



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

***Aislamiento de sustancias halogenadas en matrices  
criogénicas de gases inertes: formación de complejos de  
van der Waals y su evolución fotoquímica***

---

**Tesista: Michelle Tatiana Custodio Castro**

**Directora: Rosana Mariel Romano**

**Año: 2024**



Tesis presentada  
para obtener el grado de

**DOCTORA DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,  
Área Química  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**“Aislamiento de sustancias halogenadas en matrices  
criogénicas de gases inertes: formación de complejos de van  
der Waals y su evolución fotoquímica”**

**Michelle T. Custodio Castro**

**Bajo la dirección de la Dra. Rosana M. Romano**





Este trabajo de Tesis fue realizado en  
CEQUINOR (CONICET–UNLP Asociado a CIC–PBA)  
Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino”



## AGRADECIMIENTOS

---

A la Educación Pública, Gratuita y de Calidad.

A la Universidad Nacional de La Plata.

A la Facultad de Ciencias Exactas, donde alcancé mi título de grado y tuve la oportunidad de desempeñarme como docente.

Al CONICET, por otorgarme la Beca Doctoral que me permitió realizar esta Tesis. Así como también a la Agencia I+D+i y la UNLP por todo el apoyo financiero recibido.

A CEQUINOR, por abrirme las puertas para realizar esta Tesis. Llegué siendo estudiante de grado al Proyecto de Extensión "Diagnóstico de Litiasis", del cual sigo formando parte, y hoy lo considero mi segundo hogar.

A mi Directora de Tesis, Rosana M. Romano, por su invaluable guía y orientación. Desde el inicio de esta Tesis Doctoral, en el contexto de la pandemia de COVID-19, su asesoramiento constante y disposición resultaron fundamentales, tanto en el ámbito académico como en el personal.

Al Dr. Carlos O. Della Védova, por sus contribuciones y discusiones académicas que han enriquecido siempre los análisis y estudios realizados.

A la Dra. Luciana M. Tamone, por su guía en mis primeros pasos frente a las metodologías experimentales, en el contexto de reapertura de CEQUINOR durante el DISPO (distanciamiento social preventivo y obligatorio).

A todas las personas que formaron parte de CEQUINOR durante estos años. A Noelia Borean, responsable del taller de vitroplastía, por su disposición en todo momento. A mis compañeros de oficina, por todos los momentos, eventos científicos y viajes compartidos. Agustina Piccolini, por confiar en mí para la tarea de tutora de su Tesis de Licenciatura.

A la Dra. Sophie Sobanska y Dr. Stéphane Coussan, por todo el trabajo en colaboración realizado, que aún continúa, en Argentina y Francia. Al programa ECOS (A18ST03) por el apoyo financiero. A Christian Aupetit por la asistencia experimental y Joëlle Mascetti por sus contribuciones académicas.

A mi familia, que siempre ha sido mi pilar fundamental en la vida, gracias por todo el amor y paciencia. Un reconocimiento especial a Rosita, mi ejemplo de fortaleza, y las más pequeñas, Hannah, Rachel y Melanie, siempre contagiando su inmenso cariño y alegría. Ema, por su amor, compañía y comprensión incondicional.







# Contenido

---

Objetivos .....	1
-----------------	---

## Capítulo 1: “Introducción”

1.1 Introducción .....	5
1.2 Matrices criogénicas de gases inertes.....	7
1.2.1 Sustancias novedades.....	8
1.3 Sustancias de interés ambiental.....	10
1.3.1 VOCs y NMVOCs .....	10
1.3.2 LLS y VSLS .....	11
1.3.3 Fuentes naturales de sustancias halogenadas en la atmósfera .....	12
1.4 Referencias .....	15

## Capítulo 2: “Materiales y Métodos”

2.1 Técnicas experimentales .....	21
2.1.1. Línea de vacío .....	21
2.1.1.2 Purificación de sustancias .....	22
2.1.1.3 Carga de balón para experiencias de matriz .....	23
2.1.2 Espectroscopia FTIR .....	24
2.1.3 Espectroscopia UV–visible .....	26
2.1.4 Matrices criogénicas de gases inertes .....	27
2.1.4.1 Equipos de Matrices criogénicas de CEQUINOR .....	27
2.1.4.2 Equipo de Matrices criogénicas de la Universidad de Wuppertal .....	31
2.1.4.3 Equipo de Matrices criogénicas del ISM .....	31
2.1.4.4 Equipo de Matrices criogénicas del PIIM .....	33
2.1.5 Annealing .....	34
2.1.6 Fotoquímica.....	35
2.1.6.1 Fotoquímica de matrices criogénicas de gases inertes .....	35
2.1.6.2 Fotoquímica en fase gaseosa .....	36

2.2 Cálculos computacionales .....	38
2.2.1 Métodos teóricos .....	38
2.2.1.1 Método MP2 .....	38
2.2.1.2 Método DFT .....	39
2.2.1.2.1 <i>Funcionales híbridos</i> .....	39
2.2.2 Conjunto de funciones base .....	40
2.2.3 Error por superposición de bases (BSSE) .....	41
2.2.4 Energía de interacción “donor–aceptor” .....	43
2.2.5 Poblaciones relativas de confórmeros .....	43
2.3 Referencias .....	45

### **Capítulo 3: “CS<sub>2</sub> y CIF aislados en matriz de Ar: “Complejo prerreactivo” y productos fotoquímicos noveles”**

3.1 Introducción .....	49
3.2 Materiales y métodos .....	50
3.3 Resultados y discusión .....	52
3.3.1 <i>Aislamiento del complejo de van der Waals CS<sub>2</sub>···CIF en matriz de Ar</i> .....	52
3.3.1.1 <i>Espectro inicial de la mezcla CS<sub>2</sub>:CIF:Ar</i> .....	52
3.3.2 <i>Fotoquímica del complejo molecular CS<sub>2</sub>···CIF en matriz de Ar</i> .....	56
3.3.2.1 <i>Productos fotoquímicos noveles</i> .....	57
3.3.2.2 <i>Fotoactividad de las especies XC(S)SY</i> .....	61
3.4 Cálculos computacionales .....	65
3.4.1 <i>Monómeros</i> .....	65
3.4.2 <i>Complejos de van der Waals</i> .....	67
3.4.2.1 <i>Complejo molecular SCS···CIF</i> .....	67
3.4.2.2 <i>Complejo molecular SCS···FCI</i> .....	68
3.4.2.3 <i>Comparación de los resultados experimentales y teóricos</i> .....	70
3.4.2.4 <i>Isotopólogos e isotopómeros</i> .....	72
3.4.2.5 <i>Energías involucradas y sus correcciones</i> .....	74
3.4.3 <i>Análisis NBO</i> .....	76
3.4.4 <i>Cálculos TD-DFT</i> .....	78

3.4.5 Compuestos noveles $XC(S)SY$ .....	80
3.4.5.1 Comparación de los resultados experimentales y teóricos .....	83
3.5 Conclusiones .....	85
3.6 Referencias .....	86

**Capítulo 4: “Moléculas del tipo  $XC(W)ZY$  con  $X, Y = F, Cl, Br$  y  $W, Z = O, S, Se$ : estabilidad de sus isómeros conformacionales”**

4.1 Introducción .....	93
4.2 Materiales y métodos .....	95
4.3 Resultados y discusión .....	96
4.3.1 Elección del método teórico .....	96
4.3.2 Estabilidad relativa conformacional de las moléculas $XC(W)ZY$ .....	97
4.3.3 Análisis NBO .....	110
4.4 Conclusiones .....	119
4.5 Referencias .....	120

**Capítulo 5 “Aislamiento de complejos intermoleculares entre  $CHBr_3$  y sustancias de interés atmosférico”**

5.1 Introducción .....	125
5.2 Materiales y métodos .....	127
5.3 Resultados y discusión .....	129
5.3.1 Aislamiento de $CHBr_3$ y $CDBr_3$ en matrices criogénicas de gases inertes ....	132
5.3.1.1 Cálculos teóricos $CH(D)Br_3$ .....	139
5.3.2 Homoagregados de bromoformo .....	143
5.3.2.1 Fotoquímica de matrices de $CHBr_3:Ar$ .....	147
5.3.2.2 Cálculos teóricos .....	148
5.3.2.3 Comparación de los resultados experimentales y teóricos de los homoagregados de $CHBr_3$ y $CDBr_3$ .....	160
5.3.3 Complejos de van der Waals $CHBr_3:CO$ .....	163
5.3.3.1 Fotoquímica del complejo $CHBr_3:CO$ .....	166

5.3.3.2 Cálculos teóricos de los complejos 1:1 $\text{CHBr}_3:\text{CO}$ .....	170
5.3.3.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	177
5.3.4 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	179
5.3.4.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	184
5.3.4.1 Cálculos teóricos complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	186
5.3.4.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	193
5.3.5 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	194
5.3.5.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{OH}_2$ .....	199
5.3.5.1 Cálculos computacionales del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	201
5.3.5.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	206
5.4 Conclusiones .....	207
5.5 Referencias .....	209

## Capítulo 6 “Evolución fotoquímica del $\text{CHBr}_3$ en presencia de $\text{O}_2$ ”

6.1 Introducción .....	215
6.2 Materiales y métodos .....	217
6.3 Resultados y discusión .....	218
6.3.1 Fotoquímica en fase gaseosa .....	218
6.3.1.1 Fotólisis del $\text{CHBr}_3$ .....	218
6.3.1.2 Fotoevolución de $\text{CHBr}_3$ en presencia de $\text{Cl}_2$ .....	222
6.3.1.3 Fotooxidación del $\text{CHBr}_3$ .....	224
6.3.1.4 Fotoevolución de $\text{Br}_2$ en presencia de $\text{CO}$ .....	229
6.3.1.5 Espectroscopia UV-visible .....	231
6.3.1.6 Mecanismo de reacción en fase gaseosa .....	234
6.3.2 Aislamiento de $\text{CHBr}_3$ y $\text{O}_2$ en matrices de Ar .....	235
6.3.3 Fotoquímica de matrices .....	237
6.3.3.1 Fotoquímica en la región visible ( $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) .....	238
6.3.3.2 Fotoquímica en la región $350 \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ .....	238
6.3.3.3 Fotoquímica en la región $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$ .....	240
6.3.3.4 Fotoquímica en el amplio espectro $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ .....	240

6.3.2.1 Matriz de $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ ¿y cloro?	243
6.3.4 Cálculos computacionales	245
6.3.5 Análisis del comportamiento cinético de las nuevas absorciones	251
6.3.6 Comparación de resultados experimentales y teóricos	254
6.4 Conclusiones	255
6.5 Referencias	258

## Capítulo 7 “Agregados moleculares de halometanos $\text{CH}_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )”

7.1 Introducción	265
7.2 Materiales y métodos	266
7.2.1 Materiales y métodos usados en CEQUINOR	266
7.2.2 Materiales y métodos usados en Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Francia	267
7.2.2.1 Metodología Experimental	267
7.2.2.2 Cálculos teóricos	268
7.2.3 Materiales y métodos usados en Physics of the Interactions of Ions and Molecules (PIIM), Université de Marseille, Francia	268
7.3 $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Resultados y discusión	269
7.3.1 Homoagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n$	269
7.3.1.1 Cálculos teóricos de homoagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n$	269
7.3.1.2 Estudio experimental de homoagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n$	273
7.3.2 Heteroagregados $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$	280
7.3.2.1 Cálculos teóricos de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$	280
7.3.2.2 Estudio experimental de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$	297
7.4 $\text{CH}_3\text{Br}$ . Resultados y discusión	306
7.4.1 Homoagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n$	306
7.4.1.1 Estudio teórico de homoagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n$	306
7.4.1.2 Estudio experimental de homoagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n$	311
7.4.2 Heteroagregados $\text{CH}_3\text{Br} \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$	318
7.4.2.1 Cálculos teóricos de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$	318
7.4.2.2 Estudio experimental de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$	333

7.5 Aislamiento de CH <sub>3</sub> I sobre ASW, I <sub>c</sub> y I <sub>h</sub> .....	342
7.6 Conclusiones .....	347
7.7 Referencias .....	349
<b>Publicaciones</b> .....	<b>353</b>



## OBJETIVOS

---

### Objetivo general

Estudiar reacciones fotoquímicas, incluyendo el aislamiento de complejos prerreactivos, en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas y en fase gaseosa entre moléculas que contienen átomos de flúor, cloro y/o bromo y otras especies químicas pequeñas de interés atmosférico.

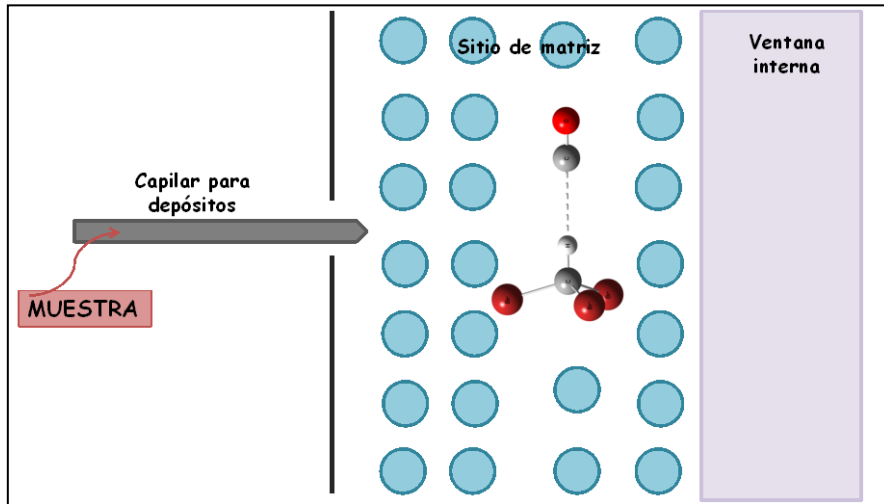
### Objetivos específicos

- Estudiar los mecanismos de reacciones fotoquímicas en matrices entre ClF y CS<sub>2</sub> mediante la detección de los iniciadores, intermediarios y productos finales de reacción.
- Obtener nuevas especies fluoradas (moléculas, en particular del tipo XC(S)SY con X, Y = halógeno, conformeros de alta energía, radicales libres, complejos moleculares o aductos) a partir de reacciones fotoquímicas en matrices entre ClF y CS<sub>2</sub>.
- Estudiar teóricamente las preferencias conformacionales de especies de fórmula general XC(W)ZY con X, Y = F, Cl, Br y W, Z = O, S, Se.
- Aislar complejos moleculares entre bromoformo (CHBr<sub>3</sub>) o halometanos (CH<sub>3</sub>X, X = Cl, Br) y otras sustancias de interés atmosférico en matrices criogénicas de gases inertes. Estudiar de la evolución fotoquímica de estos sistemas.
- Estudiar las propiedades vibracionales de las especies nuevas obtenidas.
- Estudiar teóricamente los sistemas empleando métodos *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad.



# Capítulo 1

## Introducción



## Contenido

---

1.1 Introducción .....	5
1.2 Matrices criogénicas de gases inertes.....	7
1.2.1 Sustancias noveles .....	8
1.3 Sustancias de interés ambiental.....	10
1.3.1 VOCs y NMVOCs.....	10
1.3.2 LLS y VSLS .....	11
1.3.3 Fuentes naturales de sustancias halogenadas en la atmósfera.....	12
1.4 Referencias .....	15

## 1.1 Introducción

---

El trabajo de esta Tesis comenzó a desarrollarse en abril del año 2020, en el inicio del aislamiento social preventivo obligatorio (ASPO) debido a la pandemia de COVID-19 que provocó una crisis a nivel mundial. El abordaje de las metodologías experimentales y teóricas fue un gran desafío en este contexto. A continuación se describen brevemente, a modo de introducción, los contenidos de los Capítulos de este trabajo de Tesis.

En el **Capítulo 2**, "*Materiales y Métodos*" se presentan las técnicas experimentales empleadas y se describen los métodos computacionales utilizados.

La primera parte de esta Tesis se dedicó al estudio de especies novedades, tanto de forma experimental como teórica. En el **Capítulo 3**, "*CS<sub>2</sub> y CIF aislados en matriz de Ar: "Complejo prerreactivo" y productos fotoquímicos novedades*", se describe la obtención de nuevas especies, moléculas del tipo XC(S)SY (con X, Y = halógeno) a partir de reacciones fotoquímicas entre CIF y CS<sub>2</sub> en matrices de Ar. Estas experiencias fueron realizadas con anterioridad por el Dr. Carlos Della Védova en la Universidad de Wuppertal, Alemania. El análisis de estas experiencias, incluyendo el estudio computacional de los posibles productos y la elucidación de los mecanismos fotoquímicos, me permitió trabajar durante el período de ASPO. Los resultados fueron plasmados en una publicación [1]. En el **Capítulo 4**, "*Moléculas del tipo XC(W)ZY con X, Y = F, Cl, Br y W, Z = O, S, Se: estabilidad de sus isómeros conformacionales*", se presenta el estudio teórico a nivel DFT de especies del tipo XC(W)ZY donde X e Y son halógenos, Z y W calcógenos, iguales o diferentes (X, Y = Cl, F, Br y Z, W = O, S, Se). Se investigó la relación entre el efecto hiperconjugativo y anomérico en la estabilidad relativa de los conformeros *syn* y *anti* de estas moléculas, en términos de la teoría NBO. El manuscrito de este trabajo se encuentra en evaluación al momento de la presentación de esta Tesis [2].

En la segunda parte se estudiaron diferentes especies halogenadas aisladas en condiciones de matrices criogénicas, y su evolución fotoquímica, tanto en ausencia como en presencia de otras sustancias de interés atmosférico. En el **Capítulo 5**, "*Aislamiento de complejos intermoleculares entre CHBr<sub>3</sub> y sustancias de interés atmosférico*", se presentan los resultados del aislamiento de bromoformo (CHBr<sub>3</sub>) en matrices criogénicas de gases inertes. En estos estudios se detectó la formación de homoagregados (CHBr<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y se aislaron los heteroagregados CHBr<sub>3</sub>:CO, CHBr<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN y CHBr<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. Se estudió además el complejo molecular de van der Waals CHBr<sub>3</sub>:CS<sub>2</sub>, como parte de la Tesis de Licenciatura de Agustina Piccolini. Cabe mencionar que me desempeñé como Tutora de esta Tesis, participando tanto en la realización de las experiencias como en el análisis de las mismas, incluyendo el modelado computacional de las especies formadas. A pesar de que la descripción

de estas experiencias no serán incluidas en este trabajo, se realizará una comparación de las propiedades de los complejos entre bromoformo y sulfuro de carbono con los aquí estudiados. En el **Capítulo 6**, “Evolución fotoquímica del  $\text{CHBr}_3$  en presencia de  $\text{O}_2$ ”, se estudió la evolución fotoquímica del  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ , dando lugar a  $\text{CO}$ ,  $\text{HBr}$  y  $\text{Br}$  como productos, en matrices criogénicas de  $\text{Ar}$  y en fase gaseosa. Finalmente, en el **Capítulo 7**, “Agregados moleculares de halometanos  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )”, se estudiaron los haloformos del tipo  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) aislados en matrices criogénicas de  $\text{Ar}$ . Además, se analizó la interacción de  $\text{CH}_3\text{I}$  con la superficie de hielo con estructura amorfa, hexagonal y cubica, ASW,  $\text{I}_h$  e  $\text{I}_c$ , respectivamente, por sus nombres en inglés. Estas investigaciones dieron origen a una publicación en la revista *ACS Earth and Space Chemistry* [3]. Parte de las experiencias presentadas en este Capítulo fueron realizadas en las Universidades de Bordeaux y Marseille, Francia. Para una mayor claridad, las conclusiones se encuentran al final de cada capítulo.

## 1.2 Matrices criogénicas de gases inertes

---

La búsqueda de nuevas sustancias ha sido un tema central en las investigaciones científicas a lo largo de la historia. La obtención, aislamiento y caracterización de sustancias nuevas son aspectos cruciales que continúan siendo objeto de estudio de diversas disciplinas, tales como la medicina, química inorgánica, biología, bioquímica. La técnica de matrices criogénicas de gases inertes tuvo sus inicios en 1920, con los experimentos en N<sub>2</sub> sólido de Vegard [4]. En el año 1954 Pimentel y colaboradores lograron poner a punto la técnica, acoplada a la espectroscopia infrarroja, para el estudio de especies inestables y radicales libres. A partir de entonces, esta técnica tomó el nombre en inglés de “*matrix isolation*” [5]. Esta metodología es particularmente útil para el aislamiento de sustancias inestables termodinámicamente, altamente reactivas o con tiempos de vida muy cortos, así como también para el estudio de interacciones intermoleculares.

Entre las características más relevantes de la técnica se pueden mencionar: la temperatura de trabajo, alrededor de 10 K, y la necesidad de trabajar en condiciones de alto vacío, con presiones del orden de 10<sup>-7</sup> mbar. Otra característica importante es la dilución de la especie en estudio respecto al gas inerte empleado, por ejemplo en proporciones 1:200, 1:1000 o 1:5000, según el estudio que se desee realizar. La temperatura de trabajo debe garantizar que el gas inerte forme una matriz sólida, generando un entorno rígido donde se encuentran aisladas las especies de interés [5], en las denominadas cajas o sitios de matriz. Como consecuencia de este aislamiento, disminuyen las interacciones intermoleculares entre las especies. Por otro lado, la rotación molecular se encuentra inhibida, a excepción de moléculas muy pequeñas, como por ejemplo el HCl. Lo expuesto anteriormente conduce a la obtención de espectros con bandas más agudas y definidas, respecto a las fases condensadas y fase gaseosa. Las características de los espectro IR permiten distinguir entre espectros de especies muy similares, como los de isómeros conformacionales [6], o los de homo o heteroagregados con respecto a los monómeros que los originan.

