

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
CAPÍTULO 1 Espectroscopía de matrices	9
1.1. <i>Introducción</i>	9
1.2. <i>Descripción del equipo</i>	10
1.2.1. <i>Sistema de refrigeración</i>	11
1.2.1.1. <i>Criostato de doble Dewar</i>	11
1.2.1.2. <i>Criostato de ciclo abierto</i>	12
1.2.1.3. <i>Criostato de ciclo cerrado</i>	12
1.2.2. <i>Ventana o receptor para la muestra</i>	13
1.2.2.1. <i>Ventanas para espectroscopía IR</i>	13
1.2.2.2. <i>Ventanas para espectroscopía Raman</i>	13
1.2.2.3. <i>Ventanas para usar en espectroscopía de absorción electrónica</i>	14
1.2.2.4. <i>Receptor para espectroscopía de Resonancia de Espín Electrónico (ESR)</i>	15
1.2.3. <i>Sistema de vacío</i>	15
1.2.4. <i>Control de la temperatura</i>	15
1.2.5. <i>Sistema para manejo de gases</i>	16
1.2.6. <i>Sistema para la generación de especies</i>	16
1.2.6.1. <i>Fotólisis</i>	17
1.2.6.2. <i>Pirólisis</i>	18
1.2.6.3. <i>Celdas Knudsen</i>	19
1.2.6.4. <i>Descarga de microondas</i>	19
1.2.7. <i>Sistema de recepción y análisis de datos</i>	19
1.3. <i>Técnicas espectroscópicas</i>	20
1.3.1. <i>Infrarrojo de especies aisladas en matrices</i>	20

1.3.2. Raman de especies aisladas en matrices	20
1.3.3. Espectroscopia electrónica de especies aisladas en matrices	21
1.4. Preparación de la matriz	21
1.4.1. Gases para la formación de la matriz rígida	22
1.4.2. Relación molar o relación de la matriz	23
1.4.3. Mezcla de la especie o las especies con el gas de la matriz	23
1.4.4. Métodos de deposición de matrices	24
1.4.4.1. Deposición por pulsos	25
1.4.4.2. Deposición continua	26
1.4.5. Remoción de la matriz	27
1.5. Experimentos en matrices	27
1.5.1. Estudio de moléculas estables	28
1.5.2. Estudio de complejos moleculares	28
1.5.3. Estudio de equilibrios conformacionales	29
1.5.4. Fotoquímica de matrices	31
1.5.5. Reacciones fotoquímicas en matrices	31
1.5.6. Otras reacciones	33
1.6. Ventajas de la espectroscopia de matrices	34
1.7. Efectos de matriz	35
1.7.1. Efectos físicos	36
1.7.2. Efectos químicos	39
1.7.3. Efectos de jaula (Efecto "Cage")	40
1.8. Química computacional	40
REFERENCIAS	41
CAPÍTULO 2 Técnicas experimentales	43
2.1. Introducción	43
2.2. Técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas	44
2.3. Espectroscopia FTIR	44
2.4. Espectroscopia Raman	45
2.5. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC-MS	45

2.6. Fotoquímica de Matrices	46
2.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P	46
2.8. Espectroscopía UV visible	47
2.9. Difracción de rayos X	47
2.10. Química computacional	48
REFERENCIAS	48

CAPÍTULO 3 Reacciones Fotoquímicas en Matrices de Argón entre el OCS y Cl₂, BrCl, ICl ó IBr	53
3.1. Introducción	53
3.2. Preparación de las muestras	56
3.3. Cálculos teóricos	57
3.3.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional	58
3.4. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo, OCS, y el cloro, Cl ₂	59
3.4.1. Cálculos teóricos	67
3.5. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de bromo, BrCl	68
3.5.1. Cálculos teóricos	73
3.6. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el cloruro de yodo, ICl	73
3.6.1. Cálculos teóricos	78
3.6.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional	79
3.7. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbonilo OCS y el bromuro de yodo, IBr	81
3.7.1. Cálculos teóricos	87
3.7.1.1. Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional	87
REFERENCIAS	93

