencial en función del ángulo de torsión Br-C-S-Br, encontrando dos mínimos de energía, *syn* y *anti*. Cada mínimo se optimizó y se determinó el espectro vibracional usando los métodos ab initio (HF y MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP).

Los números de ondas calculados para cada conformero se compararon con los observados experimentalmente. La tabla 4.9 muestra el espectro vibracional de cada uno de los conformeros del BrC(S)SBr y entre paréntesis se proporcionan las intensidades relativas experimentales y calculadas para cada especie. Para ambos conformeros, los números de ondas calculados así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente, por tanto se propuso la formación de ambas formas en esta reacción.

En la tabla 4.10 se presentan los parámetros geométricos calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 para ambas conformaciones y la figura 4.10 muestra las estructuras optimizadas de estas especies usando el método B3LYP.

Tabla 4.9. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	<i>syn</i> -BrC(S)SBr			<i>anti</i> -BrC(S)SBr			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	HF	B3LYP	
1140,4 1138,9	1104,0 (100)	1148,5 (100)	1192,7 (100)	1086,8 1084,1 (100)	1057,0 (100)	1061,0 (100)	1122,0 (91) ν (C=S)
713,4 (44)	732,6 (32)	665,5 (34)	703,7 (35)	823,2 (41)	822,9 (39)	833,0 (76)	843,0 (100) ν_{as} (Br-C-S)
466,1 (4)	456,7 (<1)	461,2 (4)	462,2 (6)		373,7 (4)	374,1 (9)	345,8 (11) ν_s (Br-C-S)
	456,8 (<1)	456,7 (1)	433,5 (2)		467,6 (<1)	471,6 (1)	426,4 (2) δ_{oop} (C=S) ^b
436,2 434,7	449,5 (9) 448,5	430,7 429,1	396,1 (9) 394,7	416,8 (11) 415,9	459,5 (6) 458,7	414,5 (27) 413,7	400,0 (20) ν (S- ⁷⁹ Br) 399,3 (20) ν (S- ⁸¹ Br)
	250,5 (<1)	237,6 (1)	237,2 (2)		259,5 (<1)	259,8 (1)	262,1 (3) δ (Br-C-S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.10. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SBr, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SBr			<i>anti</i> -BrC(S)SBr		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5924	1,6065	1,6044	1,6052	1,6301	1,6211
r (C-Br)	1,9063	1,9601	2,0056	1,8741	1,8982	1,9488
r (C-S)	1,7511	1,7493	1,7398	1,7541	1,7413	1,7347
r (S-Br)	2,1730	2,2143	2,2864	2,1834	2,2398	2,3145
α (Br-C-S)	105,6	102,1	104,0	120,6	120,6	121,3
α (Br-C=S)	123,6	125,1	124,0	123,6	125,6	124,5
α (S=C-S)	130,8	132,9	131,9	115,8	113,8	114,2
α (C-S-Br)	104,7	104,5	105,0	108,4	109,4	111,1
τ (Br-C-S-Br)	180,0	180,0	179,9	0,0	0,0	0,2

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

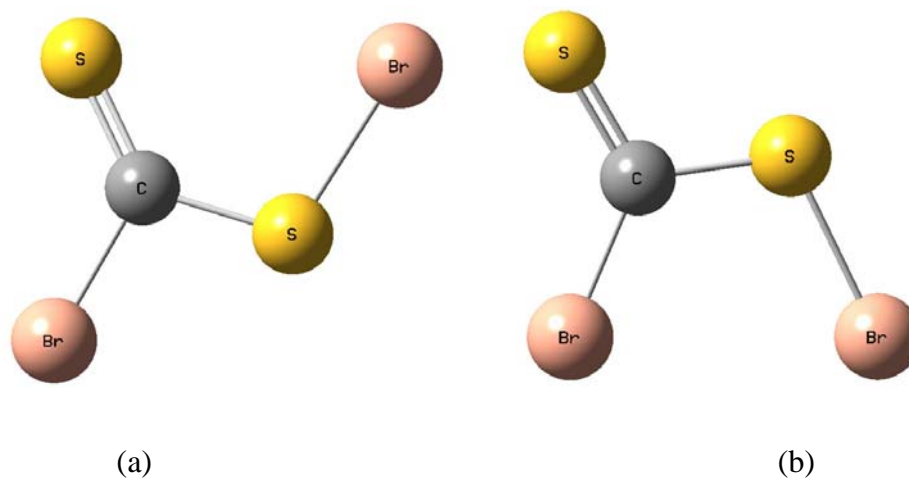


Figura 4.10. Estructuras optimizadas de las nuevas especies, calculadas con el método B3LYP en combinación un con conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.
(a) *syn*-BrC(S)SBr y (b) *anti*-BrC(S)SBr

Además de ello, se identificaron dos absorciones débiles en la región del estiramiento antisimétrico del CS₂ y otra alrededor de 1190 cm⁻¹. Estas bandas no identificadas con ninguna especie conocida, por analogía con los experimentos con Cl₂, se relacionaron con el complejo Br[•]⋯SCS y el radical BrCS[•] respectivamente. Por tanto, los cálculos se concentraron en estas dos especies.

Con el fin de encontrar la geometría optimizada y los números de ondas de estas especies se realizaron barridos de energía potencial en función de dos parámetros a la vez: el ángulo Br-S=C y la distancia Br-S para el complejo Br[•]⋯SCS y el ángulo Br-C-S y la distancia Br-C para el radical BrCS[•]. Para el complejo Br[•]⋯SCS se observó que el mínimo de energía en la superficie corresponde a la estructura cuya distancia se encuentra alrededor de 2,8 Å y el ángulo alrededor de 100°. Mientras que para el radical BrCS[•] la distancia Br-C esta alrededor de 1,8 Å y el ángulo Br-C-S alrededor de 135°. Este radical presenta una estructura angular y la distancia entre el Br y el C es una distancia de enlace y no de

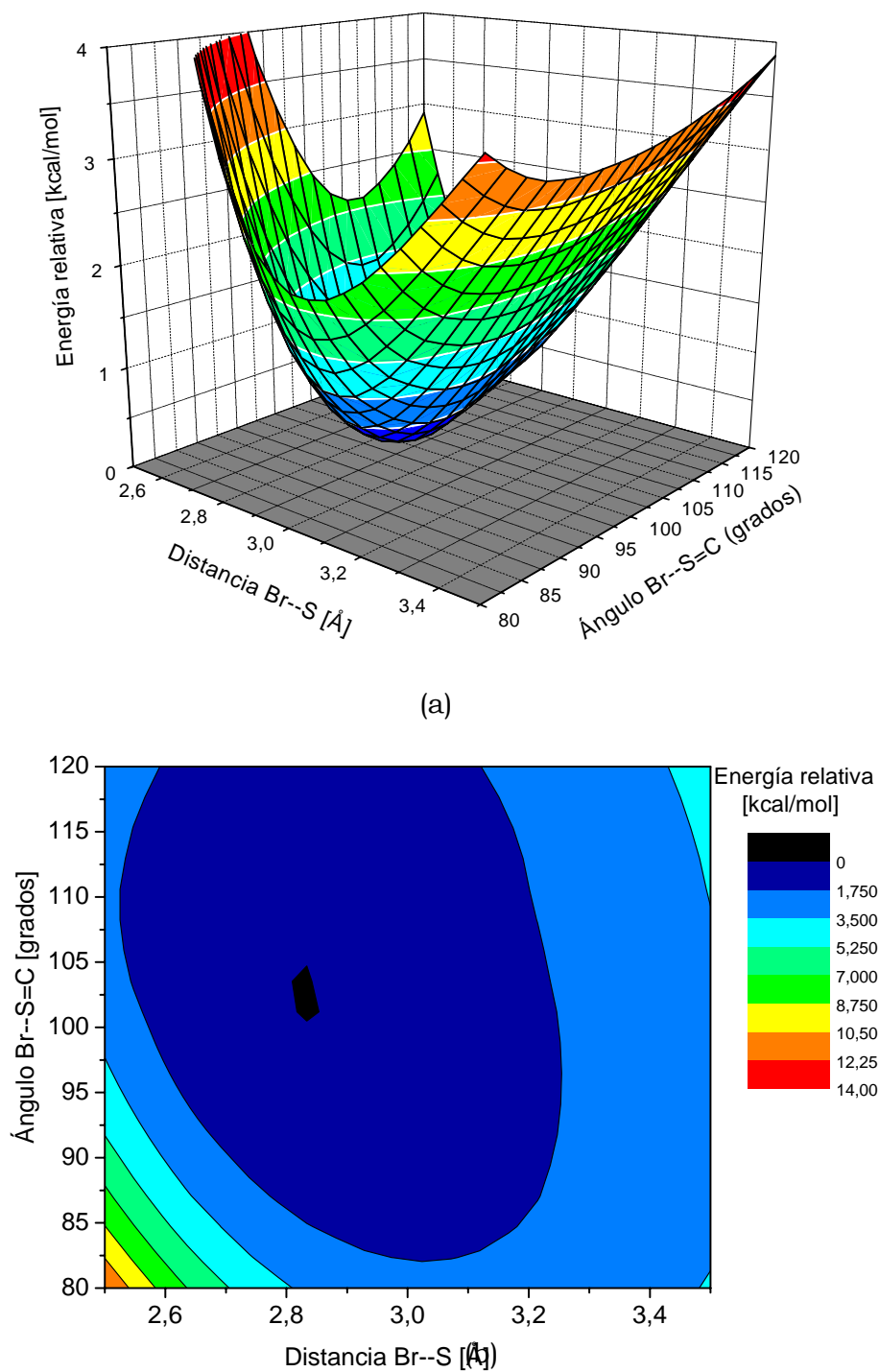


Figura 4.11. Variación de la energía potencial del complejo $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ en función de la distancia del enlace Br-S y del ángulo Br-S=C, usando el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

(a) superficies, (b) gráfico de contorno

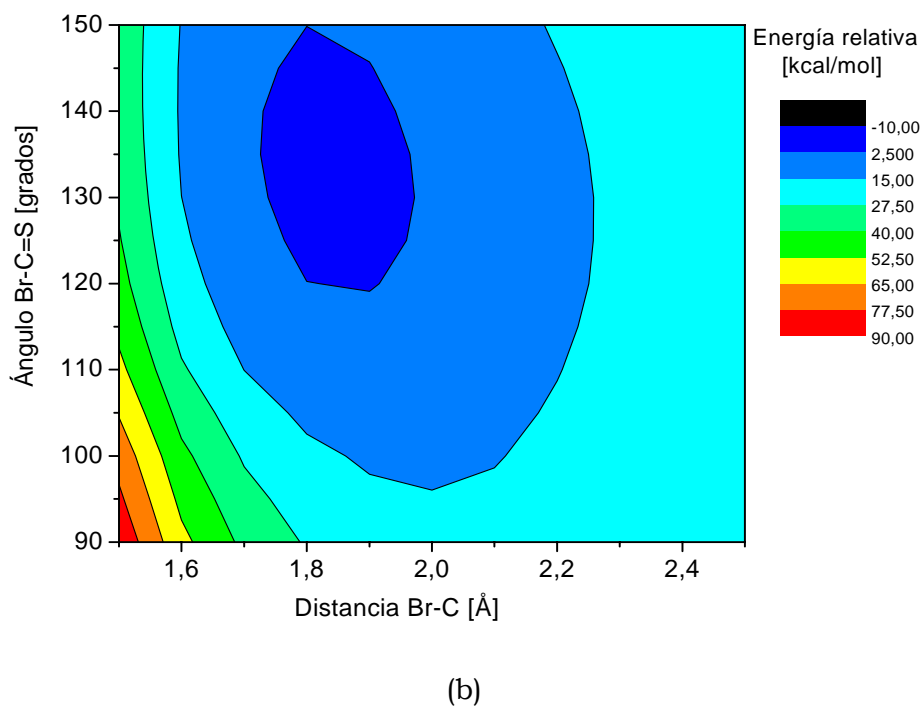
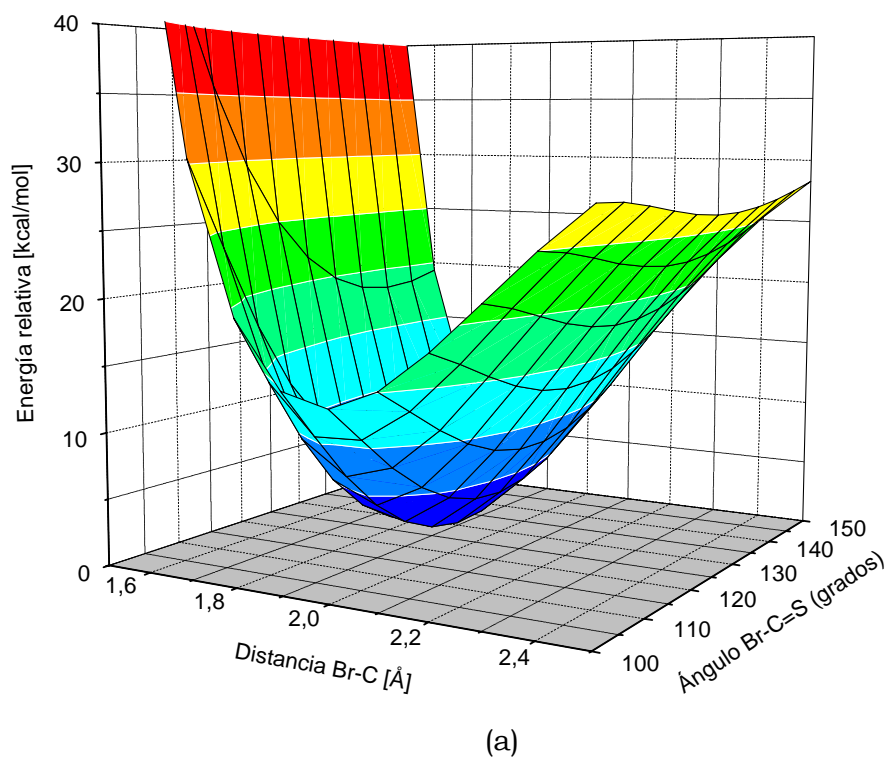