La técnica de aislamiento en matrices criogénicas de gases inertes se ha desarrollado y utilizado junto a otras técnicas tales como vaporización láser, *quantum hosts* y diferentes espectroscopias: FTIR, resonancia de espín electrónico, absorción óptica, fluorescencia inducida por láser, láser en jet supersónico. La espectroscopia FTIR es la técnica más utilizada para el estudio de especies aisladas en matrices; permite detectar especies reactivas, radicales libres, conformeros de alta energía y complejos moleculares [7]. En condiciones de matriz se pueden formar complejos moleculares con interacciones débiles, es decir, de naturaleza no covalente, principalmente de van der Waals o electrostática, entre los monómeros aislados en el mismo sitio de matriz. A partir del estudio vibracional de las especies aisladas, es

posible realizar una caracterización de las mismas. El crecimiento de la química computacional también ha impulsado el empleo de la técnica de matrices criogénicas, ya que permite simular los espectros teóricos de las especies novedosas o intermedias, de las cuales se carece de bibliografía.

### 1.2.1 Sustancias novedosas

Nuestro grupo de investigación se ha dedicado desde sus inicios a estudios espectroscópicos, incluyendo la espectroscopia FTIR de matrices criogénicas, especializándose principalmente en el estudio de sustancias halogenadas. Estos estudios han permitido detectar numerosos complejos intermoleculares, radicales libres, conformeros de alta energía, intermedios, y productos novedosos, así como también la elucidación de mecanismos de fotólisis y de reacciones fotoquímicas.

Los complejos intermoleculares tienen un rol decisivo en la posterior evolución del sistema, actuando como iniciadores y direccionadores de reacción. El aislamiento en matrices criogénicas acoplado a técnicas fotoquímicas ha demostrado tener gran relevancia en la obtención de nuevas especies, que no se habían logrado obtener mediante técnicas convencionales [8,9]. Nuestro grupo de investigación ha estudiado numerosos sistemas del tipo  $W=C=Z$ , siendo W y Z calcógenos y XY halógenos o interhalógenos (X, Y = F, Cl, Br, I.). La fotoevolución de estos sistemas conduce a moléculas covalentes pentaatómicas [1,9–17], que pueden presentar dos conformeros, *syn* y *anti*, respecto a la posición de los enlaces C=W y Z–Y (Figura 1.1).

En el **Capítulo 3** se presenta el estudio del complejo intermolecular formado entre  $CS_2$  y el interhalógeno ClF. La posterior evolución fotoquímica del complejo  $CS_2 \cdots ClF$  condujo a la obtención de dos moléculas novedosas cada una con sus conformeros *syn* y *anti*: *syn*-FC(S)SCl, *anti*-FC(S)SCl, *syn*-ClC(S)SF y *anti*-ClC(S)SF.

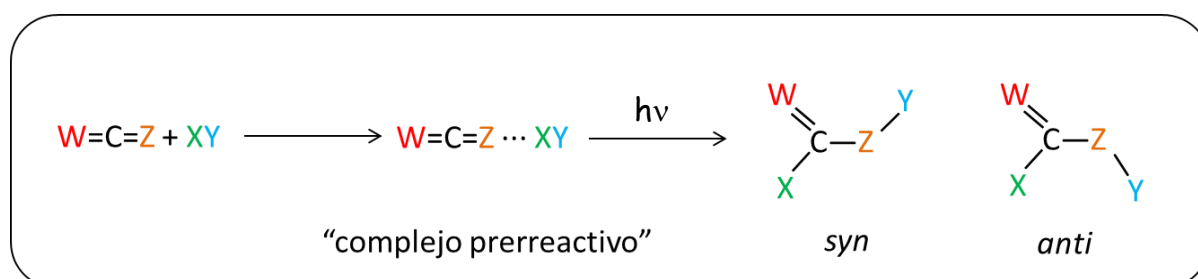


Figura 1.1. Representación esquemática de una reacción entre  $W=C=Z$  (W, Z = O, S, Se) y halógenos o interhalógenos XY (X, Y = F, Cl, Br, I.).



En el **Capítulo 4**, se presentarán los resultados del estudio teórico de los conformeros *syn* y *anti* de 72 moléculas pertenecientes a la familia XC(W)ZY con X, Y = F, Cl, Br y W, Z = O, S, Se, utilizando la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). Parte de estas especies han sido estudiadas de forma experimental por nuestro grupo de investigación, investigaciones iniciadas en la tesis doctoral del Dr. Dr. Carlos O. Della Védova y que aún continúan. Las preferencias conformacionales, representadas por las diferencias de energía entre los dos rotámeros, exhiben una tendencia sistemática en relación tanto con los átomos de halógeno como con los átomos de calcógeno. Estas predicciones computacionales están de acuerdo con los resultados experimentales disponibles. La influencia de los efectos hiperconjugativos y anoméricos en la energía relativa de los conformeros fue analizada en términos de la teoría NBO. También se calcularon las estabilidades relativas entre los isómeros constitucionales XC(W)ZY/YC(W)ZX y XC(W)ZY/XC(Z)WY y se correlacionaron con datos experimentales.

## 1.3 Sustancias de interés ambiental

---

La segunda parte de esta Tesis está dedicada al estudio de sustancias halogenadas, su evolución fotoquímica en condiciones de matrices criogénicas, y su interacción con otras sustancias de interés ambiental.

A partir de la década de 1980, cuando se publicaron los primeros estudios acerca del agotamiento o “agujero” de ozono ( $O_3$ ) [18], surgieron diversas líneas de investigación acerca de sustancias involucradas en este fenómeno. La regulación ambiental en nuestro país se incorporó en el artículo 41 de la Constitución Nacional, a partir de la reforma del año 1994, siendo el marco regulatorio principal. Debajo de éste se encuentran los tratados internacionales a los cuales Argentina se encuentra adherida. El más importante es el Protocolo de Montreal, sancionado en 1987, cuyo objetivo principal fue la eliminación de las sustancias que dañan la capa de ozono. Su importancia radica en la cantidad de países que han adherido, y además en la evidencia científica que muestra la disminución de emisiones antropogénicas de las sustancias reguladas.

### 1.3.1 VOCs y NMVOCs

Los compuestos orgánicos volátiles, VOCs por sus siglas en inglés “*volatile organic compounds*”, poseen fuentes de emisión naturales y antropogénicas, siendo más importantes las fuentes biogénicas. Los principales VOCs emitidos son los alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados. En la tropósfera y estratósfera sufren procesos fotoquímicos que involucran reacciones con  $O_2$  o  $O_3$  [19,20]. Por otro lado se encuentra el grupo de sustancias denominado NMVOC (“*non-methane volatile organic compound*”), entre las que pueden mencionarse especies orgánicas volátiles, excluyendo al metano. El  $CS_2$ , perteneciente a este grupo, se encuentra en la atmósfera, principalmente en la estratósfera. Las fuentes de emisión de esta especie son naturales y antropogénicas, presentando mayores emisiones en las regiones industriales. Entre las industrias que contribuyen a la emisión de  $CS_2$  se encuentran las de producción del rayón, celofán y tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ) [21]. Es precursor del OCS estratosférico y de sustancias de efecto invernadero como el  $CO_2$  [22]. Tiene un rol importante en la formación de aerosoles de sulfatos. En este punto, cabe mencionar al CO, ya que se puede formar por procesos similares al OCS, a partir de reacciones fotoquímicas con materia orgánica. Sin embargo, el CO es mucho más reactivo en la tropósfera que el OCS, y puede influenciar la concentración de OH en la capa límite marina [23].

### 1.3.2 LLS y VSLS

Podemos distinguir dos grupos de sustancias con un papel muy importante en la química atmosférica, en función del tiempo de vida que poseen estas especies en la atmósfera. Las LLS y las VSLS son dos grupos de sustancias halogenadas que juegan un papel importante en la química de la atmósfera, debido a su capacidad potencial de reacción con el O<sub>3</sub> estratosférico. Las LLS, por sus siglas en inglés: *long-lived substances*, son aquellas sustancias halogenadas con un tiempo de vida mayor a 6 meses. Por otro lado, las VSLS, *very short-lived substances*, son aquellas especies halogenadas con tiempos de vida muy corto, es decir, menores a 6 meses. Ambos grupos de sustancias tienen fuentes de emisión tanto naturales como antropogénicas. Existen numerosas regulaciones en el mundo para las LLS, no así para las VSLS.

Es conocido el papel de los compuestos fluorados en el agotamiento del O<sub>3</sub>, por lo cual organismos gubernamentales de la mayoría de los países del mundo han implementado diversas regulaciones al respecto. Las emisiones industriales de compuestos clorados continúan siendo importantes y se suman a las emisiones naturales. Las sustancias con yodo, bromo y cloro tienen una importante componente de fuentes naturales que contribuyen a la composición de la atmósfera. En el caso de las sustancias organobromadas, se carece de estudios acerca de la contribución antropogénica.

El bromoformo, CHBr<sub>3</sub>, tiene un tiempo de vida medio de 26 días, pertenece al grupo de sustancias bromadas de vida muy corta (<sup>Br</sup>VSLS) y es el compuesto mayoritario de este grupo en la atmósfera. En el **Capítulo 5** se presentan resultados experimentales de complejos moleculares de CHBr<sub>3</sub>, homoagregados y heteroagregados con CH<sub>3</sub>CN, CO y H<sub>2</sub>O, aislados en matrices criogénicas de gases inertes. Por otro lado, en el **Capítulo 6** se estudió la evolución fotoquímica del CHBr<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> con diferentes energías de radiación en condiciones de matrices criogénicas y en fase gaseosa.

### 1.3.3 Fuentes naturales de sustancias halogenadas en la atmósfera

La biogeoquímica de los océanos ha sido extensamente estudiada y se ha reconocido su rol en la composición de la atmósfera, aportando sustancias LLS y VSLS. Estas especies pueden posteriormente conducir a la formación de aerosoles [24]. Las VSLS se producen principalmente en la superficie de los océanos y llegan mediante los flujos de aire o en forma de aerosoles hasta la tropósfera y estratósfera baja. Los haloalcanos, moléculas del tipo  $\text{CH}_n\text{X}_m$  ( $\text{X} = \text{halógeno}$ ,  $n, m = 1, 3$ ), tienen relevancia desde este punto de vista. En el **Capítulo 7** se presenta el estudio de los homoagregados y heteroagregados de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{Br}$ .

En la atmósfera las sustancias bromadas y cloradas con tiempos de vida corto en la atmósfera,  $^{\text{Br}}\text{VSLS}$  y  $^{\text{Cl}}\text{VSLS}$  respectivamente, se encuentran en el orden de las partes por trillón (ppt), siendo las últimas mayoritarias, de acuerdo a datos obtenidos en 2017 [25,26]. Sin embargo, cabe destacar que el Br tiene entre 50 y 100 veces mayor capacidad de depleción del  $\text{O}_3$  respecto al Cl [18]. Durante la segunda mitad del siglo XX, con el crecimiento de la actividad industrial, se incrementaron notablemente las emisiones antropogénicas de sustancias LLS. La firma de acuerdos internacionales, entre los que se encuentra el de Copenhague y el Protocolo de Montreal, para regular las emisiones de gases halogenados, como es el caso del  $\text{CH}_3\text{Br}$ , lograron que a lo largo de los años disminuyeran los niveles de emisión antropogénicos, aunque no lo han hecho completamente.

#### *Fuentes de yodo*

Estudios recientes han demostrado el rol del yodo en la depleción del  $\text{O}_3$  estratosférico; la reacción entre ambas especies ocurre mucho más rápido que en los casos de Cl y Br. El yodo inorgánico contribuye en más del 75% del total atmosférico [27–31]. De esta manera, compite con el yodo orgánico, proveniente de procesos biológicos en los océanos. Los ciclos de emisión de las especies que aportan yodo aún no han sido completamente entendidos. El yodo se deposita sobre el hielo en Groenlandia y los Alpes Franceses, con cantidades que se incrementan en forma continua desde 1950 [32].

El yodo radiactivo ( $^{131}\text{I}$ ) en estado gaseoso, se encuentra presente principalmente en las formas  $\text{I}_2$  o  $\text{CH}_3\text{I}$ . Las especies  $^{131}\text{I}$  y  $^{133}\text{I}$  son importantes productos de fisión nuclear; ante un accidente en una central nuclear pueden ser liberados afectando tanto a la salud humana como al medio ambiente [33,34]. Los modelos de dispersión atmosférica del yodo no tienen en cuenta la reactividad potencial del yodo con gases atmosféricos o aerosoles atmosféricos. Sin embargo, las diversas interacciones

químicas o físicas en las que intervienen las sustancias con yodo pueden tener consecuencias en su transporte en la atmósfera.

La especie mayoritaria perteneciente al grupo de sustancias yodadas con tiempos de vida corto en la atmósfera, <sup>I</sup>VSLS, es el CH<sub>3</sub>I, contribuyendo a la depleción del O<sub>3</sub> en la estratósfera. El CH<sub>3</sub>I posee un tiempo de vida medio de ~12 días, y sus fuentes de emisión son principalmente naturales, a partir de procesos metabólicos de microalgas, macroalgas, y bacterias [35]. Otras fuentes de emisión incluyen plantaciones de arroz, quema de biomasa, combustión de madera y humedales [36]. En el **Capítulo 7** se presenta la interacción del CH<sub>3</sub>I con diferentes estructuras de hielo (ASW, Ic e Ih).

### *Fuentes de bromo*

Las sustancias bromadas afectan la composición de la atmósfera, ya que pueden reaccionar con O<sub>3</sub> (o generar especies que reaccionen con él), producir aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Diversos estudios han demostrado la importancia de la fotoquímica de sustancias organobromadas y la liberación de bromo inorgánico a partir de los aerosoles de sus sales (*sea salt aerosol*, SSA). Las <sup>Br</sup>VSLS, a través de su fotólisis y oxidación, aportan el 25 % del bromo total de la estratósfera, siendo el CHBr<sub>3</sub> la sustancia principal, seguida por el CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [37]. El aporte de fuentes naturales es muy importante, como ya se mencionó, pero además se carece de investigaciones respecto a la abundancia de emisiones antropogénicas. Recientemente se han reportado las primeras investigaciones al respecto [38]. Los resultados indican un incremento en las emisiones y que las fuentes antropogénicas han empezado a cobrar relevancia.

### *Fuentes de cloro*

El cloro se puede encontrar en la tropósfera y estratósfera, al igual que en el caso del yodo y bromo, a partir de fuentes de emisiones naturales y antropogénicas (quema de carbón, biomasa, y desechos). El Cl participa en la atmósfera de diversos procesos naturales, como por ejemplo reacciones heterogéneas con aerosoles marinos, actividades biogénicas en la superficie del océano, entre otros. Las sustancias cloradas tienen un rol importante en el ciclo biogeoquímico. Las <sup>Cl</sup>VSLS han sido ampliamente estudiadas en fase gaseosa debido a su capacidad de agotamiento del O<sub>3</sub>. Además, son las VSLS mayoritarias en la atmósfera. Estas sustancias pueden provenir de fuentes de emisión biogénicas o antropogénicas. Sin embargo, las últimas no se encuentran reguladas.

El  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , al igual que el  $\text{CH}_3\text{Br}$ , el  $\text{CH}_3\text{I}$  y el  $\text{CHBr}_3$ , son los compuestos halogenados mayoritarios que se generan en los océanos y luego se transfieren a la atmósfera [39].

## 1.4 Referencias

---

- [1] Custodio Castro, M. T., Della Védova, C. O., Willner, H., Romano R. M. "Ar-Matrix Studies of the Photochemical Reaction between CS<sub>2</sub> and ClF: Prereactive Complexes and Bond Isomerism of the Photoproducts". *Photochem* **2**, 765–778 (2022).
- [2] Custodio Castro, M. T., Della Védova, C. O., Romano, R. M. "Exploring conformational preferences in XC(W)ZY molecules with X, Y = F, Cl, Br and W, Z = O, S, Se: Unraveling the influence of hyperconjugative and anomeric effects". *J. Phys. Org. Chem. (En Evaluación)* (2024).
- [3] Sobanska, S., Custodio-Castro, M. T., Romano, R. M., Mascetti, J., Coussan S. "Photochemistry of CH<sub>3</sub>I···(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Complexes: From CH<sub>3</sub>I···H<sub>2</sub>O to CH<sub>3</sub>I in Interaction with Water Ices and Atmospheric Implications". *ACS Earth Space Chem.* (2024).
- [4] Vegard, P.L. "The Auroral Spectrum and the Upper Atmosphere". *Nature* **113**, 716–717 (1924).
- [5] Whittle, E., Dows, D. A., Pimentel, G. C. "Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species". *J. Chem. Phys* **22**, 1943–1943 (1954).
- [6] "Matrix Isolation Spectroscopy", Barnes, A. J., Orville-Thomas, W. J., Müller, A., Gaufrès, R. (Eds.) Springer Netherlands, Dordrecht (1981).
- [7] Bondybey, V. E., Smith, A. M., Agreiter, J. "New Developments in Matrix Isolation Spectroscopy". *Chem. Rev.* **96**, 2113–2134 (1996).
- [8] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Greene, T. M. "Matrix Photochemistry of syn-(Chlorocarbonyl)sulfenyl Bromide, syn-ClC(O)SBr: Precursor to the Novel Species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SCl, and BrSCl". *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5794–5801 (2001).
- [9] Bava, Y. B., Cozzarín, M. V., Della Védova, C. O., Willner, H., Romano, R.M. "Preparation of FC(S)SF, FC(S)SeF and FC(Se)SeF through matrix photochemical reactions of F<sub>2</sub> with CS<sub>2</sub>, SCS<sub>e</sub>, and CSe<sub>2</sub>". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 20892–20900 (2021).
- [10] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Boese, R. "Structural analysis, matrix Raman spectra, syn–anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCl". *J. Mol. Struct.* **513**, 101–108 (1999).
- [11] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulfenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH<sub>3</sub>". *J. Phys. Chem. A* **108**, 7179–7187 (2004).
- [12] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Parsons, S., Smith, C.

- "Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y = Cl and CH<sub>3</sub>". *New J. Chem.* **27**, 514–519 (2003).
- [13] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Greene, T.M. "Matrix photochemistry of syn-(chlorocarbonyl)sulfenyl bromide, syn-ClC(O)SBr: Precursor to the novel species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SCl, and BrSCl". *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5794–5801 (2001).
- [14] Cozzarín, M. V., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Matrix Isolation of the Elusive Fluorocarbonylsulfenyl Fluoride Molecule FC(O)SF". *J. Phys. Chem. A* **117**, 855–862 (2013).
- [15] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "(Bromocarbonyl)sulfenyl bromide, BrC(O)SBr: a novel carbonyl sulfenyl compound formed by the photochemical reaction between Br<sub>2</sub> and OCS isolated together in an Ar matrix". *Chem. Commun.* **24**, 2638–2639 (2001).
- [16] Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Willner, H. "Photochemical Reaction of OCSe with ClF in Argon Matrix: A Light-Driven Formation of XC(O)SeY (X, y = F or Cl) Species". *J. Phys. Chem. A* **121**, 2878–2887 (2017).
- [17] Gómez Castaño, J. A., Picone, A. L., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Early Barriers in the Matrix Photochemical Formation of syn–anti Randomized FC(O)SeF from the OCSe:F<sub>2</sub> Complex". *Chem. Eur. J.* **13**, 9355–9361 (2007).
- [18] Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., Wuebbles, D. J. "On the depletion of Antarctic ozone". *Nature* **321**, 755–758 (1986).
- [19] Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A., Odabasi, M. "Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey". *Env. Monit Assess* **133**, 149–160 (2007).
- [20] Atkinson, R., Arey, J. "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds". *Chem. Rev.* **103**, 4605–4638 (2003).
- [21] Li, Y., Kamezaki, K., Danielache, S. O. "Photo-oxidation pathway as a potential CS<sub>2</sub> sink in the atmosphere". *ESS Open Arch.* (2023).
- [22] Rich, A. L., Patel, J. T. "Carbon Disulfide (CS<sub>2</sub>) Mechanisms in Formation of Atmospheric Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Formation from Unconventional Shale Gas Extraction and Processing Operations and Global Climate Change". *Environ. Health Insights* **9**, 35–39 (2015).
- [23] Erickson III, D. J., Zepp, R. G., Atlas, E. "Ozone depletion and the air-sea exchange of greenhouse and chemically reactive trace gases". *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.* **2**, 137–149 (2000).
- [24] Tinel, L., Abbatt, J., Saltzman, E., Engel, A., Fernandez, R., Li, Q., Mahajan, A. S., Nicewonger, M., Novak, G., Saiz-Lopez, A., Schneider, S., Wang, S.