CAPÍTULO 4 Reacciones Fotoquímicas en Matriz de Argón	
entre el CS₂ y Cl₂, Br₂, BrCl, ICl ó IBr	95
4.1. <i>Introducción</i>	95
4.2. <i>Preparación de la muestras</i>	97
4.3. <i>Cálculos teóricos</i>	98
4.3.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	98
4.4. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloro, Cl₂</i>	100
4.4.1. <i>Cálculos teóricos</i>	111
4.4.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	111
4.5. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromo, Br₂</i>	117
4.5.1. <i>Cálculos teóricos</i>	125
4.5.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	126
4.6. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de bromo, BrCl</i>	135
4.6.1. <i>Cálculos teóricos</i>	144
4.6.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	144
4.7. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el cloruro de yodo, ICl</i>	153
4.7.1. <i>Cálculos teóricos</i>	157
4.7.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	158
4.8. <i>Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el sulfuro de carbono, CS₂, y el bromuro de yodo, IBr</i>	164
4.8.1. <i>Cálculos teóricos</i>	165
4.8.1.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	165
REFERENCIAS	169

CAPÍTULO 5 Estudio del ClC(O)OCH₂CH₃ mediante fotoquímica de matrices de Ar y N₂	173
5.1. <i>Introducción</i>	173
5.2. <i>Preparación de la muestra</i>	174
5.3. <i>Química computacional</i>	175
5.3.1. <i>Determinación de los parámetros geométricos y del espectro vibracional</i>	176
5.3.2. <i>Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones syn-anti y syn-gauche del ClC(O)OCH₂CH₃ a 25 °C</i>	177
5.4. <i>Estudio vibracional experimental por FTIR de matrices y fotoquímica</i>	179
REFERENCIAS	191
CAPÍTULO 6 CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃	195
6.1. <i>Introducción</i>	195
6.2. <i>Síntesis</i>	196
6.2.1. <i>Síntesis del CH₃OC(S)SK</i>	196
6.2.2. <i>Síntesis del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃</i>	197
6.3. <i>Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS</i>	198
6.3.1. <i>Preparación de la muestra y metodología</i>	198
6.3.2. <i>Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas</i>	200
6.4. <i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y de ¹³C</i>	202
6.5. <i>Química computacional</i>	202
6.5.1. <i>Determinación de los mínimos de energía potencial</i>	203
6.5.2. <i>Determinación de los parámetros geométricos</i>	208
6.5.3. <i>Determinación del espectro vibracional</i>	213
6.5.4. <i>Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I y II del CH₃OC(S)SSC(S)OCH₃ a 25 °C</i>	218
6.6. <i>Estudio vibracional experimental</i>	219
6.7. <i>Espectroscopía UV visible</i>	226
6.7.1. <i>Interacción con los solventes</i>	228

6.8. Fenómeno Raman prerresonante	230
REFERENCIAS	231
CAPÍTULO 7 (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃	233
7.1. Introducción	233
7.2. Síntesis	234
7.2.1. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SK	234
7.2.2. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(O)OCH ₃	235
7.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	235
7.3.1. Preparación de la muestra y metodología	236
7.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	237
7.3.3. Análisis de la impureza por GC-MS	239
7.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	240
7.4.1. ¹ H RMN	240
7.4.2. ¹³ C RMN	241
7.5. Química computacional	242
7.5.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	243
7.5.2. Determinación de los parámetros geométricos	247
7.5.3. Determinación del espectro vibracional	250
7.5.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SC(O)OCH ₃ a 25 °C	259
7.6. Estudio vibracional experimental	261
7.7. Fotoquímica de matrices	271
7.8. Espectro UV-visible	284
7.9. Estructura cristalina	284
REFERENCIAS	291
CAPÍTULO 8 (CH₃)₂CHOC(S)SSC(S)OCH(CH₃)₂	293
8.1. Introducción	293
8.2. Síntesis	294
8.2.1. Síntesis del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(S)OCH(CH ₃) ₂	294

8.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	295
8.3.1. Preparación de la muestra y metodología	295
8.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	296
8.4. Química computacional	298
8.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	299
8.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	301
8.4.3. Determinación del espectro vibracional	302
8.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ a 25 °C	305
8.5. Estudio vibracional experimental	306
8.6. Espectroscopía UV visible	314
8.7. Fenómeno Raman prerresonante	316
8.8. Estructura Cristalina	318
REFERENCIAS	326
CAPÍTULO 9 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	327
9.1. Introducción	327
9.2. Síntesis	328
9.2.1. Síntesis del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	328
9.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	329
9.3.1. Preparación de la muestra y metodología	329
9.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas	330
9.4. Química computacional	333
9.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	333
9.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	334
9.4.3. Determinación del espectro vibracional	336
9.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ a 25 °C	339