Figura 4.12. Variación de la energía potencial de la especie $BrCS^{\bullet}$ en función de la distancia del enlace Br-C y del ángulo Br-C=S, usando el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

(a) superficies, (b) gráfico de contorno

interacción, a diferencia de su homólogo el radical BrCO• recientemente estudiado,²⁴ el cual posee una estructura lineal y fue descrito mejor como un complejo de van der Waals y no como un radical propiamente dicho. En las figuras 4.11 y 4.12 se presentan dichas superficies de energía potencial en función de la distancia y el ángulo simultáneamente para ambas especies, simuladas con el modelo B3LYP.

El mínimo encontrado para cada especie se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando diferentes aproximaciones teóricas. Dichos resultados se listan en las tablas 4.11 a 4.14 y en la figura 4.13 se muestra las estructuras optimizadas usando el método B3LYP. Los resultados teóricos están en buen acuerdo con las absorciones experimentales asignadas a estas especies. En el caso del complejo Br•...SCS, para los Δv con respecto al CS₂ libre, se tuvieron en cuenta todos los isotopómeros (³²S=C=³²S, ³²S=C=³⁴S, ³⁴S=C=³²S, ³⁴S=C=³⁴S) y las abundancias debidas a cada uno de ellos, encontrando una muy buena correlación experimental y teórica como se trató en la tabla 4.8.

Tabla 4.11. Números de ondas experimentales y calculados^a para el radical bromotiocarbonilo, BrCS• (Entre paréntesis se detallan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	
1190,6	1019,8 (100)	1195,4 (100)	1683,4 (100)	v (C=S)
	491,3 (84)	491,1 (24)	416,0 (7)	v (C-Br)
	254,4 (<1)	262,0 (<1)	241,7 (2)	δ (Br-C=S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S LANL2DZ para el átomo de Br.

Tabla 4.12. Parámetros geométricos para el radical bromotiocarbonilo, BrCS[•], calculados con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos ^a	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5799	1,5765	1,5143
r (C-Br)	1,8478	1,8730	1,8696
α (Br-C=S)	137,2	136,6	138,5

^a Las distancias, r, están medidas en Angstroms (Å) y el ángulo, α , en grados

Tabla 4.13. Números de ondas experimentales y calculados para el complejo bromo- disulfuro de carbono, Br[•]...SCS (Entre paréntesis se detallan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^a			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	
1499,4] 1493,7]	1413,7 (100)	1521,0 (100)	1632,5 (100)	v _{as} (S=C=S)
	651,6 (<1)	666,6 (<1)	684,2 (<1)	v _s (S=C=S)
	392,9 (<1)	393,9 (<1)	384,4 (1)	δ (S=C=S)
	391,8 (<1)	374,7 (1)	382,3 (1)	δ (S=C=S)
	24,3 (<1)	114,1 (<1)	42,9 (<1)	v (S-Br)
	14,3 (<1)	45,3 (<1)	6,7 (<1)	δ (Br-S=C)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

Tabla 4.14. Parámetros geométricos para el complejo bromo-disulfuro de carbono, $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$, calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
$r(\text{Br}\cdots\text{S})$	4,2797	2,7883	3,6564
$r(\text{S}=\text{C})$	1,5462	1,5716	1,5639
$r(\text{C}=\text{S})$	1,5425	1,5554	1,5612
$\alpha(\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C})$	76,1	104,5	110,2

^aLas distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y el ángulo, α , en grados

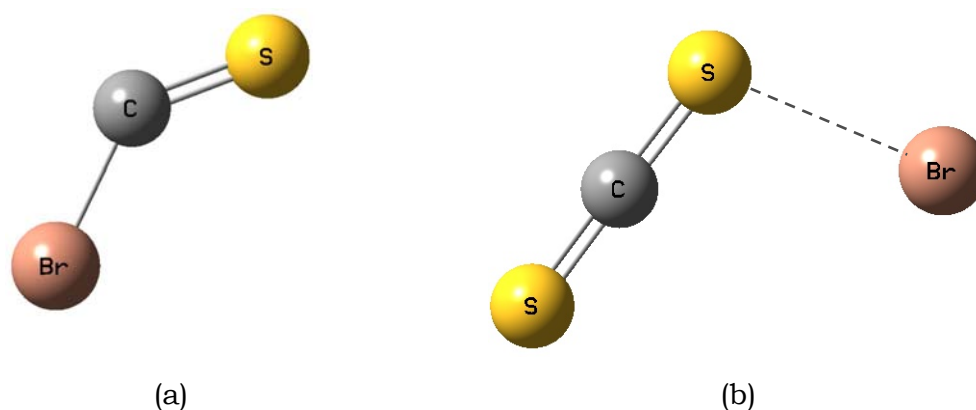


Figura 4.13. Estructuras optimizadas de las nuevas especies calculadas con el método B3LYP usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el átomo de Br. (a) BrCS^{\bullet} y (b) $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$

4.6. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl

Para la realización de la reacción fotoquímica en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl, fue necesario primero preparar el BrCl, mezclando de manera equimolar Cl₂ más Br₂ para producir un equilibrio entre las tres especies (Br₂, Cl₂ y BrCl).² El BrCl no puede separarse de dicha mezcla, por tanto, cuando se realiza la deposición sobre la ventana para formar la matriz, en realidad se están depositando una mezcla de 5 especies (Br₂, Cl₂, BrCl, CS₂ y Ar). Ahora bien, si se piensa que en un mismo sitio de matriz hay una molécula dihalógena y una molécula de CS₂, entonces se tendría cualquiera de las siguientes combinaciones: CS₂ + Cl₂, CS₂ + Br₂ y CS₂ + BrCl en diferentes sitios y por tanto, es probable que se observen productos provenientes de las tres reacciones.

La mezcla gaseosa de Cl₂, Br₂, CS₂ y Ar se preparó en una proporción de 2:2:1:200 torr y luego se realizaron 20 depósitos sobre la ventana de CsI enfriada a ~15 K para formar la matriz. El espesor de la matriz se supervisó registrando el espectro infrarrojo en el cual se observaron las bandas características tanto del CS₂ libre^{4,5} como del BrCl libre (alrededor de 420 cm⁻¹).²⁵ Además, como era de esperar, se detectaron tanto las bandas atribuidas a los complejos de van der Waals Cl₂...SCS y Br₂...SCS, como las atribuidas al complejo ClBr...SCS a 1471,7 cm⁻¹ [ν_{as} (¹³CS₂)], 655,7 cm⁻¹ [ν_s (CS₂)], 420 cm⁻¹ [ν (BrCl)], 396 cm⁻¹ [δ_{oop} (CS₂)] y 394 cm⁻¹ [δ (CS₂)] reportados reciente.⁶

Una vez formada la matriz, se procedió a irradiar con luz ultravioleta visible de amplio espectro. Los cambios sufridos en la matriz a los diferentes tiempos de fotólisis se inspeccionaron registrando el espectro infrarrojo en cada tiempo de irradiación. De este modo fue posible observar el decaimiento y crecimiento de nuevas bandas así como la tendencia adoptada por cada una de ellas con el tiempo de irradiación. Los primeros cambios observados en la matriz fueron la aparición de

bandas a 1473,8, 1499,4/1493,8 y 1481,7 cm^{-1} . La primera banda se reportó recientemente como el complejo menos estable $\text{BrCl}\cdots\text{SCS}$ el cual se forma por irradiación de la matriz.⁶ Las demás bandas ya fueron discutidas en este trabajo en las reacciones con Cl_2 y Br_2 habiendo sido asignadas a los complejos $\text{Br}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ y $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$ respectivamente. Ya se discutió en este capítulo que la molécula de halógeno X_2 es la desencadenante de la fotosensibilización del CS_2 y de este modo de la reacción fotoquímica en la matriz. En este caso, no es la excepción aunque los átomos de Cl y Br que forman los complejos pueden provenir de cualquiera de las tres especies depositadas en la matriz.

Al continuar con el proceso de irradiación se observaron gran cantidad de bandas nuevas en diferentes regiones representativas del espectro. La tabla 4.15 lista las nuevas absorciones desarrolladas en la matriz, así como las asignaciones correspondientes y las figuras 4.14 y 4.15 muestran dos de las diferentes partes del espectro donde se observaron la mayoría de los cambios. Algunas de las bandas nuevas se identificaron como productos conocidos pero además se observaron otras que no pudieron relacionarse con alguna especie previamente reportada.

Un primer grupo de bandas, centradas alrededor de 1129, 801, 556 y 453/452 cm^{-1} dio la idea de una molécula que indudablemente incorporaba un grupo $\text{C}=\text{S}$ y probablemente un grupo $\text{S}-\text{Br}$ ya que presentaba el desplazamiento isotópico típico del $\text{S}-^{79}\text{Br}$, $\text{S}-^{81}\text{Br}$ con un $\Delta\nu \sim 1 \text{ cm}^{-1}$. La molécula $\text{BrC}(\text{S})\text{SBr}$ ya fue estudiada en este trabajo y por tanto se conocen los números de ondas para este compuesto en sus dos conformaciones, las cuales no concuerdan con las absorciones analizadas. Por tanto, se investigó la formación de la nueva molécula bromuro de clorotiocarbonilsulfenilo, $\text{ClC}(\text{S})\text{SBr}$, encontrándose, por medio de diferentes cálculos computacionales realizados, una buena concordancia con el conformero *syn* de dicho compuesto (ver tabla 4.15).