- "Impacts of ocean biogeochemistry on atmospheric chemistry". *Elem. Sci. Anthr.* **11** (2023).
- [25] Hossaini, R., Atlas, E., Dhomse, S. S., Chipperfield, M. P., Bernath, P. F., Fernando, A. M., Mühle, J., Leeson, A. A., Montzka, S. A., Feng, W., Harrison, J. J., Krummel, P., Vollmer, M. K., Reimann, S., O'Doherty, S., Young, D., Maione, M., Arduini, J., Lunder, C. R. "Recent Trends in Stratospheric Chlorine From Very Short-Lived Substances" *J. Geophys. Res. Atmos.* **124**, 2318–2335 (2019).
- [26] Jesswein, M., Fernandez, R. P., Berna, L., Saiz-Lopez, A., Groob, J. U., Hossaini, R., Apel, E.C., Hornbrook, R. S., Atlas, E.L., Blake, D. R., Montzka, S., Keber, T., Schuck, T., Wagenhauser, T., Engel, A. "Global seasonal distribution of CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> and CHBr<sub>3</sub> in the upper troposphere and lower stratosphere". *Atmos. Chem. Phys.* **22**, 15049–15070 (2022).
- [27] Martín, J. C. G., Mahajan, A. S., Hay, T.D., Prados-Román, C., Ordóñez, C., Macdonald, S.M., Plane, J.M.C., Sorribas, M., Gil, M., Mora, J.F.P., Reyes, M.V.A., Oram, D.E., Leedham, E., Saiz-Lopez A. "Iodine chemistry in the eastern pacific marine boundary layer". *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 887–904 (2013).
- [28] Prados-Roman, C., Cuevas, C.A., Hay, T., Fernandez, R.P., Mahajan, A.S., Royer, S.J., Galí, M., Simó, R., Dachs, J., Großmann, K., Kinnison, D.E., Lamarque, J.F, Saiz-Lopez, A. "Iodine oxide in the global marine boundary layer". *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 583–593 (2015).
- [29] Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., Von Glasow, R., Gómez Martín, J.C., McFiggans, G., Saunders R.W. "Atmospheric chemistry of iodine". *Chem. Rev.* **112**, 1773–1804 (2012).
- [30] Bell, N., Hsu, L., Jacob, D. J., Schultz, M.G., Blake, D. R., Butler, J. H., King, D. B., Lobert, J.M., Maier-Reimer E. "Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models". *J. Geophys. Res. Atmos.* **107**, 1–12 (2002).
- [31] Carpenter, L. J., Archer, S. D., Beale R. "Ocean-atmosphere trace gas exchange". *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6473–6506 (2012).
- [32] Legrand, M., McConnell, J. R., Preunkert, S., Arienzo, M., Chellman, N., Gleason, K., Sherwen, T., Evans, M. J., Carpenter, L. J. "Alpine ice evidence of a three-fold increase in atmospheric iodine deposition since 1950 in Europe due to increasing oceanic emissions". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115**, 12136–12141 (2018).
- [33] Guentay, S., Cripps, R. C., Jäckel, B., Bruchertseifer, H. "Iodine Behaviour During a Severe Accident in a Nuclear Power Plant". *Chimia* **59**, 957–965 (2005).
- [34] Lebel, L. S., Dickson, R. S., Glowa, G. A. "Radioiodine in the atmosphere after the Fukushima Dai-ichi nuclear accident". *J. Environ. Radioact.* **151**, 82–93

- (2016).
- [35] Gómez-Consarnau, L., Klein, N. J., Cutter, L. S., Sañudo-Wilhelmy, S. A. "Growth rate-dependent synthesis of halomethanes in marine heterotrophic bacteria and its implications for the ozone layer recovery". *Environ. Microbiol. Rep.* **13**, 77–85 (2021).
- [36] Zhang, J., Wuebbles, D. J., Kinnison, D. E., Saiz-Lopez, A. "Revising the Ozone Depletion Potentials Metric for Short-Lived Chemicals Such as CF<sub>3</sub>I and CH<sub>3</sub>I". *J. Geophys. Res. Atmos.* **125** (2020).
- [37] Schmidt, J.A., Jacob, D.J., Horowitz, H. M., Hu, L., Sherwen, T., Evans, M. J., Liang, Q., Suleiman, R.M., Oram, D. E., Le Breton, M., Percival, C. J., Wang, S., Dix, B., Volkamer, R. "Modeling the observed tropospheric BrO background: Importance of multiphase chemistry and implications for ozone, OH, and mercury". *J. Geophys. Res.* **121**, 11819–11835 (2016).
- [38] Jia, Y., Hahn, J., Quack, B., Jones, E., Brehon, M., Tegtmeier, S. "Anthropogenic Bromoform at the Extratropical Tropopause". *Geophys. Res. Lett.* **50**, 1–9 (2023).
- [39] Liang, Q., Strahan, S. E., Fleming, E.L. "Concerns for ozone recovery" *Science* **358**, 1257–1258 (2017).

# Capítulo 2

## Materiales y métodos



## Contenido

---

2.1 Técnicas experimentales .....	21
2.1.1. Línea de vacío .....	21
2.1.1.2 Purificación de sustancias .....	22
2.1.1.3 Carga de balón para experiencias de matriz .....	23
2.1.2 Espectroscopia FTIR .....	24
2.1.3 Espectroscopia UV–visible .....	26
2.1.4 Matrices criogénicas de gases inertes .....	27
2.1.4.1 <i>Equipos de Matrices criogénicas de CEQUINOR</i> .....	27
2.1.4.2 <i>Equipo de Matrices criogénicas de la Universidad de Wüppertal</i> .....	31
2.1.4.3 <i>Equipo de Matrices criogénicas del ISM</i> .....	31
2.1.4.4 <i>Equipo de Matrices criogénicas del PIIM</i> .....	33
2.1.5 <i>Annealing</i> .....	34
2.1.6 Fotoquímica .....	35
2.1.6.1 <i>Fotoquímica de matrices criogénicas de gases inertes</i> .....	35
2.1.6.2 <i>Fotoquímica en fase gaseosa</i> .....	36
2.2 Cálculos computacionales .....	38
2.2.1 Métodos teóricos .....	38
2.2.1.1 Método MP2 .....	38
2.2.1.2 Método DFT .....	39
2.2.1.2.1 <i>Funcionales híbridos</i> .....	39
2.2.2 Conjunto de funciones base .....	40
2.2.3 Error por superposición de bases (BSSE) .....	41
2.2.4 Energía de interacción “donor–aceptor” .....	43
2.2.5 Poblaciones relativas de confórmeros .....	43
2.3 Referencias .....	45

## 2.1 Técnicas experimentales

En esta sección se presentarán las técnicas y metodologías experimentales que fueron empleadas para llevar a cabo los estudios que serán descritos y analizados a lo largo de este trabajo de Tesis.

### 2.1.1. Línea de vacío

En los laboratorios de CEQUINOR se utilizaron distintas líneas de vacío para llevar a cabo las experiencias. Estas líneas fueron diseñadas y construidas en CEQUINOR con vidrio especialmente apto y resistente para el trabajo en vacío. Están equipadas con bombas mecánicas de la marca Edwards, como se observa en la Figura 2.1. Esta bomba permite que la línea de vacío alcance presiones del orden de  $10^{-3}$  mbar. Todas las conexiones de la línea poseen llaves comerciales (Young) de teflón e inertes. Se utilizaron manómetros digitales de la marca ILMVAC.

Las sustancias halogenadas utilizadas en este trabajo son dañinas para las bombas de vacío. Se utilizó en todos los casos una trampa sumergida en  $N_2$  líquido entre la línea y la bomba, con el objetivo de retener todas las sustancias de desecho. Además, cuando se usaron sustancias corrosivas o potencialmente dañinas para el sensor del manómetro, se utilizó un manómetro de dos ramas de Hg.

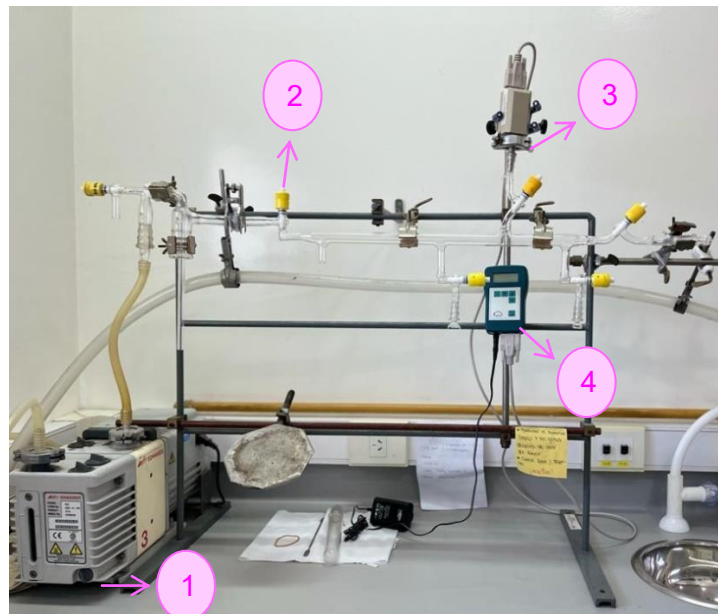


Figura 2.1. Línea de vacío de CEQUINOR. De izquierda a derecha, bomba mecánica (1), conexiones de vidrio con llaves Young (2), sensor de presiones (3) y lector del manómetro digital (4).

### 2.1.1.2 Purificación de sustancias

En este trabajo de Tesis se utilizaron sustancias líquidas y gaseosas, obtenidas a partir de fuentes comerciales. En muchos casos presentaron impurezas, algunas de ellas provenientes del proceso de síntesis y otras ocasionadas por la exposición al ambiente, ya sea por la hidrólisis u oxidación, o por el ingreso de aire, y consecuentemente  $O_2$ ,  $CO_2$ , y  $H_2O$ . Debido a la alta sensibilidad de las técnicas empleadas resulta importante procurar que las sustancias no presenten impurezas.

Todas las muestras que se utilizaron fueron *desgasificadas* completamente en línea de vacío. Este proceso consiste en realizar diversos ciclos de congelamiento de la muestra sumergiéndola en  $N_2$  líquido, manteniendo la llave Young que la conecta con la línea de vacío abierta hasta que la sustancia comienza a fundir. De esta manera se eliminan los gases disueltos que poseen mayor presión de vapor respecto a la muestra de interés.

En el caso de las muestras que requirieron una purificación adicional, se realizaron *destilaciones trampa a trampa* en línea de vacío. Esta técnica consiste en hacer pasar la muestra a purificar a través de tres o más trampas en U a diferentes temperaturas (ver Figura 2.2). Para lograr una correcta separación de la muestra las trampas contiguas deben presentar una diferencia de temperatura cercana a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Para lograr las temperaturas deseadas se prepararon baños de etanol y  $N_2$  líquido. En todos los casos la última trampa en U, la más cercana a la bomba, se sumergió en  $N_2$  líquido.

Los gases Ar (AGA) y  $N_2$  (Air Liquide) utilizados fueron purificados antes de realizar la mezcla de gases para las experiencias de matriz. De esta manera, se evitó el ingreso de impurezas, como por ejemplo trazas de  $H_2O$  y  $CO_2$ . La purificación se realizó haciendo pasar el gas de matriz por dos trampas en U, la primera conteniendo un tamiz molecular (zeolitas), previamente activado a altas temperaturas ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante toda la noche, y la segunda trampa sumergida en un baño de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ .

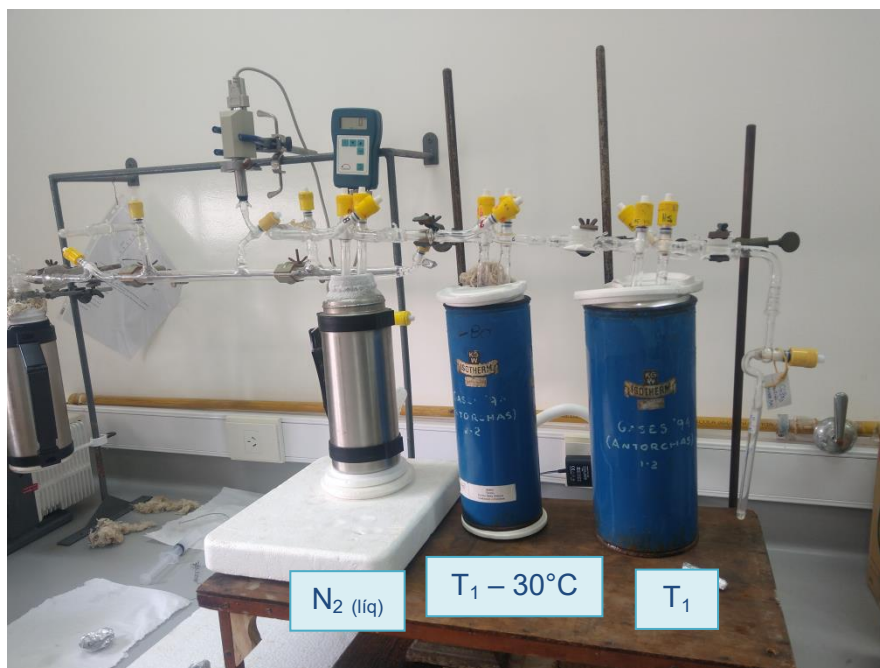


Figura 2.2. Línea de vacío de CEQUINOR, conectada al “tren de trampas” típico para una destilación en línea de vacío. Este consta de 3 trampas en U, conectadas en serie, a distintas temperaturas. En el caso de la foto consistió en trampas en U a  $-50\text{ °C}$  ( $T_1$ ),  $-80\text{ °C}$  ( $T_2$ ) y temperatura del  $\text{N}_2$  líquido. Conectada a la primera trampa se muestra la muestra a purificar ( $\text{CHBr}_3$ ) contenida en una trampa vertical.

### 2.1.1.3 Carga de balón para experiencias de matriz

Las mezclas gaseosas se prepararon en línea de vacío mediante técnicas manométricas estándares y se colocaron en un balón de vidrio, típicamente de 1 L. Las sustancias puras se cargaron de menor a mayor presión de vapor, de manera directa, por expansión o por diferencia de temperatura. En el primer caso, se carga la cantidad deseada de sustancia, medida con manómetro, en el balón conectado a línea de vacío. En la técnica de carga por expansión, la presión necesaria del gas en la línea de vacío,  $P(\text{línea})$ , se calcula aproximando el comportamiento del vapor de la sustancia al de un gas ideal. A partir de la ecuación 2.1, se puede determinar  $P(\text{línea})$  de manera tal de obtener la presión deseada,  $P(\text{balón})$ , luego de abrir la conexión del balón, es decir después de la expansión. En el tercer caso, la cantidad requerida de muestra es “arrastrado” desde la línea u otro recipiente hacia el balón, colocando  $\text{N}_2$  líquido en su dedo frío. En la Figura 2.3 se puede observar una línea de vacío en una experiencia típica de carga de balón. Las especies de interés se encuentran muy diluidas respecto al gas inerte, como por ejemplo en proporciones 1:200 y 1:1000. El gas inerte, debido a su mayor proporción en la mezcla, es cargado último.

$$P(\text{línea}) = \frac{P(\text{balón}) \cdot V(\text{balón} + \text{línea})}{V(\text{línea})} \quad (2.1)$$



Figura 2.3. Línea de vacío de CEQUINOR para la preparación de mezcla de gases. Conectadas a la línea (de izquierda a derecha): trampas verticales con las sustancias de interés, balón de 1 L, trampa en U sumergida en un baño a  $\sim -90$  °C y trampa en U conteniendo un tamiz molecular para la purificación del Ar.

Una metodología similar se empleó para la preparación de las muestras y las mezclas estudiadas en fase gaseosa.

### 2.1.2 Espectroscopia FTIR

Los espectros IR de las mezclas de gases depositadas sobre el portamuestras de la matriz, así como la evolución fotoquímica de la matriz, se realizó empleando dos espectrómetros FTIR acoplados a los equipos de matrices (Figura 2.4). Las medidas fueron realizadas en modo transmisión.

El equipo Thermo Nicolet, modelo 6700, fue empleado para medidas en el IR medio, es decir entre  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$ . Posee un detector de sulfato de Triglicina Deuterada, DTGS por sus siglas en inglés, y un divisor de haz (*beamsplitter*) de KBr que permitió medidas entre  $4000$  y  $400$   $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, el espectrómetro FTIR Thermo Nicolet, modelo Nexus, posee dos detectores y dos divisores de haz



intercambiables. El detector criogénico MCTB (telenuro de cadmio y mercurio Tipo B) se utiliza en la región del IR medio ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) junto con el *beamsplitter* de KBr, mientras que el detector DTGS se utiliza para el IR lejano ( $600\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ ) con un *beamsplitter* de sustrato sólido.



Figura 2.4. Espectrómetros FTIR Thermo Nicolet: modelo 6700 (izquierda) y modelo Nexus (derecha).

En el *Institut des Sciences Moléculaires* (ISM) de la Universidad de Bordeaux, Francia, se utilizó un equipo FTIR Bruker 70v. Los espectros fueron tomados en modo transmisión, con un detector DTGS, en la región  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . La resolución espectral empleada fue de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y se realizaron entre 200 y 100 barridos (*scans*).

En el *Physics of the Interactions of Ions and Molecules* (PIIM) de la Universidad de Marseille, Francia, se utilizó un equipo Bruker, modelo IFS 66/S. Los espectros fueron tomados en modo reflexión con un detector de telenuro de cadmio y mercurio (MCT, por sus siglas en inglés), en la región espectral comprendida entre  $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

El control de pureza de los reactivos así como también el seguimiento de las reacciones fotoquímicas en fase gaseosa fueron realizados en el CEQUINOR mediante los espectrómetros FTIR Thermo Nicolet mencionados anteriormente.

### **2.1.3 Espectroscopia UV–visible**

Los espectros UV-visibles fueron tomados en la región entre 200-900 nm. Se utilizaron espectrofotómetros Shimadzu, modelo UV-2600 en CEQUINOR y en el ISM. Los equipos son de doble haz y poseen un monocromador (Lo-Ray-Ligh grade blazed holographic grating) y un detector de tipo fotomultiplicador (R-928).

### 2.1.4 Matrices criogénicas de gases inertes

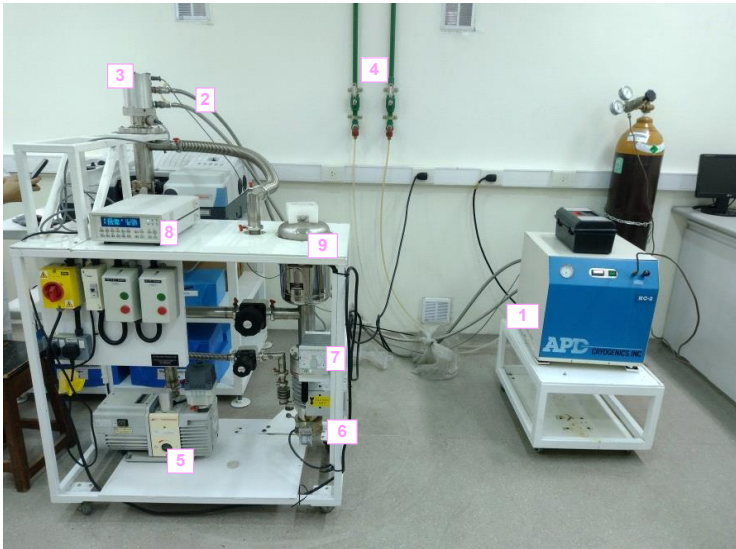
Desarrollada por primera vez en 1954 por Pimentel y colaboradores, la técnica de matrices criogénicas de gases inertes permite el estudio de especies inestables como, por ejemplo, radicales, intermediarios de reacción e isómeros de alta energía [1], como se mencionó en el **Capítulo 1**. Esta técnica se caracteriza por sus temperaturas de trabajo muy bajas, alrededor de 10 K, además de las condiciones de alto vacío, con presiones de  $\sim 10^{-7}$  mbar. Las mezclas gaseosas de interés se depositan sobre el portamuestras, que se encuentra en el interior del cabezal (Figuras 2.5-2.7). De esta manera, se obtiene la matriz deseada en estado sólido, debido a las condiciones de trabajo. En este trabajo de Tesis se utilizaron diferentes equipos de matrices, entre sus principales diferencias se destacan:

- El material de los portamuestras: los más utilizados son, por un lado, ventanas higroscópicas aptas para medidas FTIR en modo transmisión (NaCl, CsI, CaF<sub>2</sub>, CsBr). Por otro lado, pueden ser superficies de aleaciones metálicas, como rodio-cobre o cobre-oro, particularmente útiles para experiencias con H<sub>2</sub>O. En este último caso los espectros IR fueron tomados en modo reflexión.
- Técnicas de depósito o inyección de muestras: se utilizó la técnica de depósito por pulsos y la técnica de depósito continuo. En ambos casos, se puede controlar la cantidad de muestra depositada mediante diferentes mecanismos. Dependiendo del estudio que se realice, un método podría resultar más adecuado que el otro.

#### 2.1.4.1 Equipos de Matrices criogénicas de CEQUINOR

Las experiencias de matrices presentadas en los próximos capítulos fueron realizadas principalmente en CEQUINOR. El laboratorio de matrices de CEQUINOR posee dos equipos, uno de 10 K (Figura 2.5) y otro de 4 K (Figura 2.6). El equipo de 10 K ya ha sido descrito en tesis doctorales anteriores, principalmente en la Tesis de la Dra. A. Lorena Picone [2].

a)



b)

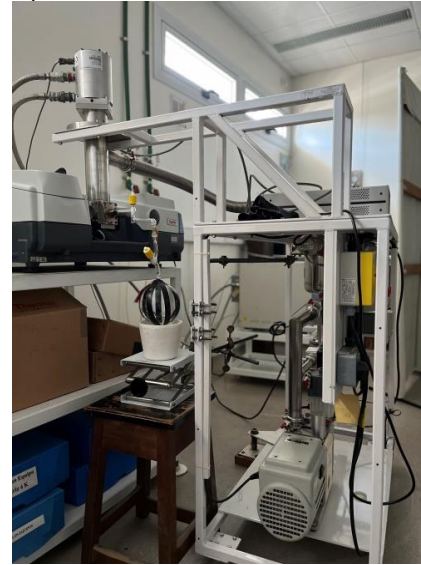


Figura 2.5 Equipo de matrices de 10 K, vista frontal (a) y lateral (b). Se observa el compresor (1) conectado mediante mangueras (2) a la parte superior del cabezal de la matriz (3). El compresor, además, se encuentra conectado al sistema de refrigeración externo de agua (4). El sistema de vacío está compuesto por la bomba mecánica (5), bomba difusora (6) y manómetro (7). En la parte superior se encuentra el controlador de temperatura (8) y la trampa para  $N_2$  (9).



Figura 2.6. Equipo de matrices de 4 K. Se observa el módulo principal del criostato (1) conectado al compresor mediante mangueras (2). El sistema de vacío posee una bomba mecánica (3) y una bomba difusora (4). En la parte superior se puede ver el lector de temperatura (5) y del manómetro (6), y la trampa para  $N_2$  (7).