9.5. Estudio vibracional experimental	340
9.6. Espectroscopía UV visible	346
9.7. Estructura cristalina	349
REFERENCIAS	356
CAPÍTULO 10 ClC(O)SSSC(O)Cl	359
10.1. Introducción	359
10.2. Síntesis	360
10.2.1. Síntesis del ClC(O)SSSC(O)Cl	360
10.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	362
10.3.1. Preparación de la muestra y metodología	362
10.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectro de masas	363
10.4. Química computacional	366
10.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	366
10.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	369
10.4.3. Determinación del espectro vibracional	374
10.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones I, II y III del ClC(O)SSSC(O)Cl a 25 °C	378
10.5. Estudio vibracional experimental	380
10.6. Fotoquímica de matrices	386
REFERENCIAS	392
CAPÍTULO 11 ClC(O)SSCl	395
11.1. Introducción	395
11.2. Síntesis	396
11.2.1. Síntesis del ClC(O)SSCl	396
11.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS	403
11.3.1. Preparación de la muestra y metodología	403
11.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del ClC(O)SSCl	404
11.3.3. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del (CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(O)Cl	407

11.4. Química computacional	409
11.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial	410
11.4.2. Determinación de los parámetros geométricos	411
11.4.3. Determinación del espectro vibracional	414
11.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las dos conformaciones del ClC(O)SSCl a 25 °C	417
11.5. Estudio vibracional experimental	418
11.6. Fotoquímica de matrices	423
REFERENCIAS	428
CAPÍTULO 12 Perspectivas	433
12.1. Introducción	433
12.2. $(C_6H_5)_2PC(S)SSC(S)P(C_6H_5)_2$	434
12.2.1. Síntesis de $(C_6H_5)_2PNa$	435
12.2.2. Síntesis de $[(C_6H_5)_2PC(S)S][Net_4]$	436
12.2.3. Síntesis de $(C_6H_5)_2PC(S)SSC(S)P(C_6H_5)_2$	437
12.3. $(-)-[Mentil-OC(S)]_2S$	438
12.3.1. Síntesis del $(-)-Mentil-OC(S)SK$	439
12.3.2. Síntesis del $(-)-[Mentil-OC(S)SC(S)O-Mentil]$	439
12.3.3. Estructura cristalina	442
12.4. $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$	449
12.4.1. Síntesis del $CH_3OC(S)SK$	450
12.4.2. Síntesis del $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$	450
12.5. $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$	453
12.5.1. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SK$	454
12.5.2. Síntesis del $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$	454
12.6. $CH_3OC(S)SP(Cl)(C_6H_5)$	457
12.6.1. Síntesis del $CH_3OC(S)SP(Cl)(C_6H_6)$	457
12.7. $[CH_3OC(S)SP]_2(C_6H_5)$	459
12.7.1. Síntesis del $[CH_3OC(S)SP]_2(C_6H_6)$	459
12.8. $[CH_3OC(S)S]_2PC(CH_3)_3$	461
12.8.1. Síntesis del $[CH_3OC(S)S]_2PC(CH_3)_3$	461
12.9. Formación de complejos de coordinación	462
12.9.1. Reacción de $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ y $(RhCODCl)_2$	463
12.9.2. Reacción de $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ y K_2PtCl_4	465

12.9.3. Reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	466
12.9.4. Reacción de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ y $\text{NiCl}_2(\text{Etanol})_2$	468
REFERENCIAS	471
CAPÍTULO 13 Conclusiones	473
13.1. Introducción	473
13.2. PRIMERA PARTE: Fotoquímica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas	474
13.2.1. Reacciones fotoquímicas entre OCS y XY (Capítulo 3)	474
13.2.2. Reacciones fotoquímicas entre CS_2 y XY (Capítulo 4)	477
13.2.3. Comparación de los resultados de las reacciones fotoquímicas usando OCS o CS_2	481
13.2.4. Fotoquímica del Cloroformiato de etilo, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ en condiciones de matriz (Capítulo 5)	483
13.3. SEGUNDA PARTE: Análisis vibracional, conformacional y teórico de moléculas que contienen los grupo $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ y $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$	484
13.3.1. Estudio del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$ (Capítulo 6)	484
13.3.2. Estudio del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ (Capítulo 7)	487
13.3.3. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ (Capítulo 8)	489
13.3.4. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})]_2\text{S}$ (Capítulo 9)	489
13.3.5. Estudio del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSSC}(\text{O})\text{Cl}$ (Capítulo 10)	490
13.3.6. Estudio del $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$ (Capítulo 11)	492
13.3.6.1. Comparación de las absorciones asignadas al $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}$, obtenidas en el estudio fotoquímico en matrices entre el OCS y Cl_2 , con las correspondientes al compuesto sintetizado	493
13.3.7. Comparación de las diferentes propiedades medidas para las moléculas sintetizadas	494
13.4. Perspectivas	499
REFERENCIAS	501
PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO	503