Tabla 4.15. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de una matriz a 15 K que contenía una mezcla de Cl₂, Br₂, y CS₂

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1499,4	Br [•] ... S=C=S	v _{as} (³² S=C= ³² S)	
1493,8	Br [•] ... S=C=S	v _{as} (³⁴ S=C= ³² S)	
1481,7	Cl [•] ... S=C=S	v _{as} (S=C=S)	1468 ^a
1473,8	BrCl [•] ... S=C=S	v _{as} (S=C=S)	1473,8 ^b
1188,8	ClCS [•]	ν (C=S)	1189,3 ^c
1190,0	BrCS [•]	ν (C=S)	
1144,8	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
1143,4	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν (C=S)	
1139,9	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (C=S)	
1129,9	SCCl ₂	ν (C=S) (ν ₁)	1130,0 ^d 1123,8 ^d
1128,6	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν (C=S)	
1120,0	BrC(S)Cl	ν (C=S)	1106 ^e
1108,7	SCBr ₂	ν (C=S) (ν ₁)	1109,0 ^d
1104,2	<i>anti</i> -ClC(S)SBr	ν (C=S)	
1088,7	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
1054,7	<i>anti</i> -BrC(S)SCl	ν (C=S)	
914,5	ClC(S)S [•]	ν (C=S)	
883,6	<i>anti</i> -ClC(S)SBr	v _{as} (Cl-C-S)	
808,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	v _{as} (Cl-C-S)	

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
801,2	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν_{as} (Cl-C-S)	
785,4	SCCl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl) (ν_4)	785,0 ^d
777,7	BrCCl ₃	ν_{as} (CCl ₃)	777,8 ^f
751,6	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν_{as} (Br-C-S)	
738,6	:CBrCl	ν_{as} (Br-C-Cl)	739 ^g
737,6	BrC(S)Cl	ν_{as} (Br-C-Cl)	742 ^e
724,7	BrCCl ₃	ν_s (CCl ₃)	725,7 ^f 723,9 ^f
713,8	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν_{as} (Br-C-S)	
691,3	SCBr ₂	ν_{as} (Br-C-Br) (ν_4)	688,5 ^d
556,0	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν_s (Cl-C-S)	
528,2	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν (S-Cl)	
518,9	<i>anti</i> -BrC(S)SCl	ν (S-Cl)	
472,3 ^a 466,9 ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SCl	ν_s (Br-C-S)	
453,4 ^a 451,9 ^a	<i>syn</i> -ClC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	
436,2 ^a 434,7 ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SBr	ν (S- ⁷⁹ Br) ν (S- ⁸¹ Br)	

^a Referencia 7, ^b Referencia 6 ^c Referencia 11, ^d Referencia 9, ^e Referencia 26 (Espectro IR del líquido), ^f Referencia 14, ^g Referencia 15.

De igual manera, el crecimiento de un segundo grupo de bandas cuyas absorciones se centraban alrededor de 1143, 752, 528 y 472/467 cm⁻¹ se observó en la matriz. Nuevamente la existencia de los grupos C=S, X-C y S-Y eran evidentes, pero el desplazamiento isotópico observado brindó la evidencia necesaria para asignar, sin ninguna duda, que el cloro era el átomo que estaba unido directamente al azufre (S-³⁵Cl,

$S-^{37}Cl = \Delta\nu \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ con una relación de intensidades 3:1). Al igual que en el caso anterior, los números de onda no coincidían con la molécula $ClC(S)SCl$, identificada previamente en este trabajo, por tanto, se realizaron cálculos computacionales con diferentes aproximaciones teóricas lográndose atribuir dichas bandas, con una buena concordancia, a la nueva especie *syn* cloruro de bromotiocarbonilsulfenilo, *syn-BrC(S)SCl* (ver tabla 4.16). Además de estos grupos de transiciones vibracionales, se evidenciaron 4 bandas débiles cercanas a 1104, 1055, 884 y 519 cm^{-1} .

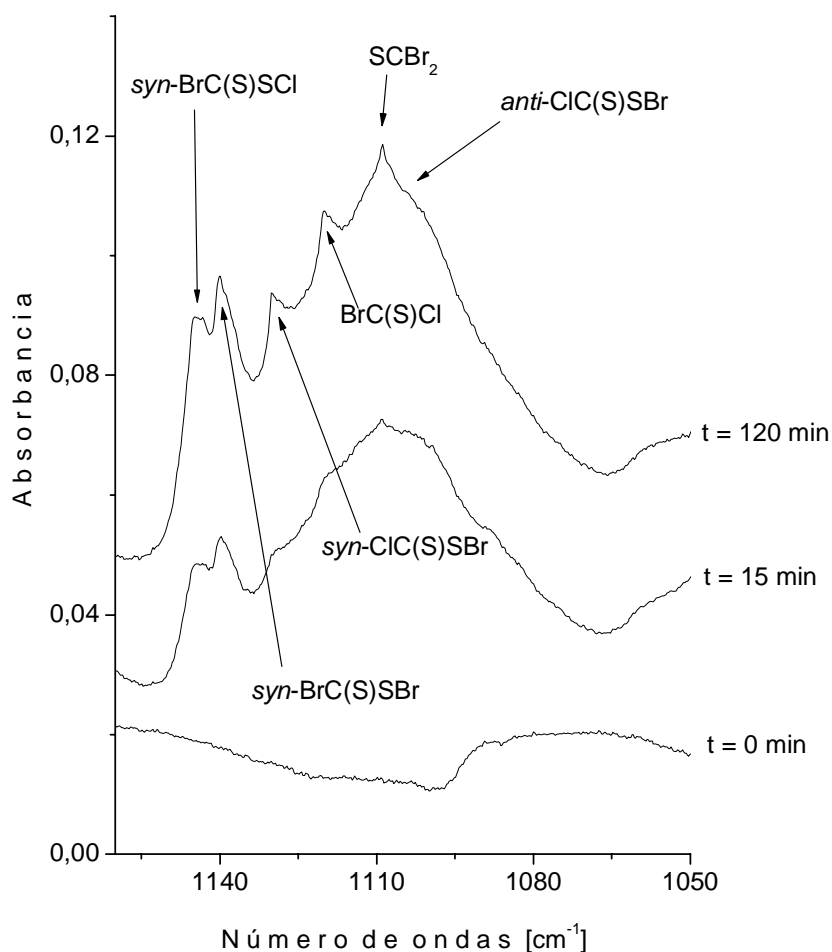


Figura 4.14. Espectros FTIR en la región de 1150 a 1050 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , CS_2 y Ar en una proporción 2:2:1:200 antes de la irradiación (inferior), después de 15 minutos de irradiación (medio) y después de 120 minutos de irradiación (superior)

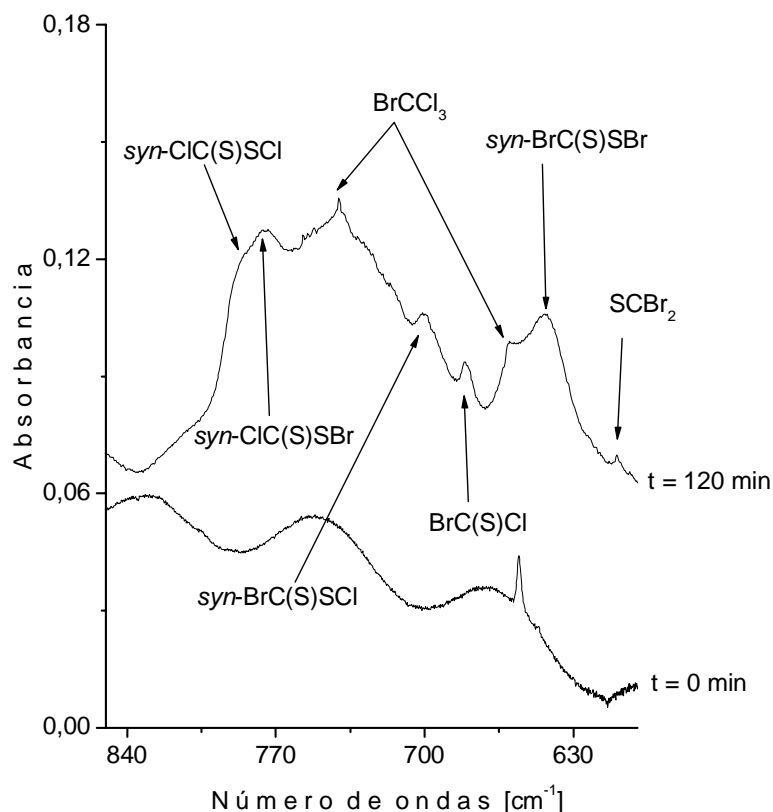


Figura 4.15. Espectros FTIR en la región de 850 a 600 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , CS_2 y Ar en una proporción 2:2:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 120 minutos de irradiación (superior)

La experiencia obtenida con las reacciones de Cl_2 y Br_2 , donde se observó la formación de ambos conformeros rotacionales, llevaron a considerar la formación del *anti-CIC(S)SBr* y el *anti-BrC(S)SCl*. Los cálculos computacionales fueron una buena base para relacionar las bandas situadas a 1104,2 y 883,6 cm^{-1} a la formación del *anti* del *CIC(S)SBr*, mientras que las absorciones a 1054,7 y 518,9 cm^{-1} mostraron una buena concordancia con los cálculos realizados para la molécula *anti-BrC(S)SCl* (ver tablas 4.15 y 4.16). Sin embargo, para esta última especie llamó la atención que una de las absorciones más intensas, la banda atribuida al estiramiento antisimétrico Br-C-S, no se observó en el espectro y debería situarse alrededor de 830 cm^{-1} según los

cálculos computacionales. Esta absorción se presume que podría estar enmascarada por las intensas absorciones debidas a las otras especies formadas, las cuales se extienden en la zona que va desde 840 hasta 700 cm⁻¹. Por otro lado, los demás modos vibracionales, para ambos conformeros, son más débiles y en relación a la absorción más intensa, el ν C=S, se encuentran a nivel del ruido, justificando, de algún modo, su ausencia en el espectro.

Como se mencionó anteriormente, el espectro mostró además la formación de especies conocidas. Entre ellas, se identificó la presencia del carbeno :CBrCl¹⁵ por la presencia de una banda a 738,6 cm⁻¹ y el tetrahalometano BrCCl₃¹⁴ por las bandas a 777,7 y 724,7 cm⁻¹. Además de ello, se observaron dos bandas alrededor de 1120 y 738 cm⁻¹, las cuales se identificaron como los modos ν (C=S) y ν_{as} (Br-C-Cl) del cloruro de bromotiocarbonilo, BrC(S)Cl, un compuesto sintetizado por Diderrich y Haas en 1976,²⁶ pero cuyos números de ondas fueron reportados en fase líquida. Por tanto, la realización de cálculos computacionales jugaron un papel importante en esta instancia, ya que como es sabido, los números de ondas se pueden ver afectados por las diferentes interacciones existentes en dicha fase provocando corrimientos en los número de ondas observados en fase gaseosa o matrices. Dichos cálculos estuvieron en perfecto acuerdo con los resultados experimentales ofreciendo un buen soporte para la asignación de dichas bandas a esta molécula conocida. Las asignaciones se muestran en la tabla 4.19.

Como era de esperar, dada las diferentes combinaciones que podían existir en cada sitio de matriz, se observó la formación, pero en baja cantidad, de *syn*-ClC(S)SCl, *anti*-ClC(S)SCl, *syn*-BrC(S)SBr, SCl₂ y SBr₂. La formación de la especie *anti*-BrC(S)SBr solo puede inferirse por la presencia de hombros, dada que su producción fue muy baja. Por otro lado, los radicales ClCS•, ClC(S)S• y BrCS• también se observaron en la matriz, los cuales se presumen pueden provenir de cualquiera de las tres reacciones que se dan en cada sitio de matriz.