El sistema de refrigeración está dado por los criostatos de ciclo cerrado de helio, que utiliza para su funcionamiento el principio de Joule–Thompson. El sistema posee un compresor conectado al módulo principal mediante dos mangueras de alta y baja presión, alimentación y retorno, respectivamente. Allí se expande en dos etapas una de 80 y la segunda de 10 K. Los compresores poseen un sistema de refrigeración de agua conectado a un chiller (Huber). La matriz de 10 K posee un sistema de refrigeración SHI-APD Cryogenics modelos DE-202, con un compresor de He HC-2D-1; y la matriz de 4 K F-50 Suminotomo cryogenics.

El portamuestras de la matriz se encuentra conectado a la parte inferior del módulo principal del criostato. Se utilizó cobre como conductor de temperatura; en las juntas se colocó una arandela de indio para maximizar la conducción. El sensor de temperatura, un diodo de silicio conectado al portamuestras, permite leer la temperatura a través del controlador (Lake Share). En la Figura 2.7 (a) se puede observar el cabezal de la matriz de 10 K. En su interior se encuentra el portamuestras, una ventana de CsI (Figura 2.7 b). El portamuestras está recubierto

externamente con una cámara de acero con dos ventanas de CsI, utilizadas para tomar los espectros IR, cuando se encuentran paralelas a la ventana interna. Además, posee una ventana externa de cuarzo, a través de la cual se irradia la matriz formada. La cámara externa también tiene un capilar que conecta el interior de la cámara con el exterior. La muestra de interés, contenida en un balón, se conecta mediante una llave Young y un estándar de vidrio a dicha conexión (Figura 2.7 (c)).

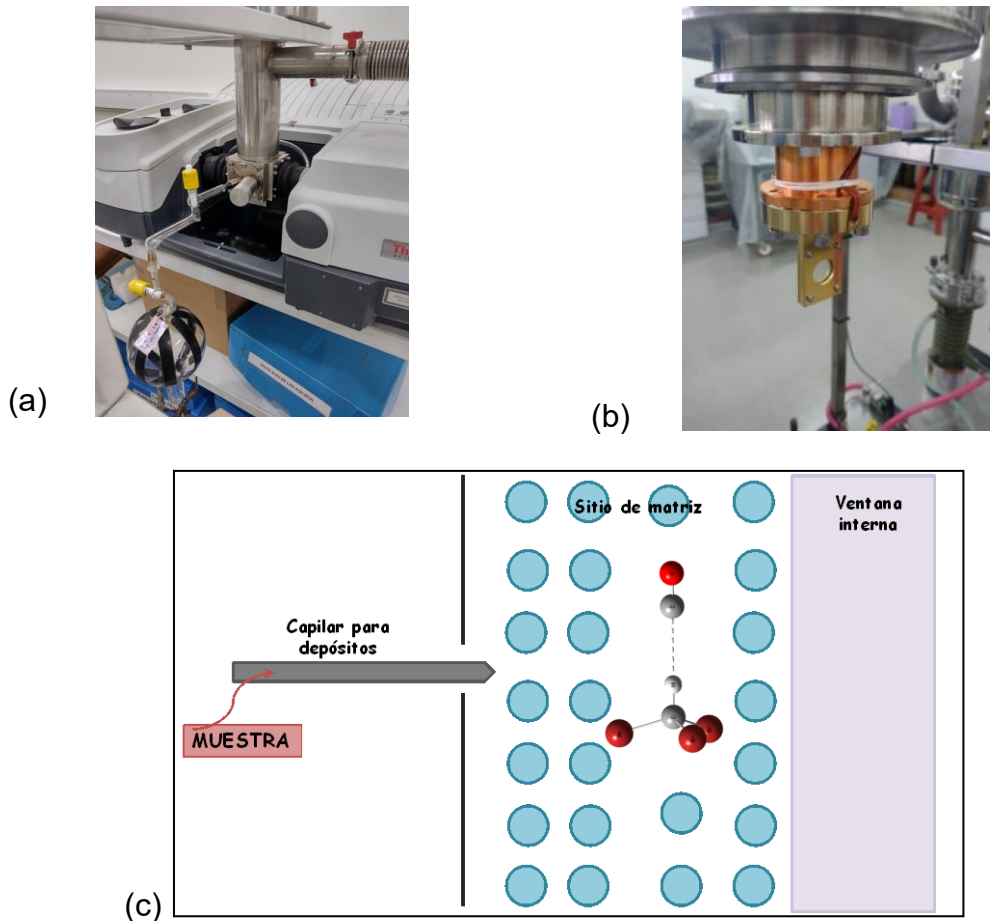


Figura 2.7. (a) Parte inferior del cabezal del equipo de matrices de 10 K. Se observa la cámara externa del portamuestras y el balón con la mezcla de gases. (b) Portamuestra (ventana interna de CsI) de la matriz de 4 K. (c) Representación esquemática de la formación de la matriz luego del depósito sobre la ventana interna del cabezal de un equipo de matrices (no se encuentra en escala real).

El sistema de vacío en los equipos de matrices es muy importante. La presión de trabajo, como se mencionó previamente, es del orden de  $10^{-7}$  mbar. Esto se logra mediante el uso de una bomba difusora (Edwards) y una bomba mecánica (Edwards), conectadas en serie. La primera bomba de vacío alcanza presiones del orden de  $10^{-6}$  mbar mientras que la segunda de  $10^{-2}$  mbar. Las presiones se

controlaron con un manómetro *Penning*, ya que es necesario trabajar en condiciones de alto vacío para evitar el calentamiento de la muestra por convección o conducción, así como la presencia de contaminantes en la cámara del portamuestras. Una trampa para N<sub>2</sub> líquido se encuentra entre el sistema de vacío y el cabezal, con una doble función. Por un lado, proteger el sistema de contaminaciones provenientes de las bombas, por ejemplo aceite, y además proteger las bombas de la exposición a las sustancias de trabajo al finalizar las experiencias criogénicas. Por otro lado, permite disminuir un orden de magnitud la presión del sistema.

#### **2.1.4.2 Equipo de Matrices criogénicas de la Universidad de Wuppertal**

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados de experiencias realizadas en la Universidad de Wuppertal por el Dr. Carlos O. Della Védova. Este equipo ya ha sido muy bien descrito en la Tesis del Dr. Jovanny A. Gómez Castaño [3]. Entre las diferencias principales que posee respecto a los equipos de CEQUINOR, se puede mencionar el método de depósito continuo sobre el portamuestras, una aleación de rodio-cobre, enfriado a ~10 K. El flujo de depósito, generalmente pequeño y controlado por una válvula de aguja, se encuentra entre 1–10 mmol/hora, de manera tal que la matriz se forma de manera homogénea. Las medidas FTIR fueron realizadas en modo reflexión, en la región del IR medio, entre 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

#### **2.1.4.3 Equipo de Matrices criogénicas del ISM**

Las líneas de vacío utilizadas en Francia, en el ISM (Figura 2.8) y en el PIIM (Figura 2.9), fueron fabricadas en acero inoxidable y acopladas al cabezal de la matriz. De esta manera, las mezclas se prepararon *in situ*, es decir, directamente en la línea de vacío antes de cada experiencia de matriz. Estas líneas alcanzan presiones del orden de 10<sup>-3</sup> mbar, con bombas mecánicas (Alcatel), y las presiones se miden con un manómetro (Inficon).

En el equipo de matrices del ISM, se alcanzaron temperaturas de trabajo de alrededor de 10 K. Este sistema ha sido descrito en detalle en la Tesis doctoral de la Dra. Hanaa Joujeij [4]. El sistema de refrigeración consiste en un criostato de ciclo cerrado de helio (Cryophysics Cryodine M22), con un sistema de refrigeración externo de agua (Huber). El sensor de temperatura, un diodo de silicio, está conectado al portamuestras, permitiendo monitorear la temperatura mediante un controlador (Lake Share). El sistema de vacío del equipo posee dos bombas

(Edwards), mecánica y difusora, que permitieron trabajar a presiones de  $\sim 10^{-6}$  mbar en la cámara del portamuestras. El depósito de las muestras se realizó de manera continua, utilizando una ventana de NaCl, CaF<sub>2</sub> o CsBr como portamuestras. El equipo posee tres líneas de vacío construidas en acero, acopladas al cabezal de la matriz; el flujo de cada una se regula mediante válvulas aguja con el programa *flowview*. Una de las líneas se utilizó exclusivamente para las muestras de estudio, otra para el gas inerte y la tercera para H<sub>2</sub>O, con el fin de evitar impurezas.



Figura 2.8. Equipo de matrices del ISM de la Universidad de Bordeaux, Francia. Se pueden observar el cabezal de la matriz (1), el espectrómetro FTIR (2), el chiller (3), el sistema de vacío de la matriz (4), las líneas de vacío (5) y el sistema de vacío de las líneas.



#### 2.1.4.4 Equipo de Matrices criogénicas del PIIM

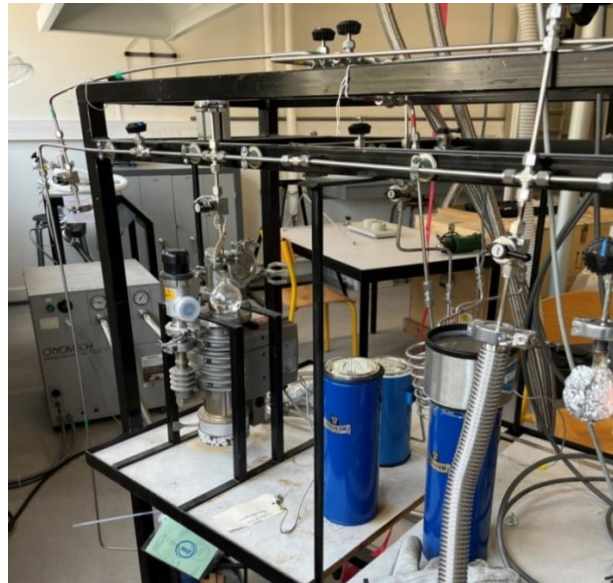


Figura 2.9. Líneas de vacío, fabricadas en acero inoxidable, acopladas al cabezal de la matriz del PIIM de la Universidad de Marseille, Francia.

El equipo de matrices de la Universidad de Marseille ha sido descrito en detalle en la Tesis doctoral de la Dra. Hanaa Joujeij [4], ver Figura 2.10. El sistema de vacío y refrigeración es similar al de los otros equipos empleados. El criostato de ciclo cerrado de helio (PT-405 Cryomech) permitió alcanzar temperaturas de  $\sim 4$  K. La temperatura fue monitoreada con un controlador (Lakeshake) mediante dos diodos de silicio, uno en el módulo principal del criostato y el otro en el portamuestra. Las líneas de acero, acopladas al cabezal de la matriz, poseen válvulas comerciales *Hoke*. Las muestras son preparadas utilizando un balón de 1 L como reservorio. El portamuestras consistió en una aleación de cobre y oro, sobre la cual se realizó el depósito de las muestras. Los depósitos fueron realizados mediante la técnica de depósito por pulsos, y las cantidades inyectadas en cada pulso fueron controladas (electrónicamente) con una válvula de aguja.



Figura 2.10. Equipo de matrices del PIIM, Universidad de Marseille. Equipo FTIR (1), espectrofotómetro UV-visible (2) y cabezal de la matriz (3).

### 2.1.5 Annealing

La técnica de recocido o “*annealing*” consiste en elevar la temperatura de la matriz formada venciendo la rigidez del gas inerte empleado y permitiendo la difusión de las especies que estaban atrapadas en diferentes sitios de la matriz. Esta técnica resulta de suma importancia para evaluar la formación de agregados o complejos moleculares, mediante espectroscopia FTIR. La temperatura se incrementa hasta valores donde el gas de matriz aún se encuentra en estado sólido. En el caso de matrices de Ar, el *annealing* se realizó elevando la temperatura de la matriz hasta 30 o 35 K. Luego de la estabilización del sistema, se volvió a la temperatura inicial para recuperar la rigidez de la matriz y tomar los espectros FTIR.

## 2.1.6 Fotoquímica

Se utilizó una lámpara de arco de Xe/Hg (Spectra–Physics), que emite en una región espectral entre 200–800 nm, con una potencia máxima de 800 W. En todas las experiencias se utilizó un filtro de H<sub>2</sub>O para absorber el calor generado por la radiación y evitar el aumento de la temperatura de la matriz. Además de irradiar en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), también se pudieron realizar experiencias fotoquímicas en la región visible, es decir, en la región del espectro electromagnético comprendida entre 400 y 800 nm, empleando un filtro de vidrio. Adicionalmente, se utilizaron espejos dicróicos acoplados a la lámpara para acotar la energía de irradiación. De esta manera, se pudieron irradiar las muestras con luz UV de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 450 nm, y entre 280 y 320 nm.

### 2.1.6.1 Fotoquímica de matrices criogénicas de gases inertes

Las experiencias fotoquímicas de sustancias aisladas en matrices criogénicas de gases inertes se llevaron a cabo irradiando el cabezal de la matriz a través de su ventana de cuarzo con la lámpara de arco de Xe (Hg) descrita anteriormente, durante diferentes períodos de tiempo. En el caso de la matriz de 10 K, se colocó el portamuestra (ventana interna CsI) en posición paralela a la ventana de cuarzo externa y luego comenzó la irradiación de la matriz formada, como se puede ver en la Figura 2.11. Una vez transcurrido el tiempo deseado de exposición a la luz, la ventana interna se colocó en posición paralela a las ventanas externas de CsI para tomar el espectro IR. La matriz de 4 K posee una estructura diferente: la cámara externa del portamuestras es móvil, por lo cual se giró en posición paralela a la ventana de cuarzo para la irradiación; posteriormente, en posición paralela a las ventanas externas de CsI para tomar los espectros IR.

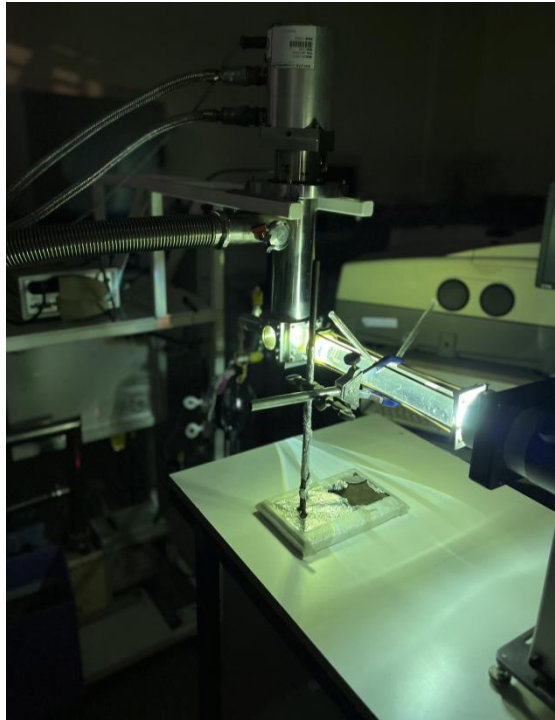


Figura 2.11. Experiencia fotoquímica de matrices. Se irradió una matriz a través de la ventana externa de cuarzo del equipo de 10 K, empleando una lámpara de arco Xe (Hg) en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$ ). Se utilizó un filtro de  $\text{H}_2\text{O}$  para evitar el calentamiento de la matriz.

### 2.1.6.2 Fotoquímica en fase gaseosa

Las mezclas de gases para las experiencias fotoquímicas fueron preparadas en línea de vacío mediante técnicas manométricas estándares, como fue descrito anteriormente, y se colocaron en una **celda en cruz**, utilizada como reservorio y “fotorreactor” (ver Figura 2.12). Las celdas fueron construidas en CEQUINOR con material de vidrio. Poseen, además, un estándar utilizado como conexión a la línea de vacío y una llave Young. En cada celda se colocan dos ventanas para medir los espectros FTIR de KBr, CsI o Si y otras dos de cuarzo para irradiar. Las ventanas son removibles para poder limpiarlas en el caso de que ocurran reacciones con productos poco volátiles o que se adhieran a la ventana. Se las coloca con una grasa (Halocarbon 600) inerte especialmente apta para trabajar en condiciones de vacío o bajas presiones.

Las experiencias fotoquímicas en fase gaseosa consistieron en irradiar la celda en cruz con una lámpara de arco a través de sus ventanas de cuarzo, al mismo tiempo

que se tomaban espectros FTIR en tiempo real a través de las ventanas transparentes a la radiación IR. Es importante destacar que de esta manera se obtienen un gran número de espectros en cada experiencia, lo que permite seguir la evolución de las especies y estudiar su comportamiento cinético.



Figura 2.12. Celda en cruz utilizada para las experiencias fotoquímicas en fase gaseosa. Se observan una de las ventanas de KBr coloreada luego de una experiencia debido a la formación de un producto poco volátil.

## 2.2 Cálculos computacionales

---

La química computacional constituye una herramienta fundamental para la asignación de espectros IR de especies nuevas o complejos moleculares aislados en matrices criogénicas no reportados en la literatura. La comparación de las absorciones IR experimentales con los valores de los números de ondas simulados permite en muchos casos proponer o descartar estructuras.

A continuación se describirán muy brevemente los métodos, conjuntos de funciones base y formalismos empleados en este trabajo. Todos los cálculos presentados en esta Tesis fueron realizados con el software *Gaussian 09* o *Gaussian 16*, tanto en el CEQUINOR como en el ISM.

### 2.2.1 Métodos teóricos

#### 2.2.1.1 Método MP2

El método Hartree-Fock, utilizado para los cálculos *ab initio*, permite resolver la ecuación de Schrödinger de manera aproximada. El término de repulsión interelectrónica se resuelve considerando las interacciones instantáneas entre los electrones como una interacción promedio de un electrón con la distribución de carga eléctrica que forma el resto de los electrones. Sin embargo, su principal limitación es que no considera la correlación electrónica. Uno de los métodos post-Hartree-Fock más utilizados que incluye la correlación electrónica es la teoría de las perturbaciones de Mollet y Plesset (MP), propuesta en 1934. Los métodos MP no son variacionales, por lo cual pueden llevar a errores en los cálculos de energía. Sin embargo, una de sus ventajas es que son consistentes respecto al tamaño del sistema. Esto significa que a medida que el sistema crece, la energía de correlación aumenta de manera proporcionalmente correcta, sin comportamientos anómalos, por lo cual son particularmente útiles para estudiar la energía de correlación en sistemas con interacciones débiles. En la actualidad el método MP2 es el más utilizado de la familia MP, debido a su relación costo-beneficio.

### 2.2.1.2 Método DFT

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha sido ampliamente desarrollada en los últimos años, principalmente luego de la corrección de Khon–Sham. El aumento en su utilización ocurrió principalmente debido a su buena relación costo–beneficio. La diferencia más importante respecto a los métodos MP, descritos previamente, se debe a que esta teoría considera la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

Las interacciones débiles, como pueden ser las van der Waals o por puentes de hidrógeno, tienen incidencia en la estructura y por ende en el cálculo de la energía del sistema [5]. Es conocida la alta precisión de los funcionales locales al tratar estas interacciones; sin embargo no ocurre lo mismo cuando se utilizan funcionales semilocales [6]. Los cálculos DFT son precisos cuando reproducen adecuadamente datos experimentales, por ejemplo, geometrías moleculares, frecuencias vibracionales, energías de enlace, momentos dipolares. Ciertos funcionales, como los híbridos, han demostrado excelente precisión para determinadas propiedades o tipos de sistemas. Además, utilizar conjuntos de funciones base más flexibles y de mayor calidad (por ejemplo, con funciones difusas y de polarización) permite describir mejor la densidad electrónica y obtener resultados más precisos. Debido a su importancia, se han propuesto diversos métodos de corrección, entre ellos el de corrección de la energía de dispersión (DFT-D). Los métodos DFT-D han crecido en los últimos años, principalmente para interacciones de London o van der Waals con la corrección DFT-D3 [7]. Es importante evaluar la aproximación que será utilizada debido a los errores inherentes de las mismas.

#### 2.2.1.2.1 Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos son una de las aproximaciones más utilizadas al funcional de energía de correlación e intercambio en los cálculos DFT. Estos funcionales combinan dos enfoques distintos para calcular la energía total de un sistema: la energía de intercambio de Hartree-Fock (HF) y la de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Con el crecimiento de la química computacional también han surgido muchas controversias respecto a la precisión y confiabilidad de las diferentes aproximaciones. Se ha encontrado que no todos los funcionales pueden aplicarse de la misma manera a sistemas diferentes. La reproducibilidad de resultados experimentales está siendo objeto de debate y controversia debido a la influencia del medio en el cual se encuentra el sistema, aunque se considere inerte, como es el caso de las matrices criogénicas. En cada capítulo se harán las discusiones pertinentes respecto a este tema. Los cálculos

DFT en combinación con los funcionales híbridos B3LYP [8][9] y  $\omega$ B97X-D [10] han sido ampliamente seleccionados en la literatura, por presentar resultados adecuados en sistemas con interacciones débiles.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad de Becke con tres parámetros y funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP) fue utilizada en los **Capítulos 3–6**. El funcional  $\omega$ B97X-D (**Capítulo 7**) fue seleccionado para el estudio teórico de halometanos  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Se añadieron también pseudopotenciales y conjuntos de bases adicionales para los átomos de bromo y yodo. Debido al alto costo computacional del funcional híbrido  $\omega$ B97X-D, y las bases adicionales que se utilizaron para los átomos de Br y I, estos cálculos se llevaron a cabo en el clúster del ISM.

### 2.2.2 Conjunto de funciones base

Los cálculos teóricos realizados con los métodos MP2 y DFT requieren la especificación del conjunto de funciones base para expresar los orbitales moleculares individuales. En esta Tesis se utilizaron distintas funciones base gaussianas, también denominadas GTO (*Gaussian Type Orbitals*). Las funciones primitivas representan cada orbital con una función GTO. Por otro lado, las funciones contraídas representan cada orbital por una función obtenida a partir de la combinación lineal de un conjunto de funciones primitivas. Al aumentar el tamaño del conjunto de bases se mejoran los valores de energías absolutas obtenidos, y el costo computacional también incrementa. Para obtener resultados adecuados se debe tener en cuenta el método y el conjunto de bases empleados.