Con el fin de determinar la secuencia de los cambios en la matriz, se graficaron las intensidades integradas de algunas bandas versus el tiempo de irradiación como se muestra en la figura 4.16. El comportamiento de las diferentes especies con el tiempo de irradiación sugiere que en el proceso fotoquímico entre las especies BrCl/CS_2 , al igual que en los sistemas Cl_2/CS_2 y Br_2/CS_2 , está mediado por la formación de los complejos $\text{Cl}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$ y $\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$. Por tanto, la evidencia de las especies formadas en la matriz y la respuesta de cada especie con el tiempo de irradiación, lleva a proponer el mecanismo de reacción resumido en el esquema 4.4

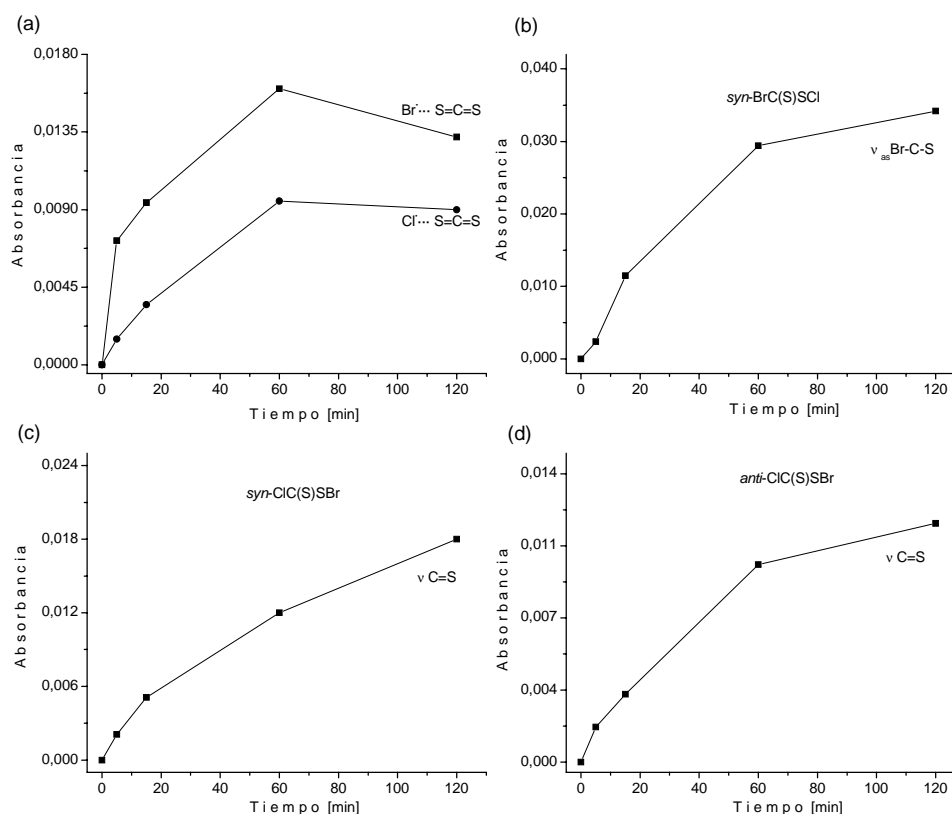
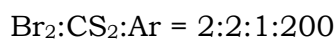
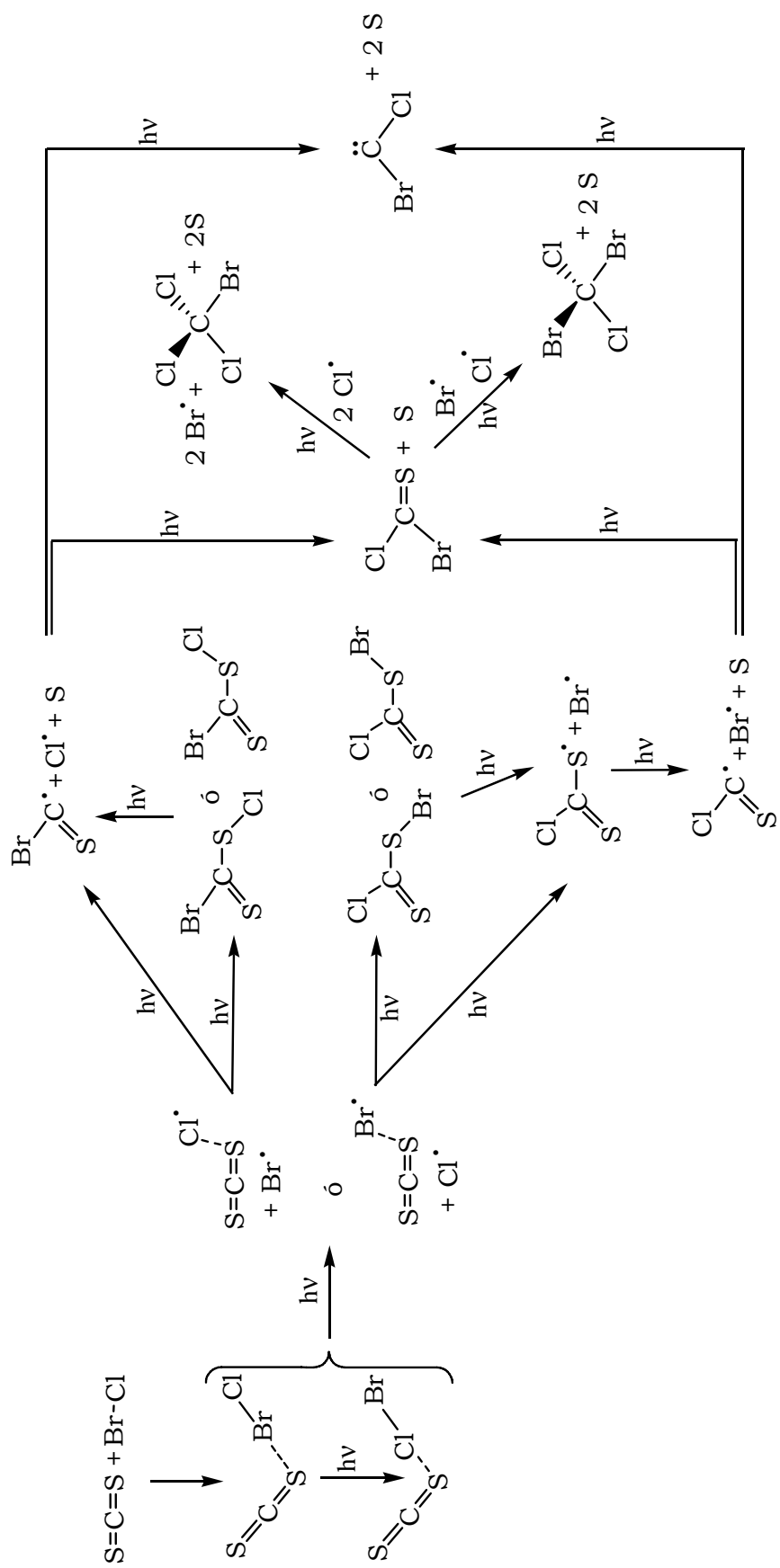


Figura 4.16. Intensidad de las bandas versus el tiempo de irradiación. (a) $\text{Br}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$, y $\text{Cl}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$, (b) syn-BrC(S)SCl , (c) syn-ClC(S)SBr y (d) anti-ClC(S)SBr en el espectro IR de una matriz cuya composición Cl_2 :



Esquema 4.4. Mecanismos posibles de la reacción fotoquímica entre Cl₂, Br₂ y CS₂ que ocurre en una matriz de argón a 15 K



4.6.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre BrCl y CS₂ se caracterizaron cuatro especies desconocidas, el *syn* y el *anti* del ClC(S)SBr, y el *syn* y el *anti* del BrC(S)SCl. Las demás especies que se produjeron en esta experiencia ya se estudiaron tanto en trabajos anteriores con excepción del cloro bromo tiofosgeno, BrC(S)Cl, que a pesar de que se trata de una molécula conocida no ha sido estudiada teóricamente. Por tanto el estudio teórico se centró en la determinación de los parámetros geométricos y el espectro vibracional de estas cinco especies utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de Br.

4.6.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

En la reacción fotoquímica en matriz de argón entre el BrCl y el CS₂ se observaron gran cantidad de bandas nuevas que no se pudieron asignar a ningún producto conocido hasta el momento. En dicha reacción era esperable la formación de uno más de los compuestos de la familia de los tiocarbonilsulfenilos, por tanto, se investigó en primera instancia a dichas moléculas halogenadas correspondientes.

Se realizaron curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión para los compuestos ClC(S)SBr y BrC(S)SCl utilizando el método B3LYP, con el fin de obtener para cada molécula los mínimo locales y el mínimo global encontrándose para ambas especies que el confórmero *syn* era el más estable. Una vez obtenidos los mínimos de energía se optimizó cada estructura y se calculó el espectro vibracional de cada uno de ellos, utilizando los métodos HF, B3LYP y MP2.

Los número de ondas calculados para cada conformero se compararon con aquellos observados experimentalmente. Las tablas 4.16 y 4.18 muestran el espectro vibracional de cada uno de los conformeros de las moléculas ClC(S)SBr y BrC(S)SCl respectivamente. Entre paréntesis se proporcionan las intensidades IR relativas experimentales y calculadas para cada especie. Para todas las moléculas calculadas los números de ondas teóricos así como las absorciones IR más intensas presentaron una buena concordancia con los valores encontrados experimentalmente, por tanto, se propuso que tanto el compuesto ClC(S)SBr, como su isómero constitucional BrC(S)SCl se formaron en esta reacción, pudiéndose observar además las conformaciones rotacionales de cada una de ellas.

Los parámetros geométricos de las especies optimizadas por diferentes métodos teóricos se presentan en las tablas 4.17 y 4.19 para el ClC(S)SBr y BrC(S)SCl respectivamente y en la figura 4.17 se muestran las estructuras de estas especies optimizadas usando el método B3LYP.

El conocido compuesto BrC(S)Cl,²⁶ también es un producto que pudo formarse en la matriz como consecuencia del proceso fotoevolutivo. Sin embargo, dicho producto no pudo asignarse por comparación directa de los números de ondas ya que en la literatura se reportan las absorciones IR en fase líquida, y como es sabido, debido a las interacciones intermoleculares que se generan en dicha fase, los números de ondas sufren corrimientos que los hacen diferir a los observados en fase gaseosa. Debido a este hecho, y al hecho de que no existen tampoco estudios teóricos reportados para esta especie, se realizó una optimización de la estructura y se calculó el espectro vibracional, el cual ayudó con la asignación de las bandas en la matriz, utilizando las aproximaciones teóricas HF, B3LYP y MP2. Las tablas 4.20 y 4.21 muestran el espectro vibracional y los parámetros geométricos calculados respectivamente y la figura 4.18 muestra la estructura optimizada por el método B3LYP.

Tabla 4.16. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de clorotiocarbonil sulfenilo, ClC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

		<i>syn</i> -ClC(S)SBr				<i>anti</i> -ClC(S)SBr				Modo vibracional						
Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]		HF	B3LYP	MP2	Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]											
		HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	MP2								
1128,6	(100)	1113,8	(100)	1142,2	(100)	1188,1	(100)	1104,2	(100)	1074,5	(100)	1141,9	(80)	ν (C=S)		
801,2	(80)	794,6	(43)	717,7	(50)	768,8	(68)	883,6	(90)	869,9	(45)	863,9	(80)	903,9	(100)	ν_{as} (Cl-C-S)
556,0	(1)	501,2	(3)	500,2	(7)	520,6	(7)	486,0	(1)	476,8	(7)	497,1	(6)	497,1	(6)	ν_s (Cl-C-S)
		466,4	(<1)	467,3	(1)	443,6	(1)	468,0	(<1)	469,2	(1)	436,4	(1)	436,4	(1)	δ_{oop} (C=O) ^b
453,4	(5)	462,2	(4)	453,9	(9)	420,6	(5)	439,3	(9)	409,2	(26)	485,3	(14)	485,3	(14)	ν (S- ⁷⁹ Br)
451,9		461,3		452,6		419,8		438,5		408,4		384,6		384,6		ν (S- ⁸¹ Br)
		309,5	(<1)	304,1	(1)	315,1	(<1)	301,8	(<1)	303,0	(2)	307,9	(4)	307,9	(4)	δ (Cl-C=S)

^aTodos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.17. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del bromuro de clorotiocarbonil sulfenilo, CIC(S)SBr, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -CIC(S)SBr				<i>anti</i> -CIC(S)SBr				
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
<i>r</i> (C=S)	1,5946	1,6102	1,6105	1,6066	1,6306	1,6241			
<i>r</i> (C-Cl)	1,7426	1,7878	1,7611	1,7147	1,7409	1,7260			
<i>r</i> (C-S)	1,7574	1,7630	1,7551	1,7570	1,7448	1,7421			
<i>r</i> (S-Br)	2,1690	2,2049	2,2793	2,1836	2,2401	2,3133			
α (Cl-C-S)	105,9	103,5	104,5	119,6	120,0	120,1			
α (Cl-C=S)	123,4	124,6	124,1	123,8	125,5	125,0			
α (S=C-S)	130,7	132,0	131,4	116,6	114,5	114,9			
α (C-S-Br)	104,6	104,3	104,5	108,3	109,6	109,8			
τ (Cl-C-S-Br)	180,0	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0			

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

Tabla 4.18. Números de ondas experimentales y calculados^a para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SCl. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	<i>syn</i> -BrC(S)SCl			Matriz de Ar ν [cm^{-1}]			<i>anti</i> -BrC(S)SCl			Modo vibracional
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	
1143,4 (100)	1108,8 (100)	1153,0 (100)	1191,9 (100)	1054,7(100)	1058,5(100)	1130,2 (100)	1065,4 (100)	1130,2 (100)	1130,2 (100)	ν (C=S)
751,6 (50)	741,9 (27)	675,5 (33)	716,7 (37)	822,2 (35)	833,6 (70)	835,6 (77)	833,6 (70)	835,6 (77)	835,6 (77)	ν_{as} (Br-C-S)
528,2 (10)	534,7 (13) 529,6	497,4 (20) 491,3	542,4 (17) 536,0	525,2 (14) 520,1	457,4 (42) 452,8	521,2 (32) 514,7	457,4 (42) 452,8	521,2 (32) 514,7	521,2 (32) 514,7	ν (S- ³⁵ Cl) ν (S- ³⁷ Cl)
472,3 466,9	462,7 (2)	468,9 (9)	472,4 (8)	386,1 (4)	384,4 (9)	373,3 (10)	384,4 (9)	373,3 (10)	373,3 (10)	ν_{s} (Br-C-S)
	463,4 (<1)	464,5 (1)	430,5 (2)	459,6 (<1)	464,3 (1)	427,2 (2)	464,3 (1)	427,2 (2)	427,2 (2)	δ_{oop} (C=O) ^b
	255,6 (<1)	242,7 (2)	243,3 (2)	275,8 (1)	275,9 (2)	288,1 (2)	275,9 (2)	288,1 (2)	288,1 (2)	δ (Br-C-S)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.19. Parámetros geométricos para las conformaciones *syn* y *anti* del cloruro de bromotiocarbonil sulfenilo, BrC(S)SCl, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos ^a	<i>syn</i> -BrC(S)SCl			<i>anti</i> -BrC(S)SCl		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
<i>r</i> (C=S)	1,5920	1,6063	1,6044	1,6049	1,6293	1,6199
<i>r</i> (C-Br)	1,9045	1,9576	1,9958	1,8743	1,8974	1,9507
<i>r</i> (C-S)	1,7502	1,7477	1,7442	1,7542	1,7409	1,7416
<i>r</i> (S-Cl)	2,0136	2,0639	2,0312	2,0250	2,0921	2,0466
α (Br-C-S)	105,6	101,9	104,6	120,2	120,5	120,0
α (Br-C=S)	123,8	125,3	124,6	123,7	125,7	124,5
α (S=C-S)	130,6	132,7	130,8	116,1	113,9	115,5
α (C-S-Cl)	104,1	104,3	103,3	108,1	109,5	108,0
τ (Br-C-S-Cl)	180,0	180,0	180,0	0,0	0,0	0,4

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

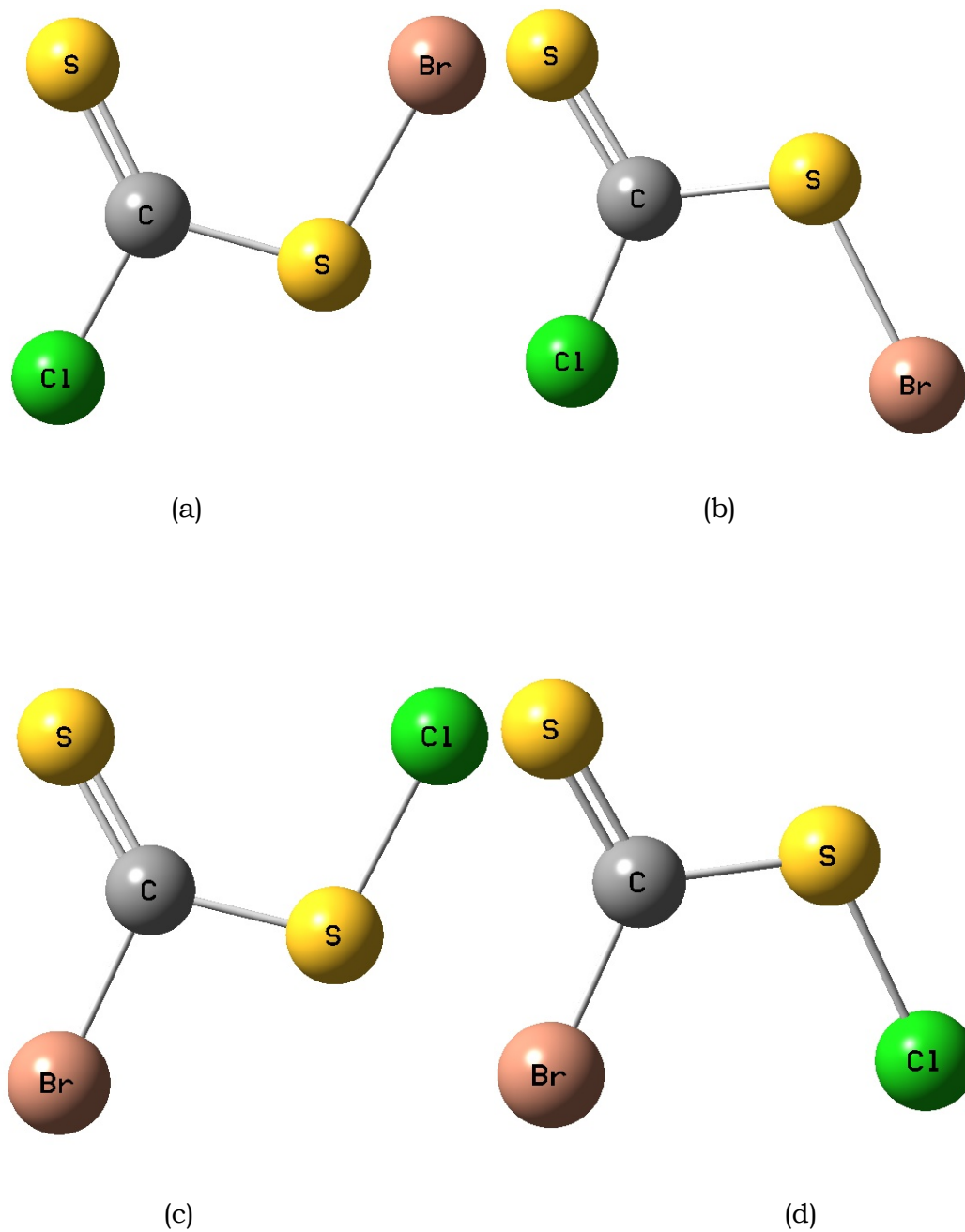


Figura 4.17. Estructuras optimizadas de las nuevas especies XC(S)SY , con $\text{X, Y} = \text{Cl, Br}$, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de Br. (a) *syn*-ClC(S)SBr, (b) *anti*-ClC(S)SBr, (c) *syn*-BrC(S)SCl, (d) *anti*-BrC(S)SCl

Tabla 4.20. Números de ondas experimentales y calculados para el cloro bromo tiofosgeno, BrC(S)Cl, (Entre paréntesis se dan las intensidades relativas)

Matriz de Ar v [cm ⁻¹]	Valores Reportados ^a v [cm ⁻¹]	Cálculos teóricos ^b			Modo vibracional
		HF	B3LYP	MP2	
1120,0 (100)	1106	1117,9 (100)	1124,0 (100)	1167,8 (100)	v (C=S)
737,6 (90)	742	785,7 (53)	724,7 (80)	769,8 (91)	v _{as} (Br-C-Cl)
		487,2 (<1)	498,7 (1)	454,5 (1)	δ _{oop} (C=S) ^c
		434,9 (3)	433,5 (6)	433,5 (9)	v _s (Br-C-Cl)
		261,8 (<1)	263,2 (<1)	262,8 (1)	δ (Cl-C=S)
		237,6 (<1)	243,6 (<1)	250,3 (<1)	δ (Br-C-Cl)

^a Referencia 26 (Espectro IR del líquido).

^b Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y u LANL2DZ para el átomo de Br.

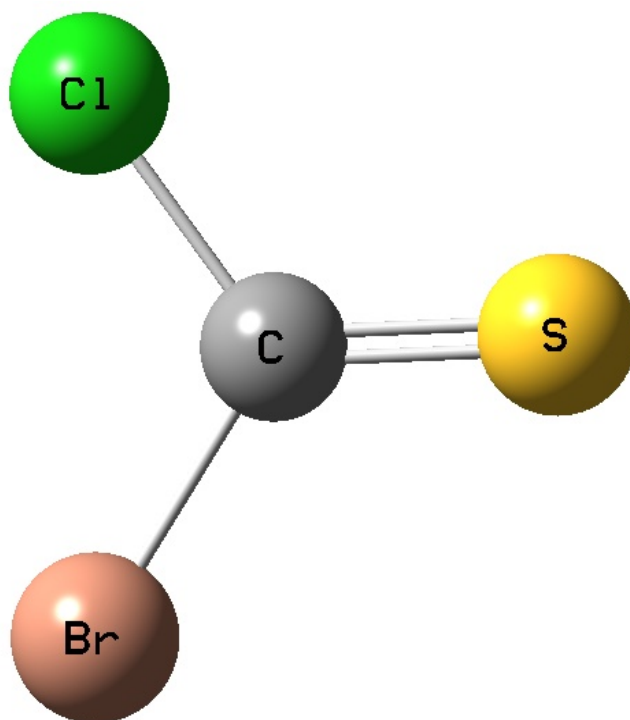
^c δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.21. Parámetros geométricos para el cloro bromo tiofosgeno, ClC(S)Br, calculados con diferentes aproximaciones teóricas usando un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el Br

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C=S)	1,5894	1,6075	1,6054
r (C-Br)	1,8828	1,9109	1,9569

Parámetros geométricos	Cálculos teóricos		
	HF	B3LYP	MP2
r (C-Cl)	1,7218	1,7476	1,7276
α (Br-C-Cl)	112,4	111,4	111,9
α (Br-C=S)	124,2	124,6	123,8
α (Cl-C=S)	123,4	124,0	124,4

^aLas distancias, r , están medidas en Angstroms (Å) y los ángulos, α , en grados



(e)

Figura 4.18. Estructura optimizada del BrC(S)Cl calculada con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el Br

4.7. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl

La reacción fotoquímica en matrices entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl, se llevó a cabo de manera similar a las reacciones anteriormente descritas, preparando mezclas con diferentes proporciones de ICl, CS₂, Ar, por ejemplo 1:1:200 y 0,5:1:200 torr. Cada mezcla preparada se depositó sobre la ventana enfriada a ~15 K, realizando entre 10 y 30 deposiciones. La matriz formada se analizó tomando su espectro IR, el cual se identificó como tiempo cero.

La banda intensa atribuida al estiramiento antisimétrico del CS₂ libre es evidente, además de las bandas débiles provocadas por la interacción de van der Waals CS₂⋯ICl,⁶ estudiado recientemente, identificado por las bandas alrededor de 1519, 1470, 655, 399, 394 y 362 cm⁻¹ asignadas a los modos $\nu_{as}(S=C=S)$, $\nu_{as}(S=^{13}C=S)$, $\nu_s(S=C=S)$, $\delta(S=C=S)$, $\delta_{oop}(S=C=S)$, $\nu(I-Cl)$ respectivamente. Como era de esperar, la formación del complejo provocó la activación del estiramiento simétrico del sulfuro de carbono, además del rompimiento de la degeneración de las deformaciones de éste. El complejo formado por interacción a través del cloro, CS₂⋯ClI,⁶ también estudiado recientemente, es menos estable y se observa solo después de la irradiación la aparición de dos bandas débiles alrededor de 1520 y 1471 cm⁻¹ correspondientes a los modos $\nu_{as}(S=C=S)$, $\nu_{as}(S=^{13}C=S)$ respectivamente.

La matriz formada se expuso a radiación UV visible de amplio espectro y se registró el espectro IR a diferentes tiempos de irradiación con el fin de monitorear los cambios que se producen en la matriz. De este modo, se tomaron espectros IR a 1, 5, 15, 30, 60, 120 y 240 minutos de irradiación. El seguimiento de los cambios sufridos por la matriz dejó en evidencia importantes cambios en regiones relevantes del espectro (1200 y 800 cm⁻¹) los cuales demostraron que hubo reacción fotoquímica y formación de compuestos que contienen los grupos C=S y XC(S) en su estructura.

La tabla 4.22 muestra las bandas nuevas observadas después de la irradiación, así como las asignaciones correspondientes y los datos reportados en la literatura. Además, las figuras 4.19 y 4.20 ilustran dos regiones diferentes del espectro IR a diferentes tiempos de irradiación.