- $6\text{-}311\text{+G}^* = 6\text{-}311\text{+G}(\text{d},\text{p})$ : los orbitales internos se definen como una combinación lineal de seis funciones gaussianas, mientras que los orbitales de valencia se representan con funciones triplemente desdobladas: una de tres gaussianas y dos de una gaussiana. Se añadieron gaussianas difusas (+): a cada átomo diferente al H un conjunto de funciones difusas ( $s, p_x, p_y, p_z$ ). Se añadió una función gaussianas de polarización (\*) corresponde a la adición de un conjunto de orbitales d a cada átomo diferente al H.
- $6\text{-}311\text{++G}^{**} = 6\text{-}311\text{++G}(\text{d},\text{p})$ : cada electrón de la capa interna se describe con una función contraída, la cual es una combinación lineal de 6 funciones primitivas. Además, cada electrón de la capa de valencia se describe con 3 funciones: una formada por la combinación lineal de 3 funciones primitivas y dos funciones de una primitiva. Se añadieron funciones gaussianas difusas (++) a cada átomo diferente al H un conjunto de funciones difusas ( $s, p_x, p_y, p_z$ ).



$p_z$ ); y una gaussiana difusa tipo s a cada átomo de H. Las funciones gaussianas de polarización (\*\*\*) corresponden a la adición de un conjunto de orbitales d a cada átomo diferente al H, y un conjunto de orbitales p a cada átomo de H.

- cc-pVXZ con X = D, T “*correlation-consistent polarized Valence (Doble o Triple) Zeta*”.

Los conjuntos de bases aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ, desarrollados por Dunning, se basan en funciones gaussianas contraídas para optimizar la eficiencia computacional. Además, son polarizadas, con funciones gaussianas tipo p y d añadidas a los átomos de H para una mejor descripción de la polarización electrónica.

- aug: indica que el conjunto de base está aumentado con funciones de polarización difusa para describir la interacción de la molécula con su entorno.
- cc: correlación consistente, lo que asegura un cálculo consistente de la energía de correlación electrónica en diferentes niveles de teoría.
- p: indica que el conjunto de base es polarizado para mejorar la descripción de la distribución de la carga en la molécula.
- V: indica que las funciones de polarización se añaden solo a los orbitales de valencia, los más externos de la molécula.
- D o T: indica si el conjunto es de doble zeta (DZ) o triple zeta (TZ), con dos o tres funciones contraídas por orbital atómico, respectivamente.
- Z: notación para conjuntos de base tipo "zeta".
- aug-cc-pVDZ: Es un conjunto de funciones doble zeta (DZ), lo que significa que tiene dos funciones gaussianas para cada orbital atómico.
- aug-cc-pVTZ: Es un conjunto de funciones triple zeta (TZ), lo que significa que tiene tres funciones gaussianas para cada orbital atómico.

### 2.2.3 Error por superposición de bases (BSSE)

La energía de interacción intermolecular en complejos moleculares es la diferencia de energía entre el sistema y la energía de las especies que lo conforman. Esto se puede ejemplificar, de una manera sencilla, para el dímero AB ( $\Delta E_{\text{interacción}}^{\text{AB}}$ ). En la ecuación 2.2, la energía del dímero ( $E_{\text{dímero}}^{\text{AB}}$ ) fue calculada con la totalidad del conjunto de bases de AB, mientras que las energías de los monómeros ( $E_{\text{monómero}}^{\text{A}}$  y  $E_{\text{monómero}}^{\text{B}}$ ) fueron calculadas con los conjuntos de bases de A y B, respectivamente. Si consideramos grandes distancias internucleares, los monómeros interactúan muy débilmente, y por lo tanto no se alteran por la presencia del otro. Por el contrario, al acercarse los dos monómeros entre sí para formar el dímero, el primer monómero

siente la presencia del segundo monómero a través de sus orbitales; es decir, el conjunto de funciones base de un monómero se superpone con el conjunto de funciones base del segundo (proporcionando más espacio para que los electrones de ese monómero se muevan), produciendo así una estabilización adicional para los electrones del primer monómero. De la misma manera se aplican estabilizaciones similares al segundo monómero. Este fenómeno surge cuando se compara la energía del dímero, a distancias de separación donde los orbitales de cada monómero juegan un papel importante en la estabilización de la distribución de electrones del otro, con la energía de los monómeros separados a una distancia infinita, donde no hay interacción entre ellos [11]. De esta manera, se genera una disminución artificial de la energía para cada monómero a medida que se forma el dímero, y este fenómeno se conoce como error de superposición de bases (BSSE).

$$\Delta E_{interacción}^{AB} = E_{dímero}^{AB} - E_{monómero}^A - E_{monómero}^B \quad (2.2)$$

La energía de interacción del sistema sin aplicar correcciones al error BSSE se denomina comúnmente en la literatura "energía sin corregir",  $\Delta E^{s/corr}$ . Esta energía se puede calcular a partir de los valores de energía de los monómeros en equilibrio. La ecuación 2.3 presenta el cambio de nomenclatura,  $E_{AB}^{AB}(AB)$  es la energía del complejo AB,  $E_A^A(A)$  y  $E_B^B(B)$  son las energías de los monómeros A y B, respectivamente. Los superíndices indican los conjuntos de funciones base y los subíndices la geometría empleados para el cálculo teórico. Existen dos clases de métodos para corregir el BSSE: los métodos a *posteriori* y los métodos a *priori*. Los métodos a *posteriori* se basan en la corrección conocida como *counterpoise* (CP). Bernardi y Boys propusieron calcular la energía de los fragmentos A y B con la misma cantidad de funciones base que se empleó para calcular la energía del complejo AB [12]. Esto se realiza utilizando funciones "fantasmas" para la parte del complejo que no se está calculando. Lo mismo se hace para B. A partir de la ecuación 2.4, se calcula la diferencia entre la energía del complejo molecular AB y la de los monómeros A y B corregida por el método CP,  $\Delta E^{CP}$ .

$$\Delta E^{s/corr} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (2.3)$$

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (2.4)$$

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_B^B(B) \quad (2.5)$$

$$GEOM = E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^A(B) - E_B^B(B) \quad (2.6)$$

$$\Delta E = \Delta E^{CP} + GEOM = \Delta E^{s/corr} - BSSE \quad (2.7)$$

La ecuación 2.5 expresa el error por superposición de bases. Este valor se ha definido negativo, ya que subestima la energía de interacción real entre dos

especies y se ha encontrado que disminuye al aumentar el tamaño del conjunto de bases empleado. Por otro lado, la ecuación 2.6, calcula la energía de relajación (GEOM), a partir de la energía proveniente de los cambios de geometría que experimentan los monómeros, A y B, al formar el complejo AB. Finalmente, Nagy y colaboradores definieron, a partir de la ecuación 2.7, la energía de interacción  $\Delta E$  [13].

### 2.2.4 Energía de interacción “donor–aceptor”

Las interacciones débiles que se pueden estudiar mediante la técnica de matrices criogénicas de gases inertes incluyen las interacciones de van der Waals, por puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo. El modelo “donor-aceptor” se utiliza con frecuencia para interpretar estas interacciones. Este modelo se basa en la posible interacción entre átomos o moléculas con exceso (donor) y deficiencia (aceptor) de densidad electrónica. La energía de estabilización “donor-aceptor” o energía de estabilización orbital se representa con el siguiente símbolo  $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  (ecuación 2.8), donde  $\eta_i$  corresponde al número de electrones en el orbital espacial  $\phi_i$ , y puede tomar números enteros entre 0 y 2. El valor de  $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  es siempre negativo, ya que la energía  $\epsilon_{j^*}$ , de un orbital excitado  $\phi_{j^*}$ , es siempre mayor o igual a la energía  $\epsilon_i$ , del orbital  $\phi_i$ .

$$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -\eta_i \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}} \quad (2.8)$$

### 2.2.5 Poblaciones relativas de confórmeros

La ley de distribución de Boltzmann establece una relación entre la población de un nivel específico de energía y la temperatura a la cual se encuentra un conjunto de moléculas en equilibrio termodinámico. En las experiencias de matrices criogénicas se ha investigado el comportamiento de distintos confórmeros según la distribución de poblaciones de Boltzmann, obteniéndose resultados adecuados respecto a la evidencia experimental [14,15]. La hipótesis de trabajo, corroborada por técnicas experimentales complementarias como por ejemplo difracción de electrones en fase gaseosa [16,17], es que el depósito de la muestra se produce sin variación del equilibrio conformacional correspondiente a la temperatura de la muestra previa al depósito.

Los cálculos de poblaciones relativas de distintos conformeros de una especie se realizaron empleando la ecuación 2.9, donde  $P_n$  es la proporción del conformero  $n$  en el equilibrio a la temperatura  $T$ ,  $A_n$  es la degeneración de la estructura  $n$ ,  $G^\circ$  es la energía libre de Gibbs de la estructura  $n$  en cal/mol,  $R$  es la constante de los gases (1,9872 cal/(mol.K)) y  $T$  es la temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio.

$$P_n = \frac{A_n e^{-\Delta G^\circ / RT}}{\sum_i^n A_i e^{-\Delta G^\circ / RT}} \quad (2.9)$$

## 2.3 Referencias

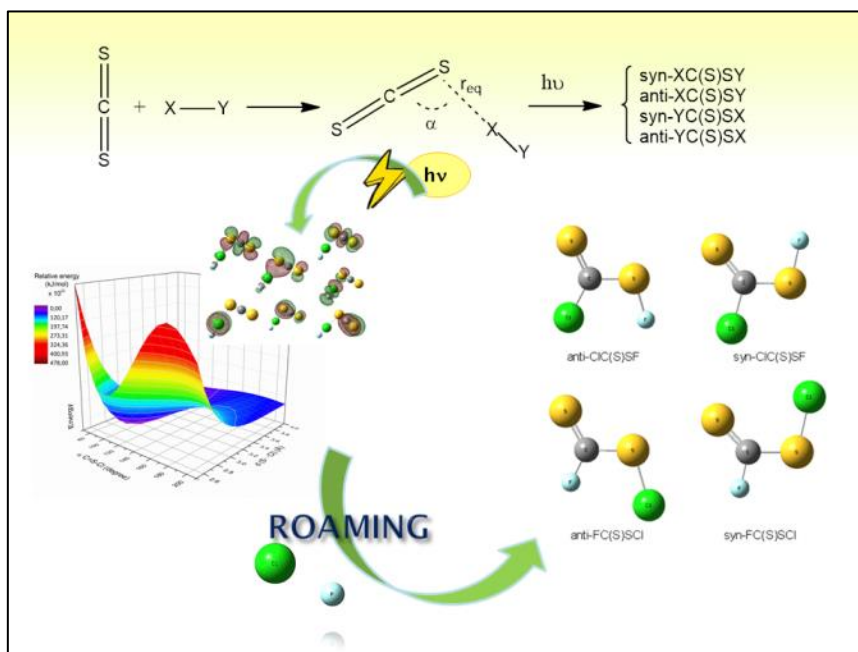
---

- [1] Whittle, E., Dows, D. A., Pimentel, G. C. "Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species". *J. Chem. Phys.* **22**, 1943–1943 (1954).
- [2] Picone, A. L. "Formación y Estudio de Complejos Moleculares de van der Waals. Tesis Doctoral". Universidad Nacional de La Plata, **2008**.
- [3] Gómez Castaño, J. A. "Preparación y estudio de nuevas especies moleculares pequeñas conteniendo selenio". Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata, **2009**.
- [4] Houjeij, H. "Experimental study on the Capture/Desorption of gaseous iodine ( $I_2, CH_3I$ ) on environmental aerosols". Tesis Doctoral. Université de Bordeaux, **2020**.
- [5] Park, H., Kim, Y., Sim, E. "Understanding DFT Calculations of Weak Interactions: Density-Corrected Density Functional Theory". *J. Korean Chem. Soc.* **63**, 24–35 (2019).
- [6] Pérez-Jordá, J. M., San-Fabián, E., Pérez-Jiménez, A. J. "Density-functional study of van der Waals forces on rare-gas diatomics: Hartree–Fock exchange". *J. Chem. Phys.* **110**, 1916–1920 (1999).
- [7] Grimme, S. "Density functional theory with London dispersion corrections". *Comput. Mol. Sci.* **1**, 211–228 (2011).
- [8] Becke, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [9] Lee, C., Yang, E., Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* **37**, 785–788 (1988).
- [10] Chai, J. D., Head-Gordon, M. "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615–6620 (2008).
- [11] "Reviews in Computational Chemistry". K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.). VCH. **13** (1997).
- [12] Boys, S. F., Bernardi, F. "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors". *Mol. Phys.* **19**, 553–566(1970).
- [13] Nagy, P.I., Smith, D. A., Alagona, G., Ghio, C. "Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase". *J. Phys. Chem.* **102**, 486–493 (1998).

- [14] Akai, N., Kudoh, S., Takayanagi, M., Nakata, M. "Cis–trans isomerization equilibrium in hydroquinone in low-temperature argon and xenon matrices studied by FTIR spectroscopy". *Chem. Phys. Lett.* **356**, 133–139 (2002).
- [15] Kudoh, S., Takayanagi, M., Nakata, M. "Conformational cooling in a supersonic jet of 1,2-dichloroethane studied by matrix isolation infrared spectroscopy". *Chem. Phys. Lett.* **296**, 329–334 (1998).
- [16] Mack, H.-G., Oberhammer, H., Della Védova, C. O. "Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCI. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations". *J. Phys. Chem.* **95**, 4238–4241 (1991).
- [17] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Boese, R. "Structural analysis, matrix Raman spectra, syn–anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCI". *J. Mol. Struct.* **513**, 101–108 (1999).

## Capítulo 3

# CS<sub>2</sub> y CIF aislados en matriz de Ar: “Complejo prerreactivo” y productos fotoquímicos novedales



## Contenido

---

3.1	Introducción .....	49
3.2	Materiales y métodos .....	50
3.3	Resultados y discusión .....	52
3.3.1	<i>Aislamiento del complejo de van der Waals CS<sub>2</sub>···CIF en matriz de Ar</i> .....	52
3.3.1.1	<i>Espectro inicial de la mezcla CS<sub>2</sub>:CIF:Ar</i> .....	52
3.3.2	<i>Fotoquímica del complejo molecular CS<sub>2</sub>···CIF en matriz de Ar</i> .....	56
3.3.2.1	<i>Productos fotoquímicos noveles</i> .....	57
3.3.2.2	<i>Fotoactividad de las especies XC(S)SY</i> .....	61
3.4	Cálculos computacionales .....	65
3.4.1	<i>Monómeros</i> .....	65
3.4.2	<i>Complejos de van der Waals</i> .....	67
3.4.2.1	<i>Complejo molecular SCS···CIF</i> .....	67
3.4.2.2	<i>Complejo molecular SCS···FCI</i> .....	68
3.4.2.3	<i>Comparación de los resultados experimentales y teóricos</i> .....	70
3.4.2.4	<i>Isotopólogos e isotopómeros</i> .....	72
3.4.2.5	<i>Energías involucradas y sus correcciones</i> .....	74
3.4.3	<i>Análisis NBO</i> .....	76
3.4.4	<i>Cálculos TD-DFT</i> .....	78
3.4.5	<i>Compuestos noveles XC(S)SY</i> .....	80
3.4.5.1	<i>Comparación de los resultados experimentales y teóricos</i> .....	83
3.5	Conclusiones .....	85
3.6	Referencias .....	86



### 3.1 Introducción

---

Nuestro grupo de investigación tiene una amplia trayectoria en el estudio de complejos de van der Waals. Estos se caracterizan por presentar interacciones intermoleculares débiles. El estudio de complejos moleculares es de suma importancia, debido a su papel relevante como direccionadores de una reacción, y por lo tanto de la formación de los productos. En este sentido, la técnica de matrices es particularmente adecuada para el aislamiento de complejos intermoleculares, y a partir de ellos la obtención de productos fotoquímicos novedales. Los sistemas formados entre  $W=C=Z$  (siendo W y Z calcógenos) y halógenos o interhalógenos XY (X, Y = F, Cl, Br, I), que ya han sido estudiados por el grupo se presentaron en el **Capítulo 1**. Dentro de este grupo, el OCS ha sido el más estudiado, junto a diversos halógenos e interhalógenos  $Cl_2$ , ICl, IBr [1],  $Br_2$ , BrCl, ClF [2],  $F_2$  [3]. Las reacciones fotoquímicas en condiciones de matriz entre estas especies ha permitido el aislamiento de compuestos del tipo  $XC(O)SY$ . También se han logrado aislar moléculas novedales del tipo  $XC(S)SY$  en matrices de Ar a partir de la reacción fotoquímica entre  $CS_2$  y  $Cl_2$ ,  $Br_2$  [4], IBr, ICl o BrCl [5,6]. En todos los casos mencionados previamente, se encontró experimentalmente que los conformeros *syn* (posición del enlace S–Y respecto al de C=W) presentaron menor energía en relación a los conformeros *anti*.

El  $CS_2$  es una molécula de interés atmosférico, como se mencionó en el **Capítulo 1**. En este sentido, se han investigado los complejos intermoleculares entre  $CS_2$  y  $H_2O$ , NO y  $H_2O_2$  aislados en matrices criogénicas de gases inertes [7–9]. Por otro lado, el interhalógeno ClF también ha sido estudiado mediante espectroscopia FTIR en matrices criogénicas. Puede actuar como ácido de Lewis interaccionando con bases de Lewis, dando lugar a complejos de van der Waals [2,10–17]. Uno de los objetivos de este trabajo de Tesis fue la obtención o aislamiento de especies novedales. En este capítulo se presenta la formación de un complejo intermolecular “prereactivo” entre  $CS_2$  y ClF. Su posterior evolución fotoquímica condujo a la obtención de 4 especies novedales: *syn*-FC(S)SCI, *anti*-FC(S)SCI, *syn*-ClC(S)SF y *anti*-ClC(S)SF, en matrices criogénicas de Ar. Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas por el Dr. Carlos O. Della Védova en la Universidad de Wuppertal. Los resultados dieron origen a una publicación en la revista *Photochem* [18].

## 3.2 Materiales y métodos

---

La muestra de CIF empleada fue preparada de acuerdo con la metodología reportada por Ruff y colaboradores en 1928, a partir de la reacción de cantidades estequiométricas entre  $F_2$  (Solvay, Alemania) y  $Cl_2$  a  $250^\circ C$ , en un recipiente de Monel. Luego, la mezcla de reacción fue destilada para separar el CIF del  $Cl_2$ ,  $CIF_3$  y  $F_2$  [19]. Se utilizó una muestra de  $CS_2$  comercial sin ninguna purificación adicional. El CIF fue transferido a un contenedor de acero de 1 L, en línea de vacío, donde fue diluido con Ar en proporción 2:100. Por otro lado, una muestra de  $CS_2$  contenida en un balón de acero de 0,5 L fue diluida en Ar en proporción 1:100. Ambos recipientes fueron conectados mediante válvulas aguja y capilares de acero inoxidable a la entrada de la matriz. Debido a la alta reactividad del CIF se decidió utilizar la técnica de codepósito de forma continua durante 10 a 20 minutos. Fueron codepositados entre 0,5 a 1,0 mmol de las mezclas de gases, sobre una ventana de una aleación de rodio–cobre enfriada a temperaturas cercanas a 15 K.

Las experiencias fotoquímicas se realizaron utilizando una lámpara de Xe de alta presión (Heraeus, Hanau, Alemania). Se irradió la matriz formada a través de una ventana de cuarzo durante diferentes tiempos, hasta un máximo de 90 minutos, con luz UV–visible empleando 150 W de potencia, en combinación con un filtro para  $\lambda \geq 225$  nm. La evolución de la matriz se siguió mediante espectroscopia FTIR, con un equipo Bruker IFS 66 v/S, con una resolución espectral de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ , mediante reflectancia en vacío. Las intensidades de las bandas IR se determinaron integrando las áreas de las absorciones individuales con el programa OPUS.

Se utilizaron los programas *Gaussian 03* y *Gaussian 09* para realizar cálculos computacionales, como herramienta para interpretar los resultados experimentales. Se realizaron cálculos a nivel de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con el método B3LYP y B3LYP-D3. Este último método incluye correcciones empíricas por dispersión, las cuales son especialmente robustas para estudiar interacciones no covalentes, como es el caso de los complejos de van der Waals. En ambos casos se utilizó el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p) [20]. Se realizaron barridos de energía potencial buscando las geometrías de menor energía para luego optimizarlas y simular el espectro IR, teniendo en cuenta que no presente ninguna frecuencia imaginaria. Estos cálculos se realizaron para el caso de los monómeros, posibles complejos moleculares y productos fotoquímicos. Las energías de enlace de los complejos moleculares fueron calculados usando la corrección propuesta por Nagy y colaboradores [21]. El error por superposición de bases (BSSE) fue calculado y corregido por el método *counterpoise*, aplicando el procedimiento desarrollado por Boys y Bernardi [22]. Las transiciones electrónicas para las estructuras previamente optimizadas de los complejos fueron calculadas

usando la Teoría de los Funcionales de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) con un máximo de 100 estados y  $S = 1$  [23,24].

### 3.3 Resultados y discusión

---

#### 3.3.1 Aislamiento del complejo de van der Waals $CS_2 \cdots CIF$ en matriz de Ar

El estudio de  $CS_2$  y  $CIF$  fue realizado a partir de su aislamiento en matrices criogénicas de Ar. Se utilizó una proporción 1:2:200 de la mezcla gaseosa  $CS_2:CIF:Ar$ . Luego del codepósito de las sustancias, la matriz resultante fue analizada mediante espectroscopia FTIR. El análisis de los espectros obtenidos comenzó con su comparación respecto a los espectros IR de los monómeros aislados en condiciones similares, como será descrito a continuación.