Tabla 4.22. 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, CS₂ y Ar

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
1520,4	CS ₂ ...CII	ν _{as} (S=C=S)	1520,4 ^a
1470,8	CS ₂ ...CII	ν _{as} (S= ¹³ C=S)	1470,8 ^a
1481,9	Cl [•] ...SCS	ν _{as} (S=C=S)	1468 ^b
1145,6 } 1142,9 }	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	1130,0 } 1123,8 } ^c
1129,9 } 1127,7 } 1125,8 }	SCCl ₂	ν (C=S)	
1088,7	<i>anti</i> -ClC(S)SCl	ν (C=S)	
811,1	SCCl ₂	(ν ₂ + ν ₅)	
808,9	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν _{as} (Cl-C-S)	
788,8 } 787,3 }	CCl ₄	ν _{as} (C-Cl) (ν ₃)	789,1 } 787,9 } 786,7 } ^d 785,8 } 784,6 }
785,4	SCCl ₂	ν _{as} (³⁵ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν ₄)	785,0 ^c
783,7	SCCl ₂	ν _{as} (³⁷ Cl-C- ³⁵ Cl) (ν ₄)	782,6 ^c
766,9 } 764,0 } 761,5 }	CCl ₄	(ν ₁ + ν ₄)	767,4 } 765,9 } 764,5 } 762,1 } ^d 761,1 } 759,5 } 758,0 }

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
745,5	:CCl ₂	ν _{as} (Cl-C-Cl)	745,7 ^e
541,0	<i>syn</i> -ClC(S)SCl	ν (S-Cl)	
520,5	SCl ₂	ν _s (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	520,2 ^f

^a Referencia 6, ^b Referencia 7 (Espectro Raman de una solución de CCl₄),
^c Referencia 9, ^d Referencia 14, ^e Referencia 15, ^f Referencia 10.

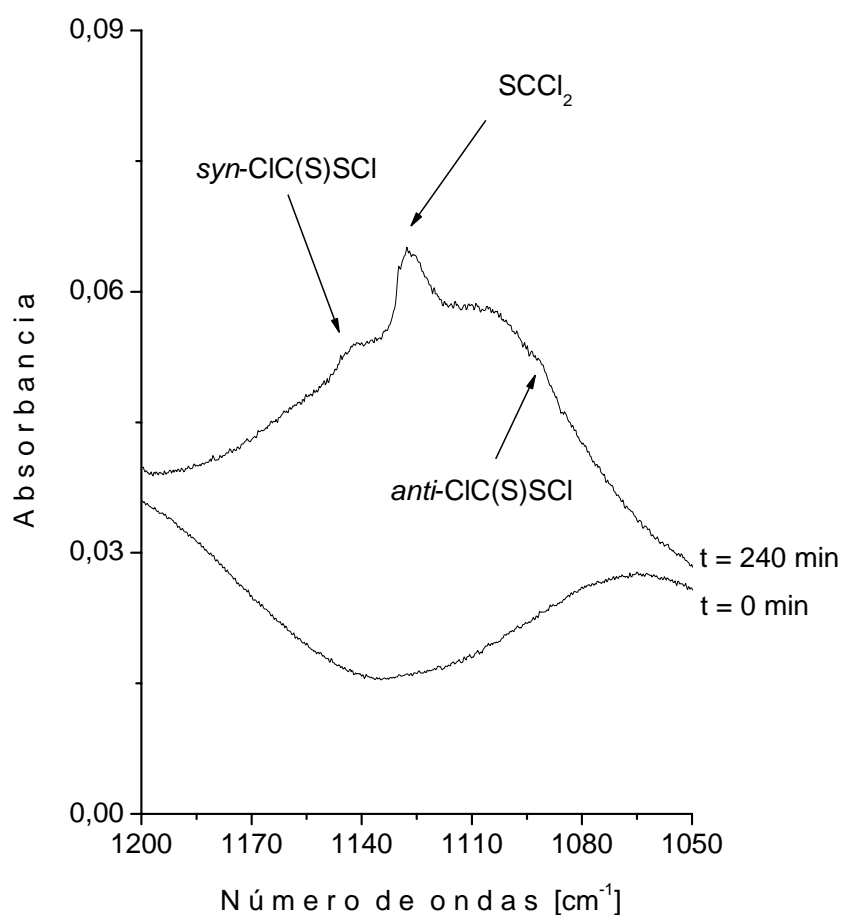


Figura 4.19. Espectros FTIR en la región de 1200 a 1050 cm⁻¹ de una matriz que contiene ICl, CS₂ y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

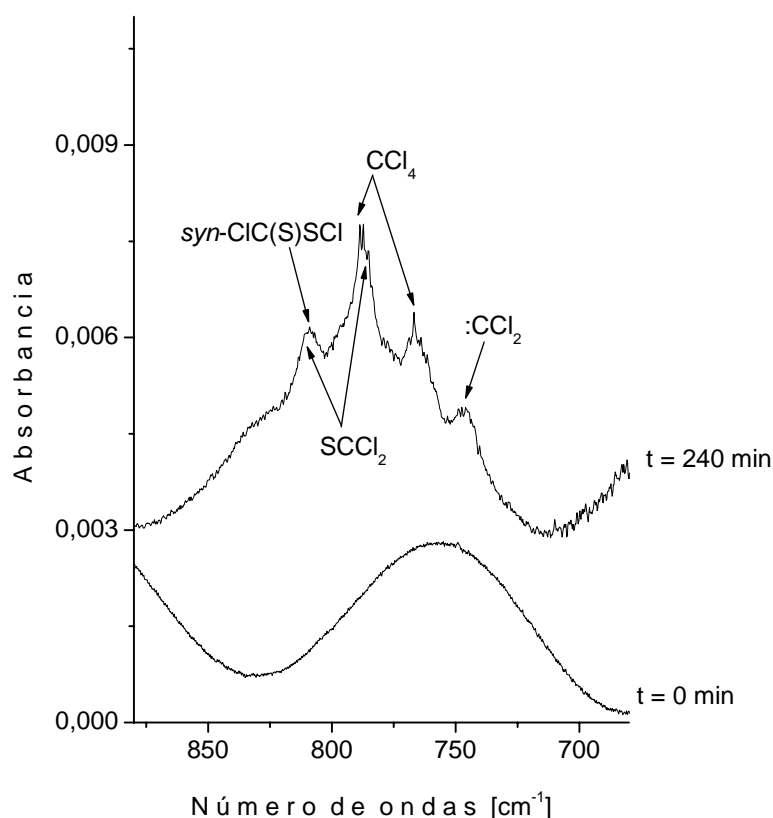


Figura 4.20. Espectros FTIR en la región de 880 a 650 cm^{-1} de una matriz que contiene ICl, CS_2 y Ar en una proporción 1:1:200 antes de la irradiación (inferior) y después de 240 minutos de irradiación (superior)

Aunque en esta reacción se esperaba obtener los nuevos compuestos ClC(S)SI, IC(S)SICI y IC(S)Cl, no hubo ninguna banda que llevara a pensar en la formación de alguno de estos compuestos. Después de 5 minutos de irradiación se observaron tres bandas en el espectro alrededor de 1482, 1146 y 1128 cm^{-1} . La banda a 1481,9 cm^{-1} se identificó en las reacciones con Cl_2 y BrCl como el complejo $\text{Cl}^{\bullet}\cdots\text{SCS}$.⁷ La débil absorción infrarroja a 1145,6/1142,9 cm^{-1} se vio acompañada por el crecimiento de otras bandas a 808,9 y 541,0 cm^{-1} . Dichas bandas, tal como se observó en la reacción con Cl_2 , evidenciaron la formación del compuesto *syn*-ClC(S)SICI. La forma *anti* de este compuesto se evidenció por una pequeña banda alrededor de 1089 cm^{-1} que como se ha observado en las demás reacciones ambas especies se forman simultáneamente. La muestra de ICl, fue cuidadosamente purificada

para eliminar las impurezas de I₂ y Cl₂ que pudiera contener, además, no se identificó el complejo que forma el CS₂ con el Cl₂ después de la deposición, por tanto, los compuestos *syn* y *anti* del ClC(S)SCl debieron ser formados por el desprendimiento de átomos de cloro provenientes de dos moléculas de ICl. Al igual que en las demás reacciones descritas en este capítulo, la reacción se inicia por la disociación de la molécula dihalógena, ICl, en átomos de I y Cl. La interacción de los átomos de cloro con el CS₂ forma inicialmente los complejos de van der Waals descritos en párrafos anteriores. De este modo, un átomo de cloro con alta energía puede escapar del sitio de matriz y migrar hacia otro y de este modo formar el ClC(S)SCl. De igual manera se explica la formación del conocido compuesto SCl₂, cuyas bandas características a 1129,9/1127,7/1125,8, 811,1, 785,4 y 783,7 cm⁻¹ se observaron en la matriz. Además de estos productos, también se identificaron otras especies igualmente conocidas tales como el cloruro de azufre, SCl₂,¹⁰ y el carbeno :CCl₂,¹⁵ los cuales se reconocieron por las transiciones vibracionales alrededor de 521, 747 cm⁻¹, respectivamente, y el tetracloruro de carbono, CCl₄, identificado por los modos ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ cercanos a 789/787/786 y 767/765/764/762 cm⁻¹ respectivamente.¹⁴

4.7.1. Cálculos teóricos

En la reacción fotoquímica entre ICl y CS₂ se encontró que todas las especies que se producen como consecuencia del proceso fotoevolutivo ya han sido caracterizadas y estudiadas teóricamente. Los respectivos halogenuros de halogenotiocarbonilsulfenilo, XC(S)SY (X, Y = I, Cl) no se detectaron en la matriz a pesar de que su formación era esperada teniendo en cuenta el comportamiento observado en las experiencias realizadas con cloro, bromo y cloruro de bromo. Sin embargo, para descartar que el espectro obtenido experimentalmente haya sido malinterpretado debido a que los números de ondas de estas nuevas moléculas pudieran recaer en la misma región de las especies reconocidas, se realizó un estudio teórico de las posibles especies nuevas

que eran esperables se formaran en la matriz (*syn* y *anti*-ClC(S)SI, *syn* y *anti*-IC(S)SCL, *syn* y *anti*-IC(S)SI, IC(S)Cl y SCI₂) optimizando las estructuras y calculando los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada especie utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para el átomo de I.

4.7.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Cl, I, se graficaron las curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y respectivo usando la aproximación B3LYP. Al igual que en las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Cl, Br, descritas anteriormente en este capítulo, se encontraron dos mínimos de energía para las tres especies, correspondientes a las conformaciones *syn* y *anti*. Para la molécula ClC(S)SI, el cálculo mostró un comportamiento diferente con respecto a las demás moléculas de la familia. En este caso, el mínimo global lo constituyó la forma *anti* y no la *syn* como en las demás especies. Debido a esta divergencia en los resultados obtenidos con el método B3LYP para esta molécula, se realizaron cálculos usando la aproximación HF y MP2. Con ambas aproximaciones la estructura más estable encontrada es la conformación *syn*.

Cada mínimo de energía se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando los métodos HF, B3LYP y MP2. De este modo, se pudo confirmar que ninguno de estos productos se formaron en la fotorreacción, ya que los cálculos computacionales predicen números de ondas más bajos que los observados experimentalmente, es decir, los espectros vibracionales calculados no son comparables al de alguno de los productos identificados. Dichos resultados se muestran en las tablas 4.23 y 4.24 y las estructuras optimizadas se muestran en la figura 4.21.