##### 3.3.1.1 Espectro inicial de la mezcla $CS_2:CIF:Ar$

Los espectros iniciales de la mezcla  $CS_2:CIF:Ar$  (1:2:200), es decir inmediatamente después del codepósito (tiempo = 0 min.), presentaron bandas de absorción en la región del  $CS_2$ . La banda de absorción correspondiente al modo antisimétrico del  $CS_2$ ,  $\nu_{as}$ , se observó en  $1527,9\text{ cm}^{-1}$ . Además, se presentaron absorciones en  $1524,4\text{ cm}^{-1}$ , asignada a su isotópologo  $^{34}SCS$ , y en  $1533,6\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al dímero  $(CS_2)_2$ . La técnica de matrices permitió detectar las bandas en  $1478,2$  y  $1474,5\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento antisimétrico de los isotópologos  $S^{13}CS$  y  $^{34}S^{13}CS$ , respectivamente. También fue posible observar el modo de combinación de los modos antisimétrico y simétrico del  $CS_2$  ( $\nu_{as}\text{ }CS_2 + \nu_s\text{ }CS_2$ ) en  $2177,7/2171,1\text{ cm}^{-1}$  para el  $SCS$  y en  $2165,0\text{ cm}^{-1}$  para su isotópologo  $^{34}SCS$  (ver Figura 3.1). Finalmente, el modo  $\nu_{as}(CS_2) + 2\nu_s(CS_2)$  se asignó  $2825,0\text{ cm}^{-1}$ .

En la región de absorción del  $CIF$  se observó la presencia de diferentes bandas. En  $767,0$  y  $759,8\text{ cm}^{-1}$  se asignaron las vibraciones correspondientes a los modos  $\nu^{35}CIF$  y  $\nu^{37}CIF$ , respectivamente. Las mismas respetaron las proporciones de intensidad correspondientes a la abundancia natural (3:1). En  $769,9$  y  $762,7\text{ cm}^{-1}$  aparecieron otras dos bandas de menor intensidad, con relación de intensidades 3:1, que fueron atribuidas a efectos de matriz. Finalmente, las absorciones en  $755,5$  y  $748,7\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a agregados moleculares, como se muestra en la Figura 3.2. Todos estos resultados coinciden con reportes previos de los monómeros en matrices de Ar [25–28]. Se identificaron señales de muy baja intensidad en  $677,1/674,8$  y  $638,9/636,2/633,5\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyeron al  $Cl_2O$ . Esta asignación se realizó mediante comparación con los valores reportados en la literatura [29]. Cabe destacar que el  $Cl_2O$  es un subproducto conocido en la síntesis de  $CIF$  [19].

Los espectros IR de la matriz formada a partir de la mezcla  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$ , además de las señales de los monómeros descritas previamente, presentaron nuevas bandas de absorción no reportadas en la literatura. Estas señales se encontraron centradas en  $2169,5$ ;  $1522,2$ ;  $1472,1$ ;  $718,5$  y  $712,2 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla 3.1). Una de las hipótesis planteadas fue que podrían corresponder a complejos intermoleculares. A partir de estos resultados, se decidió estudiar el comportamiento fotoquímico de las nuevas bandas, para corroborar o descartar esta propuesta. En el **Capítulo 1** se discutió la evidencia e importancia de los complejos moleculares en la evolución fotoquímica de los sistemas.

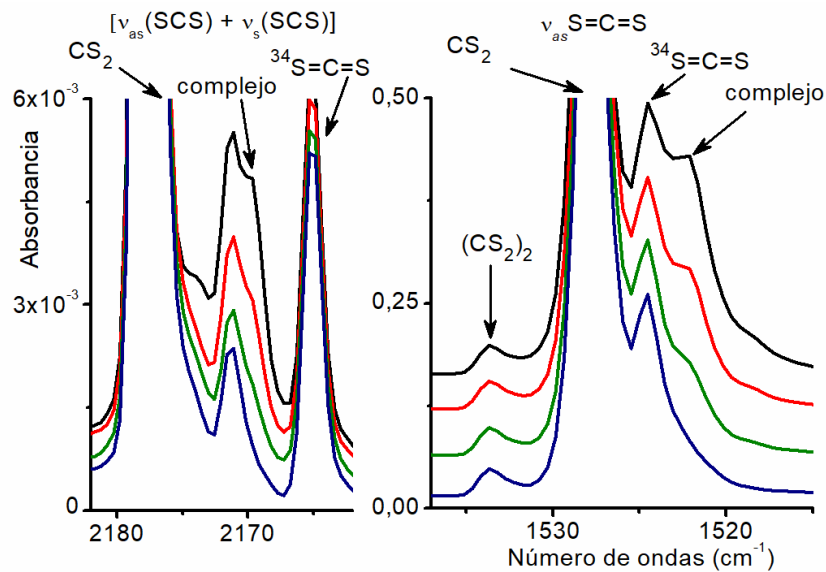


Figura 3.1. Espectros FTIR de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  en proporción 1:2:200 a  $\sim 15 \text{ K}$  luego del codepósito (en negro) y transcurridos 1 (rojo), 3 (verde), y 8 minutos (azul) de exposición a la irradiación en el amplio espectro con luz UV – visible ( $225 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ). Se muestra la región entre  $2182\text{--}2162$  y  $1540\text{--}1515 \text{ cm}^{-1}$ .

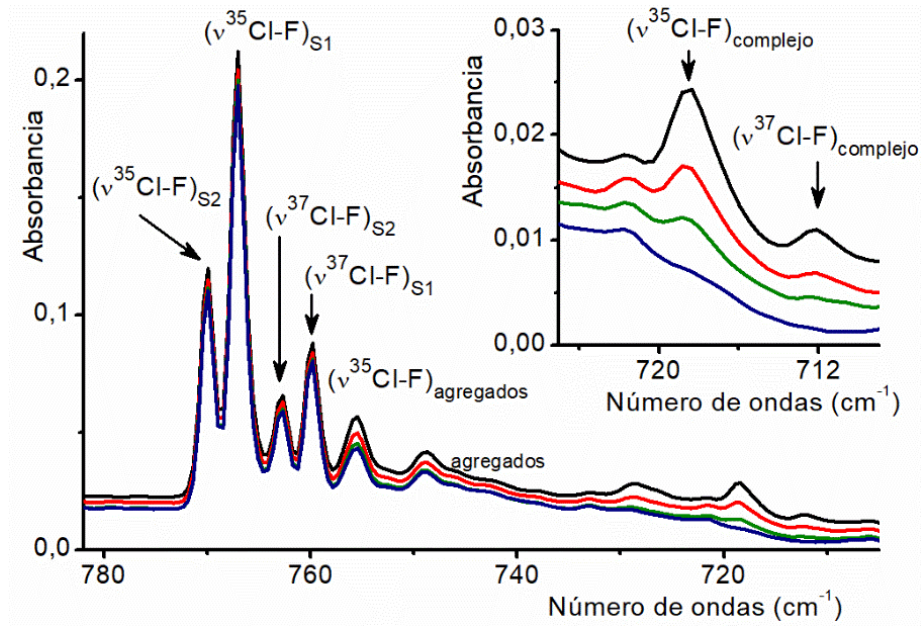


Figura 3.2. Espectros FTIR de una matriz de CS<sub>2</sub>:ClF:Ar en proporción 1:2:200 a 15 K, luego del codepósito (en negro) y transcurridos 1 (rojo), 3 (verde), y 8 minutos (azul) de exposición a la irradiación en el amplio espectro con luz UV-visible ( $225 \leq \lambda \leq 800$  nm). Se muestra la región de 782–705 cm<sup>-1</sup>. S1 y S2 indican a diferentes sitios de matriz.

Tabla 3.1. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignaciones de las absorciones IR de una matriz formada a partir del codepósito de  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  (1:2:200) a 15 K.

Matriz de Ar		Asignación propuesta		Referencia
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Descripción	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2825,0	$\text{CS}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + 2 \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2825,4 <sup>a</sup>	
2	} $\text{CS}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2	} <sup>a</sup>
2169,5				
2165,0	<sup>34</sup> SCS	$\nu_{\text{as}}(^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}) + \nu_{\text{s}}(^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S})$	2165,5 <sup>a</sup>	
1533,6	$(\text{CS}_2)_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1533,6 <sup>b</sup>	
1527,9	$\text{CS}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1528,1 <sup>a</sup>	
1524,4	<sup>34</sup> SCS	$\nu_{\text{as}}(^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1524,5 <sup>a</sup>	
1522,2	SCS...CIF	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$		
1478,2	<sup>13</sup> $\text{CS}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1478,4 <sup>a</sup>	
1474,5	<sup>34</sup> $\text{S}^{13}\text{CS}$	$\nu_{\text{as}}(^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S})$	1474,8 <sup>a</sup>	
1472,1	$\text{S}^{13}\text{CS} \cdots \text{CIF}$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$		
	} <sup>35</sup> CIF	$\nu(^{35}\text{CIF})$	768 <sup>c,d</sup>	
2	} <sup>37</sup> CIF	$\nu(^{37}\text{CIF})$	762 <sup>c,d</sup>	
755,6	$(^{35}\text{CIF})_{\text{agregados}}$	$\nu(^{35}\text{CIF})$	755,5 <sup>d</sup>	
748,8	$(^{37}\text{CIF})_{\text{agregados}}$	$\nu(^{37}\text{CIF})$	748,7 <sup>d</sup>	
8 5	SCS... <sup>35</sup> CIF	$\nu(^{35}\text{CIF})$		
2 2	SCS... <sup>37</sup> CIF	$\nu(^{37}\text{CIF})$		

<sup>a</sup> Ref [26]. <sup>b</sup> Ref [28]. <sup>c</sup> Ref [27]. <sup>d</sup> Ref [25]

### 3.3.2 Fotoquímica del complejo molecular $\text{CS}_2 \cdots \text{CIF}$ en matriz de Ar

La experiencia fotoquímica consistió en irradiar la matriz de  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  (1:2:200) con una lámpara de arco de Xe (Hg), empleando  $225 \leq \lambda \leq 800$  nm. Se irradió durante distintos períodos de tiempo: 1, 3, 8, 15, 45 y 90 minutos. Luego de cada exposición a la radiación UV-visible, se tomaron espectros FTIR para monitorear la evolución fotoquímica. El análisis del comportamiento cinético consistió en el estudio de la variación de la intensidad de las absorciones IR en función del tiempo de irradiación. Esta metodología resultó una herramienta muy útil para la asignación de las nuevas bandas (Tabla 3.2).

Las nuevas bandas, centradas en 2169,5; 1522,0; 1472,1; 718,5 y 712,2  $\text{cm}^{-1}$ , disminuyeron su intensidad hasta su total desaparición, luego de 8 minutos de exposición a la luz UV-visible, como puede observarse en la Figura 3.3. Este resultado indica que estas señales podrían corresponder a la misma especie. Las absorciones fueron asignadas tentativamente al complejo intermolecular  $\text{CS}_2 \cdots \text{CIF}$ . En la Figura 3.3 también se puede observar la leve disminución de la intensidad de las absorciones de los monómeros,  $\text{CS}_2$  y CIF, en función del tiempo de irradiación (panel izquierdo de la Figura 3.3). Por otro lado, las bandas asignadas al complejo poseen un comportamiento cinético diferente (panel derecho de la Figura 3.3). La evidencia experimental, hasta el momento, indica la formación de un complejo entre el  $\text{CS}_2$  y CIF probablemente con estequiometría 1:1, debido a las altas diluciones de la mezcla empleada para formar la matriz de estudio ( $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  1:2:200). Esta hipótesis es reforzada tras obtener los resultados teóricos (sección 3.4.2).

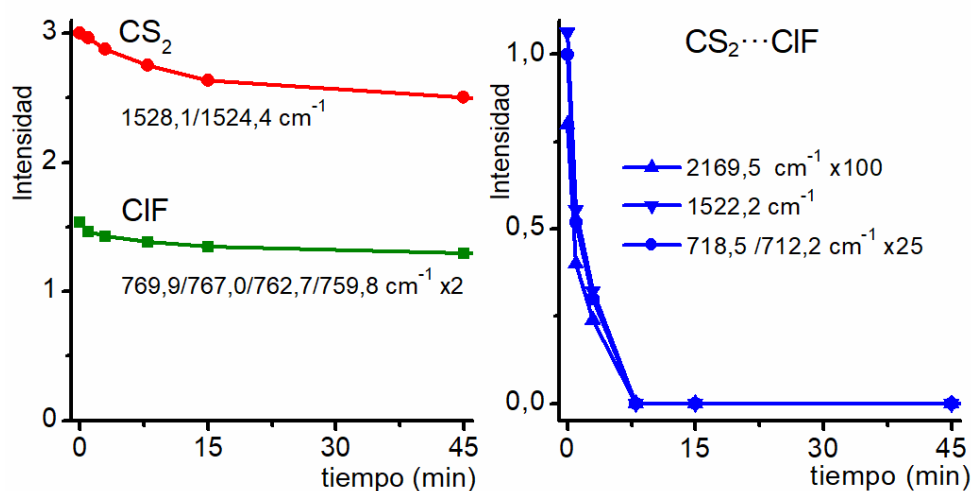


Figura 3.3. Gráficos de intensidad de las absorciones IR en función del tiempo de irradiación, de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  en proporción 1:2:200 a  $\sim 15$  K. Se observan las bandas asignadas a los monómeros  $\text{CS}_2$  y CIF (izquierda), y al complejo  $\text{CS}_2 \cdots \text{CIF}$  (derecha).



Tabla 3.2. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) y corrimientos experimentales del complejo  $\text{CS}_2 \cdots \text{CIF}$  en una matriz formada a partir del codepósito de  $\text{CS}_2:\text{CIF}:\text{Ar}$  (1:2:200) a 15 K.

Matriz de Ar		Asignación propuesta
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2169,5	-8,2	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$
1522,2	-5,7	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$
1472,1	-6,1	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{}^{13}\text{C}=\text{S})$
8 5	-48,5	$\nu(^{35}\text{CIF})$
2 2	-47,6	$\nu(^{37}\text{CIF})$

### 3.3.2.1 Productos fotoquímicos novedales

El análisis del comportamiento cinético mostró la disminución de las bandas asignadas al complejo molecular entre  $\text{CS}_2$  y  $\text{CIF}$ . Al mismo tiempo se observó la aparición y crecimiento de un nuevo grupo de bandas, que no estaban presentes en el espectro inicial de la matriz, como puede observarse en la Figura 3.4. Se realizó una búsqueda bibliográfica de espectros IR de posibles productos de la reacción. No fue posible asignar las nuevas señales IR a ningún compuesto conocido. Por otra parte, como se mencionó en la introducción de este Capítulo, la obtención de especies pentaatómicas a partir de la fotoevolución de sistemas formados por  $\text{CS}_2$  y halógenos o interhalógenos ha sido reportada previamente en matrices criogénicas por nuestro grupo de investigación [6,25]. Por analogía, estas bandas podrían corresponder a compuestos noveles del tipo  $\text{XC}(\text{S})\text{SY}$ , donde X, Y = F, Cl, formados en el mismo sitio de matriz donde quedaron atrapados un monómero de  $\text{CS}_2$  y otro de  $\text{CIF}$ . Este tipo de moléculas presentan dos isómeros conformacionales, *anti* y *syn*, respecto al doble enlace  $\text{C}=\text{S}$  y al enlace  $\text{S}-\text{Y}$ . Se realizaron cálculos computacionales a nivel DFT para predecir los espectros IR teóricos de las moléculas  $\text{XC}(\text{S})\text{SY}$ , los que serán discutidos en la sección 3.4.5.

Las bandas que aparecieron y aumentaron su intensidad con el tiempo de irradiación se encontraron en 1228,9, 1226,0, 1213,5; 1208,2; 1061,8; 1160,9; 997,5; 976,3; 802,7; 782,2; 779,2; y 668,8  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales fueron agrupadas según su comportamiento cinético, como puede verse en la Figura 3.5. En general estas bandas aumentaron su intensidad con la irradiación, y comenzaron a decaer

después de los 15 minutos de irradiación. Teniendo en cuenta por un lado la agrupación de las absorciones según su comportamiento cinético y por otro la comparación de valores de los números de ondas obtenidos experimentalmente con las predicciones teóricas, se realizó una asignación tentativa de las señales (Tabla 3.3).

Las absorciones centradas en  $1228,9/1226,0$  y  $976,3$   $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a las vibraciones de los modos  $\nu(\text{C}=\text{S})$  y  $\nu(\text{C}-\text{F})$  del conformero *syn*-FC(S)SCI, mientras que los correspondientes al conformero *anti*-FC(S)SCI se asignaron a las señales encontradas en  $1213,5/1208,2$   $\text{cm}^{-1}$  y  $997,5$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

También se encontró evidencia de los conformeros *syn* y *anti* de la molécula CIC(S)SF. Las bandas en  $1160,9$  y  $782,2/779,2$   $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los estiramientos  $\nu(\text{C}=\text{S})$  y  $\nu(\text{S}-\text{F})$  del conformero *syn*-CIC(S)SF. Por otro lado, las señales en  $1061,8$ ;  $802,7$  y  $668,8$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a los modos vibracionales  $\nu(\text{C}=\text{S})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  y  $\nu(\text{S}-\text{F})$  del conformero *anti*-CIC(S)SF. Los resultados son consistentes con lo esperado para esta serie de especies. Los números de ondas de las absorciones correspondientes al estiramiento tiocarbonílico para las especies FC(S)SCI y CIC(S)SF siguen la tendencia esperada, de acuerdo a la electronegatividad del halógeno unido al átomo de carbono.

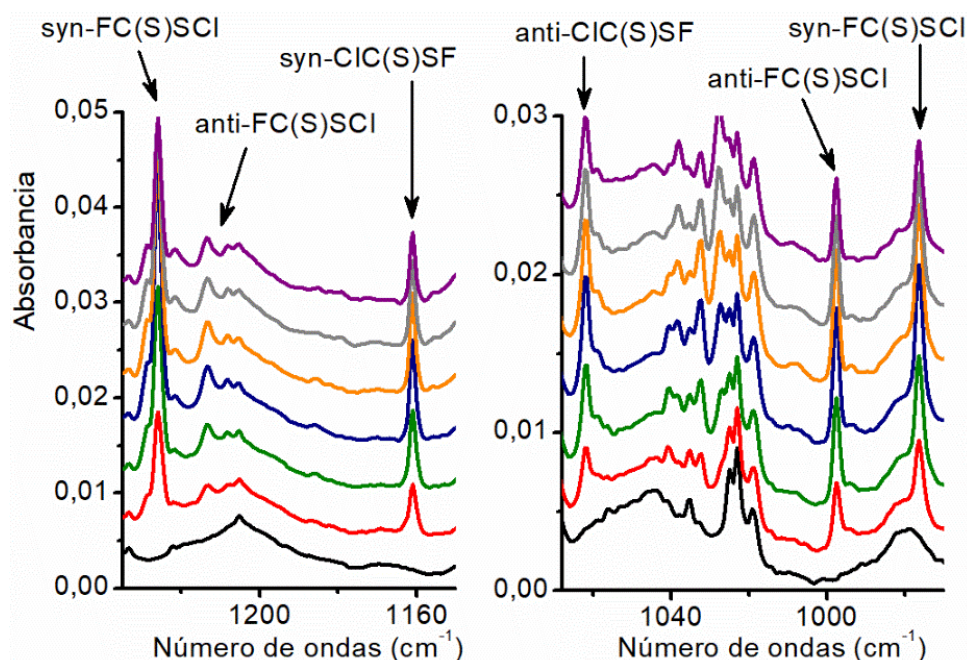


Figura 3.4. Espectros FTIR de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  en proporción 1:2:200 a  $\sim 15$  K luego del codepósito (en negro) y transcurridos 1 (rojo), 3 (verde), 8 (azul), 15 (naranja), 45 (gris) y 90 minutos (violeta) de exposición a la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ( $225 \leq \lambda \leq 800$  nm). Se muestra la región entre  $1235\text{--}1150$  y  $1068\text{--}970$   $\text{cm}^{-1}$ .

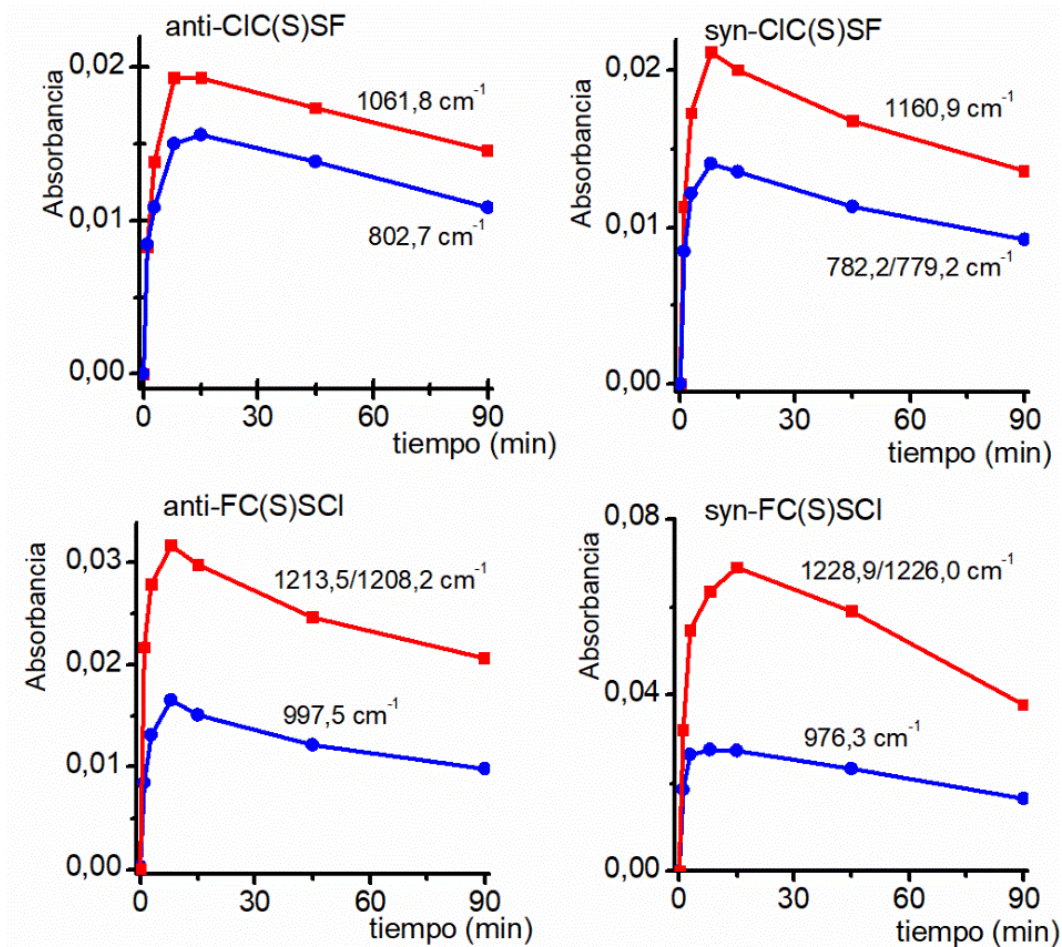


Figura 3.5. Gráficos de intensidad de las absorciones IR en función del tiempo de irradiación de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  en proporción 1:2:200 a  $\sim 15$  K. Arriba: bandas asignadas al anti-CIC(S)SF (izquierda) y syn-CIC(S)SF (derecha); abajo: bandas asignadas al anti-FC(S)SCI (izquierda) y syn-FC(S)SCI (derecha).