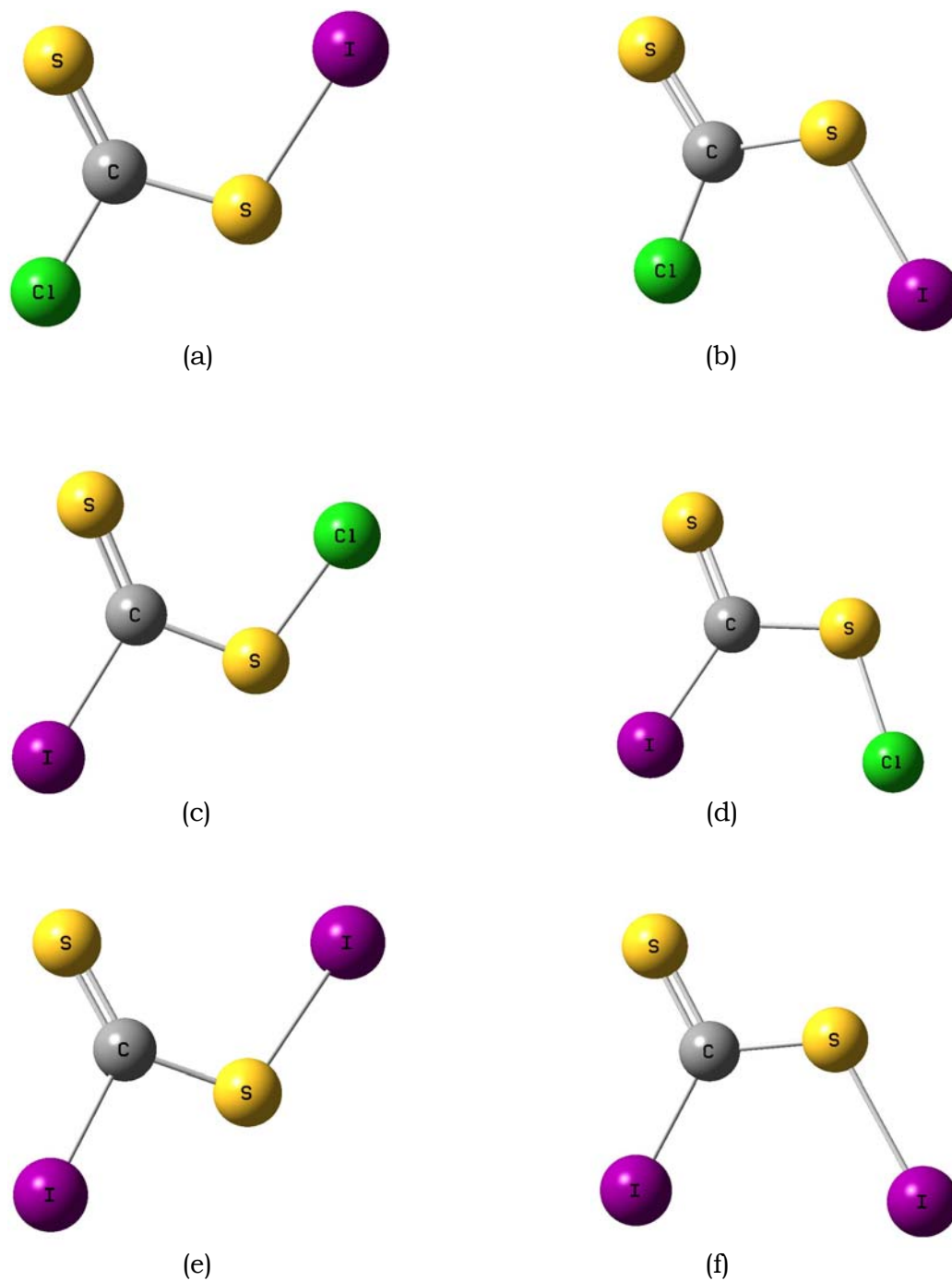


Figura 4.21. Estructuras optimizadas de las nuevas especies $XC(S)SY$, con $X, Y = Cl, I$, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I. (a) *syn*-ClC(S)SI, (b) *anti*-ClC(S)SI, (c) *syn*-IC(S)SCl, (d) *anti*-IC(S)SCl, (e) *syn*-IC(S)SI y (f) *anti*-IC(S)SI

Tabla 4.23. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo *syn*-XC(S)SY, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibraciona	<i>syn</i> -CIC(S)SI				<i>syn</i> -IC(S)SCI				<i>syn</i> -IC(S)SI			
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1105,6 (100)	1139,6 (100)	1183,1 (100)	1099,7 (100)	1171,5 (100)	1176,7 (100)	1095,3 (100)	1175,9 (100)	1174,8 (100)			
ν_{as} (X-C-S)	790,8 (44)	709,4 (45)	787,5 (73)	697,7 (75)	634,0 (22)	705,5 (33)	683,8 (21)	621,2 (13)	695,4 (30)			
ν_s (X-C-S)	496,4 (2)	497,5 (7)	519,2 (7)	442,3 (4)	439,7 (17)	461,8 (10)	431,0 (2)	420,9 (7)	449,5 (5)			
δ_{oop}^b (C=S)	465,1 (<1)	464,2 (1)	446,0 (1)	415,6 (1)	412,5 (2)	416,2 (3)	416,3 (<1)	412,2 (1)	422,8 (2)			
ν (S-Y)	391,3 (2)	381,8 (7)	397,9 (4)	523,5 (11)	472,6 (17)	531,0 (18)	354,1 (3)	322,6 (16)	350,5 (8)			
δ (X-C-S)	304,7 (<1)	296,2 (<1)	313,5 (<1)	212,9 (<1)	189,5 (1)	212,6 (1)	212,4 (<1)	186,9 (1)	212,1 (<1)			
δ (X-C-S)	196,1 (<1)	193,8 (<1)	203,0 (<1)	184,7 (<1)	177,0 (2)	190,9 (1)	124,4 (<1)	120,5 (<1)	128,7 (<1)			
δ (C-S-Y)	111,5 (<1)	103,2 (<1)	111,7 (<1)	135,6 (<1)	118,5 (<1)	136,4 (<1)	102,6 (<1)	91,9 (<1)	102,2 (<1)			
τ	63,0 (<1)	73,2 (<1)	71,9 (<1)	79,3 (<1)	91,9 (<1)	88,2 (<1)	57,2 (<1)	74,9 (<1)	65,9 (<1)			

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.24. Número de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo *anti*-XC(S)SY, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>anti</i> -ClC(S)SI			<i>anti</i> -Ic(S)SCI			<i>anti</i> -IC(O)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1071,2 (100)	1068,4 (85)	1136,9 (72)	1047,4 (100)	1056,5 (100)	1108,9 (100)	1040,0 (100)	1041,8 (91)	1096,7 (72)
ν_{as} (X-C-S)	860,9 (59)	872,0 (100)	894,2 (100)	781,1 (30)	802,8 (68)	823,9 (85)	768,6 (49)	802,7 (100)	818,2 (100)
ν_s (X-C-S)	478,0 (1)	477,1 (10)	495,6 (5)	339,6 (3)	328,7 (9)	345,1 (8)	295,5 (2)	286,9 (8)	296,8 (5)
δ_{oop}^b (C=S)	459,8 (<1)	461,3 (1)	436,4 (1)	408,5 (<1)	409,9 (2)	409,3 (3)	405,7 (<1)	406,4 (2)	409,2 (2)
ν (S-Y)	371,3 (5)	342,7 (22)	367,3 (10)	521,2 (15)	454,5 (43)	514,6 (38)	396,7 (6)	356,3 (42)	382,5 (22)
δ (X-C-S)	297,3 (1)	292,9 (9)	307,4 (3)	207,3 (<1)	203,6 (1)	271,8 (2)	230,4 (<1)	230,4 (3)	239,1 (2)
δ (X-C-S)	199,1 (<1)	193,0 (<1)	202,4 (<1)	260,0 (1)	259,5 (4)	214,6 (1)	171,5 (<1)	168,4 (<1)	176,8 (<1)
δ (C-S-Y)	111,9 (<1)	97,1 (1)	108,9 (<1)	122,6 (<1)	114,3 (1)	123,6 (1)	78,8 (<1)	70,2 (<1)	77,1 (<1)
τ	30,7 (<1)	62,1 (<1)	47,1 (0)	46,2 (<1)	79,2 (<1)	59,0 (<1)	23,1 (<1)	64,1 (<1)	48,9 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Para las moléculas IC(S)Cl y SCI₂ se calcularon también los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada una de ellas utilizando diferentes aproximaciones teóricas. Ninguno de los grupos de números de ondas que describen estas especies teóricamente están acordes a las absorciones observadas experimentalmente en esta experiencia. Los resultados se describen en la tabla 4.25 y las estructuras optimizadas por el método B3LYP se muestran en la figura 4.22.

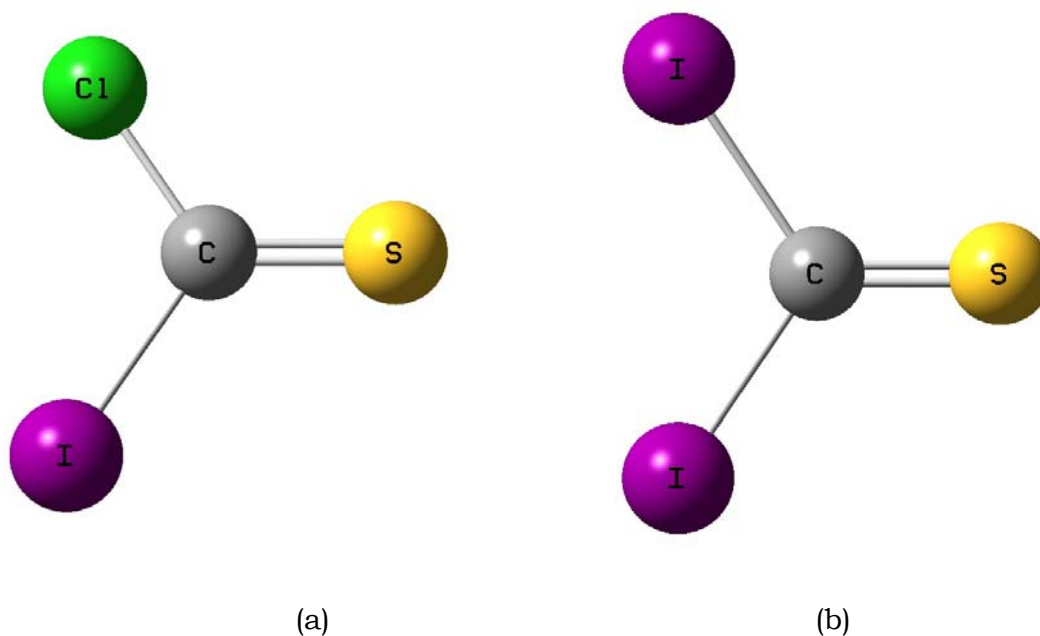


Figura 4.22. Estructuras optimizadas de las nuevas especies XC(S)Y, con X, Y = Cl, I, calculadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I. (a) IC(S)Cl y (b) IC(S)I

Tabla 4.25. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos del tipo XC(S)Y, con X, Y = Cl ó I. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	IC(S)Cl			SCI ₂		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1109,6 (100)	1117,2 (100)	1147,7 (97)	1090,8 (100)	1104,7 (100)	1116,0 (100)
ν_{as} (X-C-Y)	742,1 (55)	686,3 (82)	753,3 (100)	605,5 (48)	553,7 (74)	609,7 (83)
δ_{oop}^b (C=S)	423,0 (1)	429,3 (1)	433,2 (2)	377,4 (1)	385,8 (2)	393,0 (4)
ν_s (X-C-Y)	399,8 (3)	398,0 (6)	414,1 (8)	282,3 (1)	280,2 (3)	290,7 (4)
δ (X-C=S)	223,1 (<1)	220,7 (1)	232,6 (1)	200,0 (<1)	197,5 (1)	208,4 (1)
δ (X-C-Y)	206,6 (<1)	212,9 (<1)	221,5 (<1)	125,2 (<1)	128,5 (<1)	135,5 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de Cl, C y S y LANL2DZ para el átomo de I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

4.8. **Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr**

La reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr, se realizó de manera similar a las reacciones detalladas con anterioridad en este capítulo. Se prepararon mezclas con diferentes proporciones de IBr, CS₂, Ar y luego cada mezcla se depositó sobre la ventana enfriada a ~15 K utilizando la técnica de deposición por pulsos.

Una vez realizado el depósito sobre la matriz, se tomó el espectro infrarrojo observando las absorciones atribuidas al CS₂ libre además de las bandas débiles identificadas como el complejo de van der Waals CS₂⋯IBr estudiado recientemente.⁶ Dicho complejo se reconoció por el ν_{as} (S=C=S) a 1519,7, el ν_{as} (S=¹³C=S) a 1470,2 cm⁻¹, la activación del ν_s (S=C=S) a 655 cm⁻¹ y la δ_{op} (S=C=S) a 393,6 cm⁻¹.

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, tales como 1, 5, 30, 60, 120 y 240 minutos. El espectro mostró pocos cambios, aún en tiempos largos de irradiación. Dichos cambios se evidenciaron por bandas muy débiles centradas en las regiones del estiramiento antisimétrico del CS₂ y en la región del estiramiento tiocarbonílico.