Tabla 3.3. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observados en los espectros FTIR y asignación propuesta de los fotoproductos obtenidos a partir de la irradiación UV-visible de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  1:2:200 a 15 K.

Matriz Ar		Asignación propuesta		Referencia
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Descripción	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
1481,9	$\text{Cl}\cdots\text{SCS}$	$\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{C}=\text{S}$	1481,5 <sup>a</sup>	
5 , ) ,0}	$\text{SCF}_2$	$\nu \text{C}=\text{S}$	1354,0 <sup>b</sup>	
28 ,5) 28 ,0) 28 , )	CS complejoado	$\nu \text{CS}$	1276 <sup>c</sup>	
228 , ) 22 ,0)	syn-FC(S)SCl	$\nu \text{C}=\text{S}$		
2 ,5) 208 ,2)	anti-FC(S)SCl	$\nu \text{C}=\text{S}$		
85 , ) 82 ,2) , )	$\text{SCF}_2$	$\nu_{\text{as}} \text{F}-\text{C}-\text{F}$	1180 <sup>b</sup>	
1160,9	syn-CIC(S)SF	$\nu \text{C}=\text{S}$		
1061,8	anti-CIC(S)SF	$\nu \text{C}=\text{S}$		
997,5	anti-FC(S)SCl	$\nu \text{C}-\text{F}$		
976,3	syn-FC(S)SCl	$\nu \text{C}-\text{F}$		
802,7	anti-CIC(S)SF	$\nu \text{C}-\text{Cl}$		
82 ,2) ,2)	syn-CIC(S)SF	$\nu \text{S}-\text{F}$		
668,8	anti-CIC(S)SF	$\nu \text{S}-\text{F}$		
5 8 ,8) 5 5 , )	$\cdot\text{SCl}$	$\nu \text{S}-^{35}\text{Cl}$ $\nu \text{S}-^{37}\text{Cl}$	5 , ) 5 , ) <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Ref [6]. <sup>b</sup> Ref [30]. <sup>c</sup> Ref [31]. <sup>d</sup> Ref [32].

### 3.3.2.2 Fotoactividad de las especies XC(S)SY

Las absorciones asignadas a las moléculas XC(S)SY (X, Y = Cl, F) en los espectros FTIR de la matriz formada por CS<sub>2</sub> y CIF muestran un incremento en la intensidad con el tiempo de irradiación con luz UV-visible, hasta alcanzar un máximo a los 8 minutos. Este hecho coincide con la desaparición de las absorciones del complejo CS<sub>2</sub>⋯CIF. Posteriormente, a partir de los 15 minutos de irradiación, se observa una disminución de las señales de las moléculas XC(S)SY. La Figura 3.6 muestra un gráfico de la intensidad relativa de la absorción del estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de los conformeros *syn*-CIC(S)SF y *anti*-CIC(S)SF en función del tiempo irradiación UV-visible en el amplio espectro ( $225 \leq \lambda \leq 800$  nm). Este comportamiento podría responder a dos efectos diferentes. Por un lado, podría formarse inicialmente la forma *syn* en mayor proporción y luego producirse un fenómeno de randomización. Otra explicación posible podría ser una velocidad de descomposición mayor para el conformero *syn* que para el *anti*.

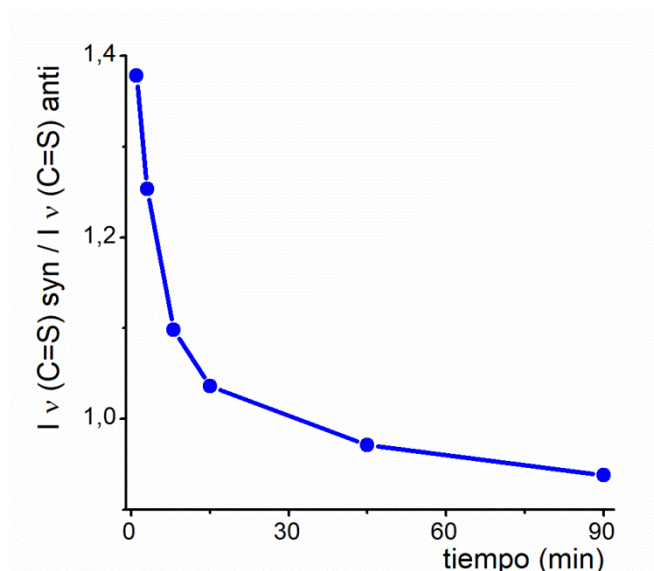


Figura 3.6. Gráfico de intensidad relativa de las absorciones del estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de los conformeros *syn*- y *anti*-CIC(S)SF en función del tiempo de la irradiación UV-visible en el amplio espectro.

Las bandas de las especies XC(S)SY decaen mientras aparecen nuevas bandas, lo que indica que estas especies continúan evolucionando ante la exposición a la luz UV-visible. Las nuevas bandas se detectaron a 1481,9; 1353,6; 1346,0; 1287,5; 1284,0; 1281,3; 598,8 y 595,7  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.7). Se realizó una comparación con datos de la literatura para asignar estas nuevas señales a posibles fotoproductos derivados de las especies XC(S)SY. La absorción a 1481,9  $\text{cm}^{-1}$ , de baja intensidad, se asignó al  $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{C}=\text{S})$  del complejo intermolecular  $\text{Cl}^{\bullet} \cdots \text{S}=\text{C}=\text{S}$ , en muy buen

acuerdo con reportes de literatura ( $1481,5\text{ cm}^{-1}$ ) [6]. Las bandas centradas en  $1353,6$  y  $1346,0\text{ cm}^{-1}$  se asignaron al modo vibracional  $\nu_s(\text{S}=\text{C})$  de la molécula  $\text{S}=\text{CF}_2$  [30]. Adicionalmente, con un comportamiento similar, se observaron bandas a  $1185,3$ ;  $1182,2$  y  $1179,3\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al modo  $\nu_s(\text{F}-\text{C}-\text{F})$  del  $\text{S}=\text{CF}_2$ . Cabe destacar que la formación de la molécula  $\text{S}=\text{CF}_2$  requiere dos átomos de F. Su formación se explica a partir de la migración de átomos de F desde diferentes sitios de la matriz, fenómeno ya reportado previamente en matrices criogénicas [3,33,34]. No se observaron en los espectros las absorciones IR de la molécula  $\text{S}=\text{CCIF}$ , reportadas en  $1257,4$ ;  $1014,9$  y  $612,4\text{ cm}^{-1}$  [35].

La especie CS ha sido informada en condiciones de matriz con una absorción IR en  $1276\text{ cm}^{-1}$  [31]. Las absorciones centradas en  $1287,5$ ;  $1284,0$  y  $1281,3\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la especie CS complejada. Por otro lado, se observaron dos señales en  $598,8$  y  $595,7\text{ cm}^{-1}$  con la relación de intensidades y la diferencia de números de ondas características de isotopólogos  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , que fueron asignadas tentativamente al radical SCl. Las absorciones IR, en matrices criogénicas de Ne, de los radicales  $^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}^{\bullet}$  y  $^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}^{\bullet}$  han sido reportadas en  $574,4$  y  $566,9\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [32]. El corrimiento en el número de ondas se pueden deber a la perturbación de estas especies por otra(s) presentes en el mismo sitio de matriz.

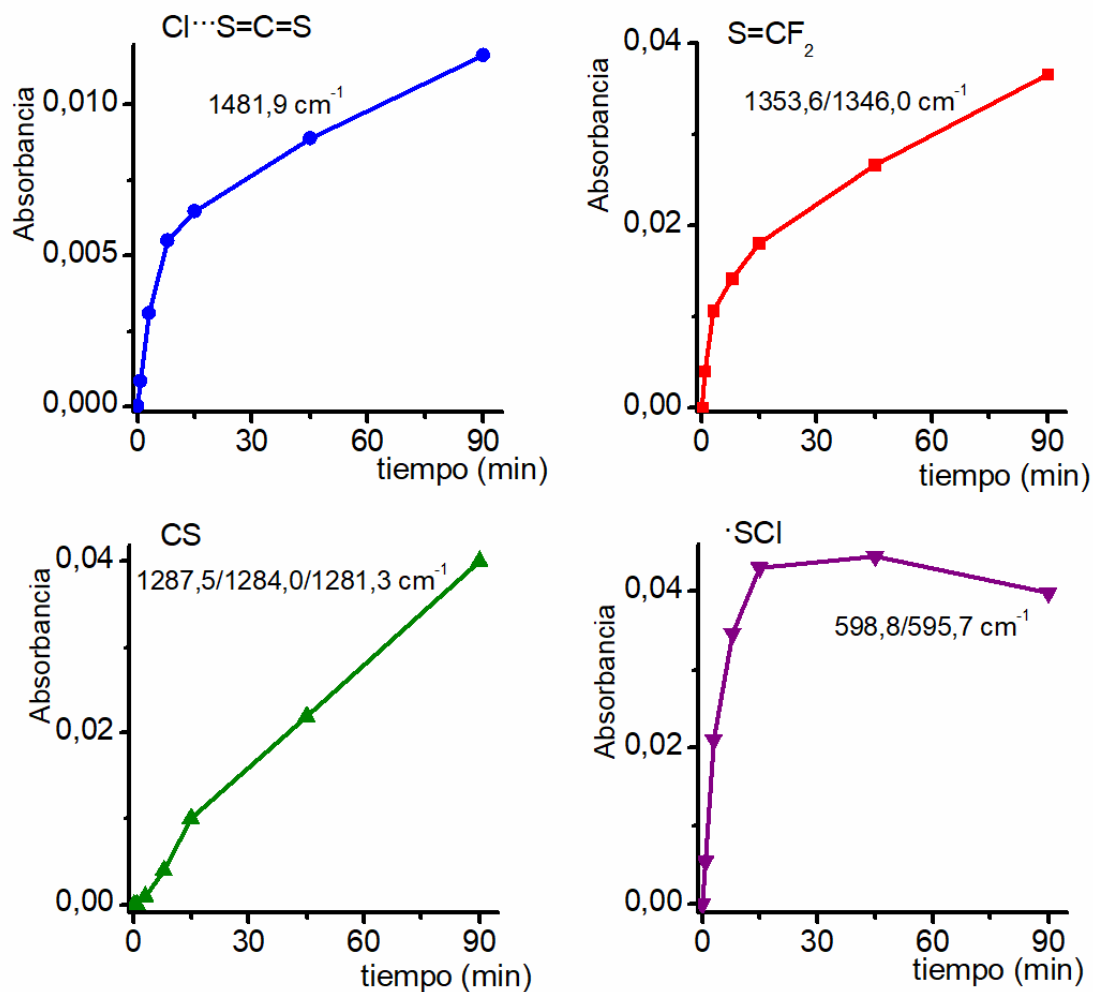


Figura 3.7. Gráficos de intensidad de las absorciones IR en función del tiempo de irradiación de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  en proporción 1:2:200 a  $\sim 15\text{ K}$ . Se observan las bandas asignadas a  $\text{Cl}\cdots\text{S}=\text{C}=\text{S}$  (arriba, izquierda),  $\text{S}=\text{CF}_2$  (arriba, derecha),  $\text{CS}$  (abajo, izquierda) y  $\cdot\text{SCI}$  (abajo, derecha).

Se propone la formación  $\text{ClClO}$  a partir de las absorciones IR observadas en  $961,5$  y  $953,2\text{ cm}^{-1}$ . La formación de esta especie ha sido reportada en la literatura mediante la fotólisis del  $\text{Cl}_2\text{O}$  en matrices de  $\text{Ar}$  [36]. Esta asignación se ve reforzada por la disminución en la intensidad de las bandas de  $\text{Cl}_2\text{O}$ , al mismo tiempo que aumentaron las de  $\text{ClClO}$  (Figura 3.8). Como se discutió anteriormente, la presencia del  $\text{Cl}_2\text{O}$  se debe a una impureza del  $\text{ClF}$  empleado en la preparación de la matriz.

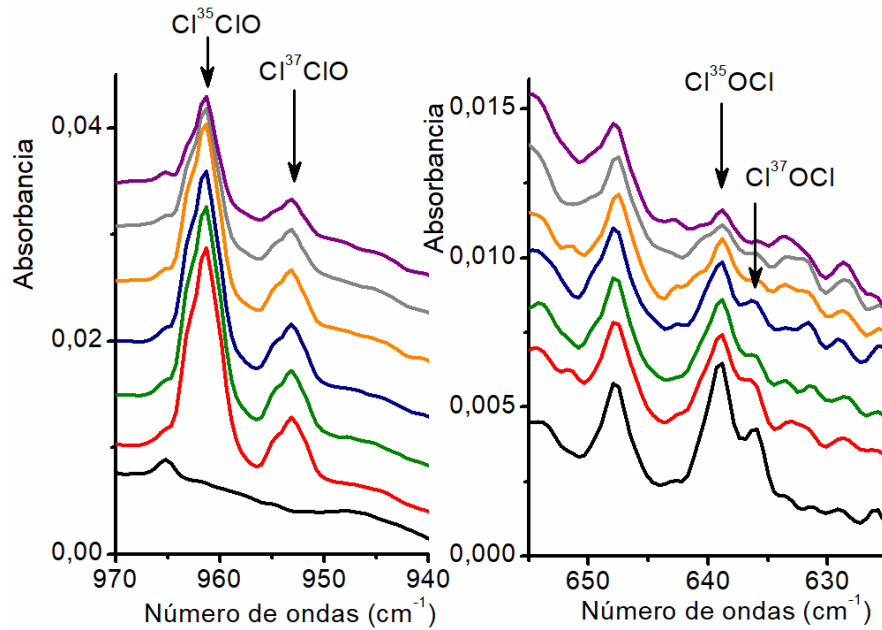


Figura 3.8. Espectro FTIR de una matriz de  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  (1:2:200) a 15 K después del depósito (abajo, negro) y transcurridos 1 (rojo), 3 (verde), 8 (azul), 15 (naranja), 45 (gris) y 90 minutos (violeta) de irradiación con una lámpara UV-visible en el amplio espectro ( $220 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ). Se muestra la región entre 970–940 y 655–635  $\text{cm}^{-1}$ .



### 3.4 Cálculos computacionales

---

Se realizaron cálculos computacionales utilizando métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con los funcionales híbridos B3LYP y B3LYP-D3. Este último se utilizó únicamente para las simulaciones de complejos intermoleculares. En ambos casos se empleó el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p). El estudio de computacional de los complejos moleculares se inició optimizando las geometrías de los monómeros. A partir de estas geometrías, se realizaron barridos de energía potencial para encontrar las estructuras del complejo  $\text{CS}_2:\text{ClF}$  que corresponden a mínimos energía. Se consideraron dos tipos de interacción: entre los átomos de S y Cl, y entre los átomos de S y F, de las moléculas de  $\text{CS}_2$  y ClF, respectivamente. Los mínimos encontrados fueron posteriormente optimizados. Se calcularon los espectros IR teóricos, con el objetivo por un lado de corroborar que las estructuras encontradas correspondieran a mínimos de energía por la ausencia de frecuencias imaginarias, y también para comparar los espectros simulados con los obtenidos experimentalmente. Un procedimiento similar al descrito se empleó para los posibles productos fotoquímicos. Los resultados del estudio computacional resultaron de gran ayuda para interpretar los datos experimentales.

#### 3.4.1 Monómeros

La geometría molecular de los monómeros,  $\text{CS}_2$  y ClF, fue optimizada con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p). Las estructuras de menor energía halladas se presentan en la Figura 3.9 y los parámetros geométricos en la Tabla 3.4. Posteriormente, se calculó el espectro IR teórico de cada molécula. Los resultados se muestran en la Tabla 3.5.



Figura 3.9. Representación esquemática de las geometrías moleculares optimizadas de  $\text{CS}_2$  (izquierda) y ClF (derecha) con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p).

Tabla 3.4. Parámetros geométricos de las moléculas CS<sub>2</sub> y CIF calculados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p).

Parámetro geométrico	CS <sub>2</sub>	CIF
Distancia de enlace (Å)	1,5605	1,6788
Ángulo de enlace (°)	180,0	

Tabla 3.5. Números de ondas (cm<sup>-1</sup>) de los monómeros, CS<sub>2</sub> y CIF, calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p) (las intensidades IR absolutas se muestran entre paréntesis en km/mol).

CS <sub>2</sub>	<sup>35</sup> CIF	<sup>37</sup> CIF	Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
1554,0 (690)			$\nu_{as}$ SCS
	739,8 (21,3)	732,7 (20,9)	$\nu$ Cl-F
673,9 (0)			$\nu_s$ SCS
397,5 (2,8)			$\delta$ SCS

### 3.4.2 Complejos de van der Waals

En la introducción de este Capítulo se mencionaron complejos intermoleculares del tipo  $\text{CS}_2 \cdots \text{XY}$  (X, Y= Cl o Br), investigados previamente por el grupo. En todos los casos, las estructuras de menor energía presentaron geometría angular, con un ángulo cercano a  $90^\circ$ , y la interacción ocurrió entre un átomo de azufre y uno de los halógenos ( $\text{S} \cdots \text{X}$  o  $\text{S} \cdots \text{Y}$ ). A partir de estos resultados, se plantearon dos estructuras posibles para los complejos  $\text{CS}_2:\text{ClF}$ , por un lado cuando un átomo de S del  $\text{CS}_2$  interactúa con el Cl, y por otro cuando lo hace con el F de la molécula ClF.

#### 3.4.2.1 Complejo molecular $\text{SCS} \cdots \text{ClF}$

Se realizó un barrido sobre la superficie de energía potencial del complejo  $\text{SCS} \cdots \text{ClF}$  con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p) en función de la distancia  $\text{S} \cdots \text{Cl}$ , en pasos de  $0,1 \text{ \AA}$ , desde  $2,5$  hasta  $4,0 \text{ \AA}$ . Al mismo tiempo, el ángulo intermolecular  $\text{C}=\text{S} \cdots \text{Cl}$  se varió en pasos de  $10^\circ$ , desde  $70$  hasta  $210^\circ$ . La superficie de energía potencial, obtenida a partir de este barrido rígido, condujo a un único mínimo global. En la Figura 3.10 se puede ver el mapa de contorno de la energía potencial, en función de las dos variables descritas (panel izquierdo) y la estructura del complejo correspondiente al mínimo de energía (panel derecho).

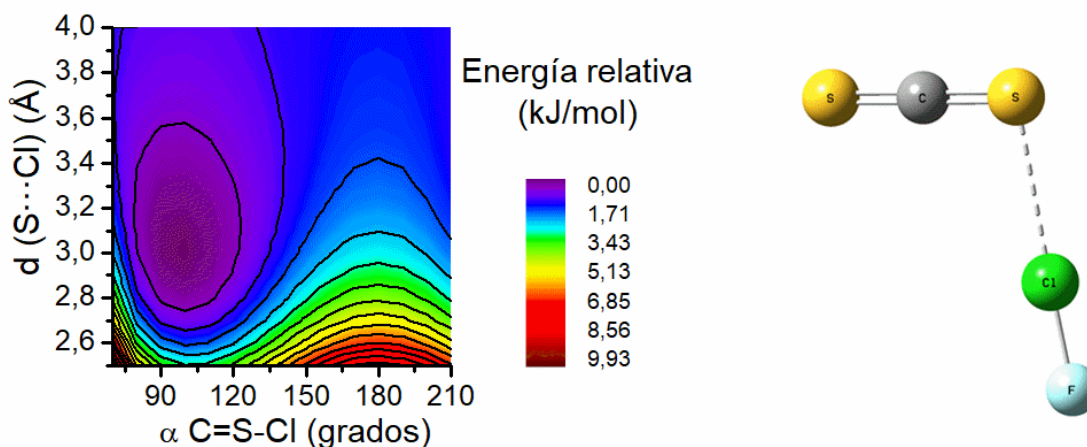


Figura 3.10. Mapa de contorno de la energía potencial del complejo  $\text{CS}_2 \cdots \text{ClF}$ , calculada con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p), variando la distancia intermolecular  $\text{S} \cdots \text{Cl}$  de  $2,5$  a  $4,0 \text{ \AA}$  en pasos de  $0,1 \text{ \AA}$  y el ángulo intermolecular  $\text{C}=\text{S} \cdots \text{Cl}$  de  $70$  a  $210^\circ$  en pasos de  $10^\circ$  (izquierda). Representación esquemática de la estructura optimizada de menor energía correspondiente al complejo molecular  $\text{SCS} \cdots \text{ClF}$ , obtenida mediante el barrido de energía potencial (derecha).