Como en las demás reacciones descritas en este capítulo, la reacción se inicia con la disociación del IBr liberando átomos de bromo. Dichos átomos, interactúan con el CS₂ formando el complejo de van der Waals, Br[•]⋯SCS, pues desde los primeros minutos del proceso se observan las bandas atribuidas a éste a 1499,5 y 1493,9 cm⁻¹. En la zona tiocarbonílica se observó sólo una pequeña banda alrededor de 1138 cm⁻¹, la cual podría deberse probablemente a la formación de *syn*-BrC(S)SBr, pero las demás absorciones están en el nivel del ruido y de esta manera es imposible identificarlo con certeza.

4.8.1. Cálculos teóricos

Aunque la reacción fotoquímica entre el IBr y el CS₂ no tuvo el rendimiento necesario para identificar las especies formadas, se llevó a cabo un estudio teórico de los compuestos que podrían formarse en este proceso, tales como BrC(S)SI, IC(S)SBr y IC(S)Br, optimizando las estructuras y calculando los parámetros geométricos y el espectro vibracional de cada especie utilizando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de funciones bases LANL2DZ para los átomos de Br y I.

4.8.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional

Para las moléculas XC(S)SY, con X, Y = Br, I, se realizaron las curvas de energía potencial en función del ángulo de torsión X-C-S-Y respectivo usando la aproximación B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y un conjunto de bases LANL2DZ para los átomos de Br y I. También se encontraron dos mínimos de energía, *syn* y *anti*. Cada mínimo de energía se optimizó y se calculó el espectro vibracional usando los métodos HF, B3LYP y MP2. También se realizó la optimización de la molécula IC(S)Br usando los mismos métodos y se calculó su espectro vibracional. En esta reacción también puede formarse los compuestos cuyos ambos halógenos son yodo, dichas especies se estudiaron teóricamente en la reacción de ICl y CS₂.

Las tablas 4.26 a 4.28 listan los espectros vibracionales para las 5 especies (*syn* y *anti*-BrC(S)SI, *syn* y *anti*-IC(S)SBr y IC(S)Br) y la figura 4.23 muestra todas las estructuras optimizadas con el método B3LYP.

Tabla 4.26. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos *syn* y *anti* del BrC(S)SI. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>syn</i> -BrC(S)SI			<i>anti</i> -BrC(S)SI		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1102,1 (100)	1157,1 (100)	1187,0 (100)	1055,3 (100)	1055,8 (90)	1119,6 (85)
ν_{as} (Br-C-S)	725,3 (32)	651,4 (26)	707,3 (37)	809,2 (50)	830,6 (100)	830,0 (100)
ν_s (Br-C-S)	556,2 (2)	453,1 (7)	458,4 (6)	414,9 (3)	387,0 (24)	397,1 (16)
δ_{oop}^b (C=S)	441,9 (<1)	439,8 (1)	435,8 (2)	440,0 (<1)	493,4 (1)	427,3 (2)
ν (S-I)	370,5 (3)	348,6 (12)	369,5 (6)	336,3 (4)	323,4 (16)	325,8 (8)
δ (Br-C=S)	249,2 (<1)	231,8 (1)	240,4 (1)	254,7 (<1)	253,1 (4)	260,4 (2)
δ (Br-C-S)	149,5 (<1)	146,5 (<1)	153,5 (<1)	183,2 (<1)	178,9 (<1)	187,1 (1)
δ (C-S-I)	107,8 (<1)	99,7 (<1)	107,4 (<1)	90,0 (<1)	81,4 (<1)	88,1 (<1)
τ (Br-C-S-I)	59,2 (<1)	74,4 (<1)	67,1 (<1)	27,8 (<1)	59,9 (<1)	48,5 (<1)

^aTodos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

Tabla 4.27. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones^a para los compuestos *syn* y *anti* del IC(S)SBr. (Entre paréntesis se dan las intensidades IR relativas)

Modo vibracional	<i>syn</i> -IC(S)SBr				<i>anti</i> -IC(S)SBr			
	HF	B3LYP	MP2	MP2	HF	B3LYP	MP2	MP2
ν (C=S)	1219,0 (100)	1168,2 (100)	1180,0 (100)	1043,8 (100)	1043,8 (100)	1049,1 (100)	1098,5 (82)	
ν_{as} (I-C-S)	689,3 (22)	630,2 (21)	691,5 (28)	777,0 (35)	777,0 (35)	799,9 (76)	830,9 (100)	
ν_s (I-C-S)	448,5 (<1)	436,9 (4)	454,0 (5)	321,8 (2)	321,8 (2)	312,7 (9)	315,0 (8)	
ν (S-Br)	418,9 (9)	393,5 (24)	376,7 (11)	448,4 (8)	448,4 (8)	401,7 (33)	388,5 (26)	
δ_{oop}^b (C=S)	414,5 (1)	411,9 (2)	419,9 (3)	408,1 (<1)	408,1 (<1)	407,9 (2)	408,1 (3)	
δ (I-C=S)	212,6 (<1)	189,8 (1)	208,9 (1)	239,9 (<1)	239,9 (<1)	241,9 (2)	242,2 (2)	
δ (I-C-S)	145,5 (<1)	141,9 (<1)	145,1 (<1)	191,9 (<1)	191,9 (<1)	189,0 (<1)	191,6 (1)	
δ (C-S-Br)	116,9 (<1)	102,6 (<1)	111,1 (<1)	93,3 (<1)	93,3 (<1)	85,8 (<1)	88,0 (1)	
τ (I-C-S-Br)	66,4 (<1)	78,8 (<1)	73,8 (<1)	38,3 (<1)	38,3 (<1)	70,2 (<1)	58,4 (<1)	

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

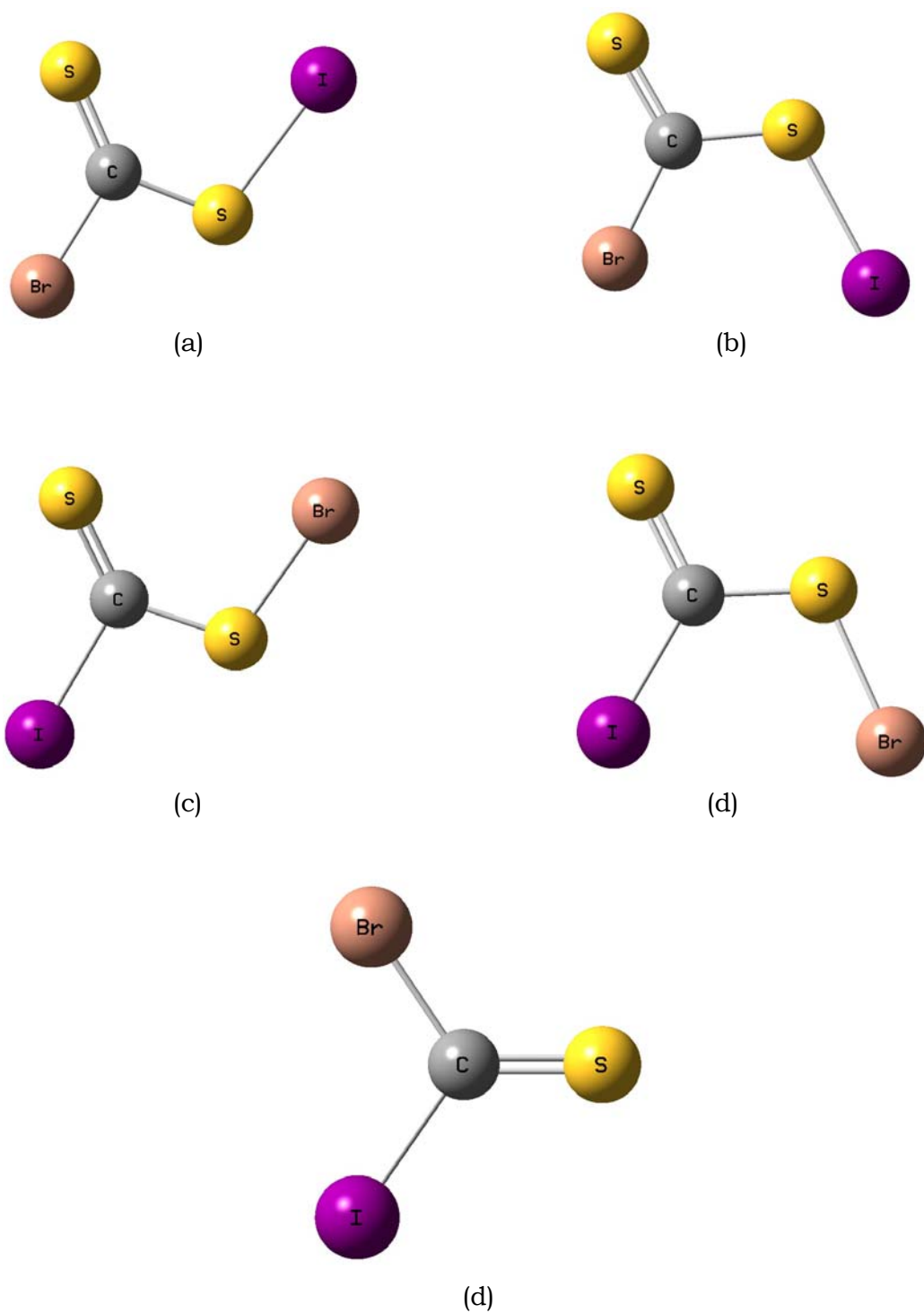


Figura 4.23. Estructuras optimizadas con el método B3LYP en combinación con un conjunto de bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I. (a) *syn*-BrC(S)SI, (b) *anti*-BrC(S)SI, (c) *syn*-IC(S)SBr, (d) *anti*-IC(S)SBr y (e) IC(S)Br

Tabla 4.28. Números de ondas calculados con diferentes aproximaciones para el IC(S)Br

Modo vibracional	Cálculos teóricos ^a		
	HF	B3LYP	MP2
ν (C=S)	1098,8 (100)	1111,4 (100)	1131,0 (100)
ν_{as} (I-C-Br)	659,3 (53)	606,0 (79)	637,7 (16)
δ_{oop}^b (C=S)	397,8 (1)	406,4 (2)	408,6 (<1)
ν_s (I-C-Br)	324,7 (1)	323,4 (3)	322,0 (1)
δ (I-C=S)	210,3 (<1)	208,9 (1)	220,9 (<1)
δ (I-C-Br)	151,2 (<1)	156,1 (<1)	161,3 (<1)

^a Todos los métodos teóricos se realizaron en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* para los átomos de C y S y LANL2DZ para los átomos de Br y I.

^b δ_{oop} Deformación fuera del plano.

REFERENCIAS

1. Khalil, M. A. K.; Rausmussen, R. A. *Atmos. Environ.* **1967**, *18*, 1805-1813.
2. Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F.; Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117-1119.
3. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
4. Bahou, M.; Lee, Y. C.; Lee, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 661-667.
5. Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D.; Jodl, H. J. *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151-159.

-
6. Romano, R. M.; Picone, A. L.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12129-12135.
 7. Wang, D.; Li, Y.-L.; Ho, W. S.; Leung, K. H.; Phillips, D. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 747-752.
 8. Sumiyoshi, T.; Nakayama, M.; Fujiyoshi, R.; Sawamura, S. *Rad. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 20-25.
 9. Hauswirth, W.; Willner, H. *Spectrochim. Acta A* **1979**, *35*, 263-269.
 10. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta Part A* **1980**, *36*, 989-995.
 11. Schallmoser, G.; Wurfel, B. E.; Thoma, A.; Caspary, N.; Bondybey, V. E. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *201*, 528-534.
 12. Senning, A. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1006-1007.
 13. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
 14. King, S. T. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1321-1330.
 15. Andrews, L.; Carver, T. G. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 896-902.
 16. Rogers, E.; Abramowitz, S.; Jacox, M.; Milligan, D. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2198-2204.
 17. Fournier, J.; Lalo, C.; Deson, J.; Vermeil, C. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2656-2659.
 18. Bondybey, V. E.; English, J. H.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1621-1625.
 19. Taylor, G. W.; Setser, D. W.; Coxon, J. A. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 108-117.
 20. Himmel, H.-J.; Downs, A. J.; Greene, T. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4191-4241.
 21. Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A.; Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
 22. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2638-2639.
 23. *Sulphur*; Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Suppl. Vol. 2; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, **1978**.

24. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J.; Tobón, Y. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.
25. Wight, C. A.; Ault, B. S.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 239-250.
26. Diderrich, G.; Haas, A. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3432-3440.