### 3.4.2.2 Complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{FCI}$

De forma análoga al caso anterior, se buscaron los mínimos locales y globales de energía potencial del complejo  $\text{SCS}\cdots\text{FCI}$ . Para ello, se variaron las distancias de equilibrio de la interacción  $\text{S}\cdots\text{F}$  de 2,5 a 4,0 Å en pasos de 0,1 Å, y el ángulo intermolecular  $\text{S}-\text{C}\cdots\text{F}$  se varió en pasos de  $10^\circ$  desde  $70^\circ$  hasta  $210^\circ$ . En la Figura 3.11 se puede observar el mapa de contorno de la energía potencial en función de las dos variables investigadas (panel izquierdo), y la estructura optimizada del único mínimo de energía encontrado en la superficie (panel izquierdo). Como puede apreciarse en la figura, la estructura correspondiente al mínimo de energía presentó geometría lineal.

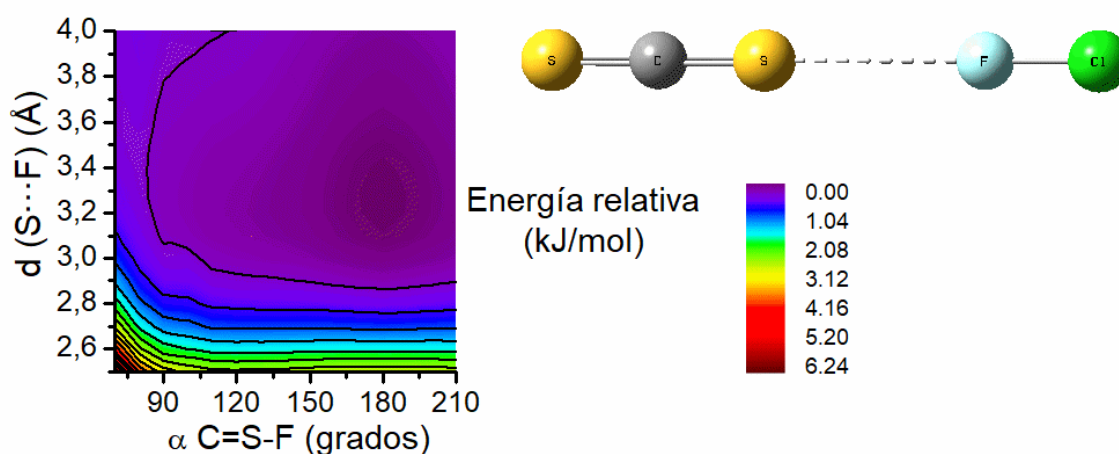


Figura 3.11. Mapa de contorno de la energía potencial del complejo  $\text{CS}_2\cdots\text{FCI}$ , calculada con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p), variando la distancia intermolecular  $\text{S}\cdots\text{F}$  de 2,5 a 4,0 Å en pasos de 0,1 Å y el ángulo intermolecular  $\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}$  de  $70^\circ$  a  $210^\circ$  en pasos de  $10^\circ$  (izquierda). Representación esquemática de la geometría optimizada del mínimo de energía correspondiente al complejo molecular  $\text{SCS}\cdots\text{FCI}$ , obtenida mediante el barrido de energía potencial (derecha).

Se optimizaron las estructuras encontradas correspondientes a los mínimos de energía para los complejos  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$  y  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}-\text{Cl}$ , encontrados mediante los barridos de energía potencial. Posteriormente, se simularon los espectros IR teóricos. Los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p) y B3LYP-D3/6-311+G(d,p) se presentan en la Tabla 3.6. Los resultados predicen un alargamiento en el enlace  $\text{C}=\text{S}$  del átomo de azufre que interacciona con el Cl en el complejo angular  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$ . Por otro lado, en el complejo lineal  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}-\text{Cl}$ , los cálculos predicen un acortamiento en

el enlace C=S, respecto al monómero CS<sub>2</sub>, como consecuencia de la interacción con el átomo de F del ClF.

Tabla 3.6. Comparación de los parámetros geométricos calculados para los distintos complejos entre CS<sub>2</sub> y ClF (distancias en Å, y ángulos en grados) con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p) y B3LYP-D3/6-311+G(d,p).

Parámetro geométrico	S=C=S...Cl-F		S=C=S... F-Cl	
	B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP	B3LYP-D3
	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)
$r(\text{C}=\text{S}1)$	1,5525	1,5529	1,5618	1,5624
$\Delta r(\text{C}=\text{S}1)^a$	$-8,0 \times 10^{-3}$	$-8,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
$r(\text{C}=\text{S}2)$	1,5690	1,5694	1,5598	1,5604
$\Delta r(\text{C}=\text{S}2)^b$	$8,6 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$-6 \times 10^{-4}$	$-6,3 \times 10^{-4}$
$r(\text{Cl}-\text{F})$	1,7104	1,7096	1,6795	1,6795
$\Delta r(\text{Cl}-\text{F})^c$	0,0316	0,0307	$6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$
$r(\text{S}2 \cdots \text{X})^d$	2,9411	2,9575	3,2531	3,1175
$\alpha(\text{C}=\text{S}2 \cdots \text{X})^d$	97,9	93,9	180,0	180,0

<sup>a</sup>  $\Delta r(\text{C}=\text{S}1) = r(\text{C}=\text{S}1)_{\text{complejo}} - r(\text{C}=\text{S}1)_{\text{libre}}$ . S1 corresponde al átomo de azufre que no interacciona.

<sup>b</sup>  $\Delta r(\text{C}=\text{S}2) = r(\text{C}=\text{S}2)_{\text{complejo}} - r(\text{C}=\text{S}2)_{\text{libre}}$ . S2 corresponde al átomo de azufre que interacciona.

<sup>c</sup>  $\Delta r(\text{Cl}-\text{F}) = r(\text{Cl}-\text{F})_{\text{complejo}} - r(\text{Cl}-\text{F})_{\text{libre}}$ .

<sup>d</sup> X = Cl o F.

### 3.4.2.3 Comparación de los resultados experimentales y teóricos

Los espectros IR teóricos de los complejos  $\text{CS}_2:\text{ClF}$  presentaron corrimientos respecto a los de los monómeros. Debido a que los resultados obtenidos con las dos aproximaciones utilizadas fueron muy similares (ver Tabla 3.7), en esta sección se tomarán como ejemplo para la discusión solo los correspondientes a la aproximación B3LYP-D3/6-311+G(d,p). Para el complejo  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$ , la interacción del ClF con la molécula de  $\text{CS}_2$  generó un corrimiento hacia el rojo en el estiramiento antisimétrico  $\nu_{as}(\text{SCS})$  del  $\text{CS}_2$ , ( $-5,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Lo mismo ocurrió en el desplazamiento de la banda asociada al Cl-F,  $\nu(^{35}\text{Cl}-\text{F}) = -91,3 \text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta\nu(^{37}\text{Cl}-\text{F}) = -89,9 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, en el complejo  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}-\text{Cl}$ , los espectros IR teóricos predicen un corrimiento de  $\Delta\nu_{as}(\text{SCS}) = -2,3 \text{ cm}^{-1}$  y un desplazamiento hacia el azul respecto a la banda del ClF:  $\Delta\nu(^{35}\text{Cl}-\text{F}) = 1,8 \text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta\nu(^{37}\text{Cl}-\text{F}) = 1,8 \text{ cm}^{-1}$ . La comparación de la evidencia experimental con los espectros teóricos obtenidos para ambos complejos (Tabla 3.7) nos permite concluir que el espectro IR experimental puede ser explicado satisfactoriamente por comparación con el espectro teórico del complejo  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$ .

Tabla 3.7. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales en matriz de Ar y teóricos calculados para los complejos  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$  y  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}-\text{Cl}$ . Se incluyen los corrimientos calculados respecto a los monómeros ( $\Delta v = v_{\text{complejo}} - v_{\text{monómero}}$ ). Las intensidades relativas se dan entre paréntesis.

Matriz de Ar	$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{F}$				$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{F}-\text{Cl}$				Asignación tentativa
	B3LYP 6-311+G(d,p)		B3LYP-D3 6-311+G(d,p)		B3LYP 6-311+G(d,p)		B3LYP-D3 6-311+G(d,p)		
$\nu (\text{cm}^{-1}) \Delta \nu (\text{cm}^{-1})^a$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu (\text{cm}^{-1})^a$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu (\text{cm}^{-1})^a$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu (\text{cm}^{-1})^a$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu (\text{cm}^{-1})^a$	
2169,5    -8,3									$\nu_{\text{as}}(\text{SCS}) + \nu_{\text{s}}(\text{SCS})$
1522,2    -5,7	1547,1 (100)	-6,2	1545,7 (100)	-5,9	1552,2 (100)	-1,9	1549,3 (100)	-2,3	$\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$
	671,8 (<1)	-2,1	670,6 (<1)	-13,6	673,3 (<1)	-0,6	672,3 (4)	-0,2	$\nu_{\text{s}}(\text{SCS})$
718,5    -48,6	646,5 (32)	-93,3	648,2 (31)	-91,3	740,3 (4)	+0,7	741,3 (<1)	+1,8	$\nu(^{35}\text{Cl}-\text{F})$
712,2    -47,7	640,8 (32)	-92,2	642,5 (30)	-89,9	733,2 (4)	+0,5	734,2 (4)	+1,8	$\nu(^{37}\text{Cl}-\text{F})$
	403,3 (<1)	+5,7	403,1 (<1)	+4,8	398,7 (3)	+1,1	399,5 (<1)	+1,2	$\delta_{i.p.}(\text{SCS})$
	393,3 (<1)	-4,2	394,1 (<1)	-4,2	398,7 (3)	+1,1	399,5 (<1)	+1,2	$\delta_{o.o.p.}(\text{SCS})$
	137,2 (<1)		125,6 (<1)		71,0 (<1)		71,7 (<1)		
	107,7 (<1)		118,5 (<1)		21,9 (<1)		50,6 (<1)		
	92,6 (<1)		85,9 (<1)		17,5 (<1)		18,9 (<1)		
	34,4 (<1)		32,6 (<1)						

### 3.4.2.4 Isotopólogos e isotopómeros

El término **isotopómero** fue introducido por Seeman y Paine en 1992 [37] para referirse a isómeros con átomos isotópicos, es decir, aquellos que tienen el mismo número de cada isótopo de cada elemento pero difieren en sus posiciones. En cambio, los **isotopólogos** son moléculas que solo difieren en su composición isotópica. Comparten la misma fórmula química y la misma disposición de enlaces atómicos, pero al menos un átomo tiene un número diferente de neutrones.

El azufre presenta una abundancia natural del 95,02% de  $^{32}\text{S}$  y 4,22%  $^{34}\text{S}$  [38], mientras que el Cl posee dos isótopos con alta abundancia natural: 75,76% de  $^{35}\text{Cl}$  y 24,24% de  $^{37}\text{Cl}$  [39]. En la Figura 3.12 se pueden observar los espectros IR teóricos de los distintos isotopólogos e isotopómeros del complejo  $\text{SCS}\cdots\text{ClF}$ , simulados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p) en las regiones de estiramiento  $\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$  y  $\nu(\text{Cl-F})$ . El número de ondas de un modo vibracional determinado es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa reducida, por lo cual los isótopos más pesados presentarían desplazamientos hacia el rojo. La Tabla 3.8 presenta las abundancias relativas de isotopólogos e isotopómeros del complejo  $\text{SCS}\cdots\text{ClF}$ , considerando las abundancias naturales mencionadas anteriormente, así como los corrimientos ( $\Delta\nu$ , en  $\text{cm}^{-1}$ ) simulados con la misma aproximación. Estos resultados concuerdan con las asignaciones propuestas para interpretar los resultados experimentales. La técnica de matrices con su alta sensibilidad (discutida en el **Capítulo 1**) permite detectar isotopólogos y/o isotopómeros.

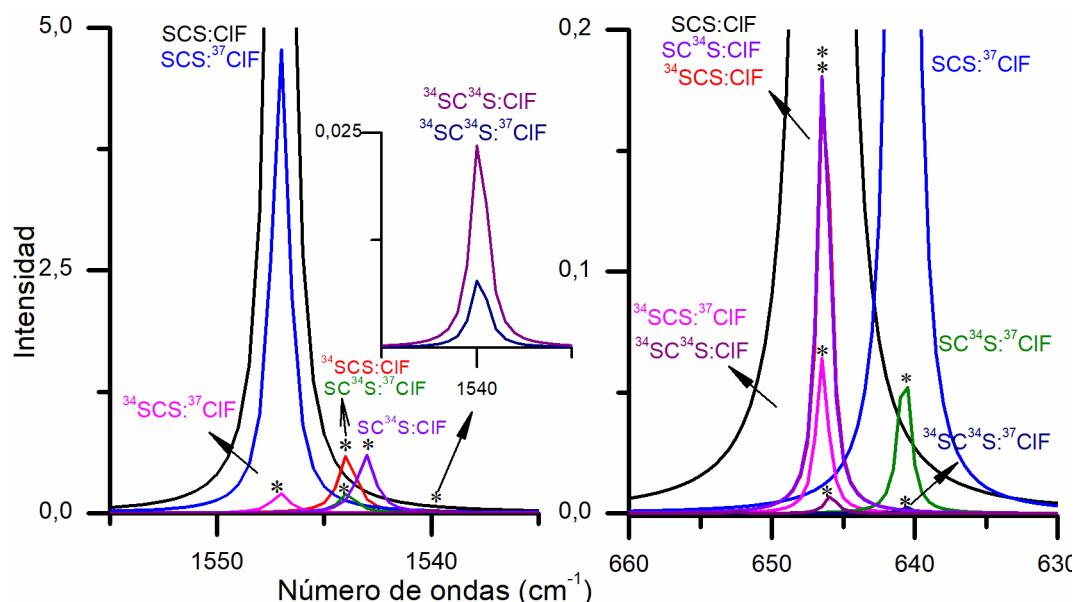


Figura 3.12. Espectros IR de los distintos isotopólogos e isotopómeros del complejo  $\text{SCS}\cdots\text{ClF}$ , simulados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p). Los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta su abundancia natural.



Tabla 3.8. Abundancia relativa de los diferentes isotopólogos e isotómeros del complejo SCS...CIF, simulados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p). Se incluyen los corrimientos respecto a los isotopólogos más abundantes (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Isotopólogo	Abundancia Relativa	$\Delta\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$	$\Delta\nu(\text{CI-F})$
$^{32}\text{SC}^{32}\text{S}\dots^{35}\text{CIF}$	(0,95x0,95x0,75) 67,68	0	0
$^{32}\text{SC}^{32}\text{S}\dots^{37}\text{CIF}$	0,95x0,95x0,25 22,56	-0,1	-7,5
$^{32}\text{SC}^{34}\text{S}\dots^{35}\text{CIF}$	(0,95x0,04x0,75) 2,85	-7,2	-1,7
$^{34}\text{SC}^{32}\text{S}\dots^{35}\text{CIF}$	0,04x0,95x0,75 2,85	-7,2	-1,7
$^{32}\text{SC}^{34}\text{S}\dots^{37}\text{CIF}$	0,95x0,04x0,25 0,95	-3,2	-6,9
$^{34}\text{SC}^{32}\text{S}\dots^{37}\text{CIF}$	0,04x0,95x0,25 0,95	-1,1	-3,2
$^{34}\text{SC}^{34}\text{S}\dots^{35}\text{CIF}$	0,04x0,04x0,75 0,12	-7,2	-1,7
$^{34}\text{SC}^{34}\text{S}\dots^{37}\text{CIF}$	0,04x0,04x0,25 0,04	-7,0	-7,2

### 3.4.2.5 Energías involucradas y sus correcciones

El modelo “donor-aceptor” o de transferencia de carga describe satisfactoriamente la naturaleza de la interacción de los complejos  $CS_2 \cdots XY$  reportados en la literatura. Para que la transferencia de carga ocurra, se requiere un buen solapamiento entre los orbitales involucrados. Un criterio para evaluar el carácter “donor-aceptor” del sistema es la distancia de penetración ( $d_p$ ), calculada mediante la ecuación 3.1:

$$d_p = \Sigma r_w - r_{eq} \quad (3.1)$$

en la que  $\Sigma r_w$  representa la suma de los radios de van der Waals de los átomos que interaccionan, y  $r_{eq}$  es la distancia internuclear de equilibrio en el complejo. Los radios de van der Waals se tomaron de la referencia [40]. La distancia de equilibrio,  $S \cdots Cl$  o  $S \cdots F$ , se obtuvo teóricamente a partir de la estructura de menor energía optimizada con los funcionales híbridos B3LYP y B3LYP–D3. La Tabla 3.9 presenta los parámetros mencionados para las estructuras de menor energía de los complejos  $SCS \cdots ClF$  y  $SCS \cdots FCl$ . En sistemas con  $d_p \geq 0 \text{ \AA}$ , la transferencia de carga resulta ser el efecto predominante, respecto a otras interacciones, como por ejemplo, las electrostáticas. Los resultados indican que las interacciones intermoleculares entre  $CS_2$  y  $ClF$  en ambos complejos pueden ser interpretadas en términos del modelo “donor-aceptor”. En el caso del complejo  $SCS \cdots FCl$ , con la aproximación B3LYP se obtuvo  $d_p = 0,05 \text{ \AA}$ . Sin embargo, con el método B3LYP–D3, el cual es más adecuado para sistemas de interacciones débiles, ya que incluye correcciones de la energía por dispersión, se obtuvo  $d_p = 0,18 \text{ \AA}$ .

Tabla 3.9. Distancias de penetración de van der Waals ( $d_p$ ) para los complejos  $CS_2:ClF$  1:1 (obtenidas con ecuación 3.1). Distancias  $r_w$  tomadas de bibliografía,  $r_{eq}$  calculada con la aproximación B3LYP o B3LYP–D3 y el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p).

Complejo	$\Sigma r_{vdW}$ (\AA) [40]	B3LYP/6–311+G(d,p)		B3LYP–D3/6–311+G(d,p)	
		$r_{eq}$ (\AA)	$d_p$ (\AA)	$r_{eq}$ (\AA)	$d_p$ (\AA)
<b>SCS...ClF</b>	3,56	2,9407	0,62	2,9575	0,60
<b>SCS...FCl</b>	3,30	3,2531	0,05	3,1175	0,18

Se calcularon los valores de energía sin corregir ( $\Delta E^{S/Corr}$ ), así como las correcciones por error de superposición de bases (BSSE) y el término GEOM, que considera la

diferencia de energía por cambios de geometría en complejos intermoleculares AB. También se calculó la energía corregida por el método a *posteriori counterpoise*, ( $\Delta E^{CP}$ ) la energía de interacción ( $\Delta E$ ) la energía de estabilización donador-aceptor ( $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ ), y la carga transferida ( $q$ ). Las ecuaciones empleadas (3.2–3.6) se listan a continuación, y ya fueron discutidas en el **Capítulo 2**. La Tabla 3.10 resume los resultados. La energía de estabilización del complejo angular  $SCS \cdots CIF$  resultó un orden de magnitud mayor que la del complejo lineal  $CS_2 \cdots FCI$ ; además el espectro IR calculado para esta especie reprodujo satisfactoriamente el espectro IR experimental. Por lo tanto, se propone al complejo  $SCS \cdots CIF$  como la estructura más probable formada en la matriz luego del depósito de la mezcla de  $CS_2$  y  $CIF$  en Ar.

$$\Delta E^{S/corr} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (3.2)$$

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (3.3)$$

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_B^B(B) \quad (3.4)$$

$$GEOM = E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^A(B) - E_B^B(B) \quad (3.5)$$

$$\Delta E = \Delta E^{CP} + GEOM = \Delta E^{S/corr} - BSSE \quad (3.6)$$

Tabla 3.10.  $\Delta E^{S/Corr}$ , BSSE  $\Delta E$  correcciones  $\Delta E^{CP}$ , GEOM, y carga transferida ( $q$ ), de los diferentes complejos entre  $CS_2$  y  $CIF$ , obtenidas empleando la aproximación B3LYP o B3LYP-D3 con el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p). Todos los valores de energía se expresan en kJ/mol.

	S=C=S $\cdots$ Cl-F		S=C=S $\cdots$ F-Cl	
	B3LYP 6-311+G(d,p)	B3LYP-D3 6-311+G(d,p)	B3LYP 6-311+G(d,p)	B3LYP-D3 6-311+G(d,p)
$\Delta E^{S/Corr}$	-14,56	-13,81	-7,70	-4,73
$\Delta E^{CP}$	-7,91	-13,85	-25,10	-2,51
BSSE	-1,38	-1,00	-2,01	-2,26
GEOM	-5,27	1,09	-5,44	0,00
$q$ (e)	-0,0894	-0,0865	-0,0013	-0,0013

### 3.4.3 Análisis NBO

El análisis NBO permitió estudiar la naturaleza de las interacciones intermoleculares entre el CS<sub>2</sub> y el ClF. Los resultados más importantes se muestran en la Tabla 3.11, obtenidos empleando el funcional B3LYP o B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p). El complejo SCS⋯ClF presentó mayor energía de estabilización orbital; la principal contribución se produce entre uno de los orbitales no ligantes del S, lp, (del inglés: *lone pair*) del átomo de S con el orbital vacío  $\sigma^*$  de la molécula ClF. Empleando la aproximación B3LYP-D3/6-311+G(d,p) esta energía de interacción resultó de  $-39,92$  kJ/mol. Por otro lado, en el complejo lineal SCS⋯FCl las interacciones más importantes energéticamente fueron entre los orbitales enlazante del Cl-F y Rydberg del S ( $\sigma_{ClF} \rightarrow R_{ys}$ ), y el par libre del F y antienlazante C=S ( $lp_F \rightarrow \sigma^*_{C=S}$ ). Las energías de interacción obtenidas para estas interacciones orbitales fueron de  $-3,60$  y  $-1,92$  kJ/mol, respectivamente. En la Figura 3.13 se puede observar la representación esquemática de los orbitales involucrados en las interacciones más importantes energéticamente.

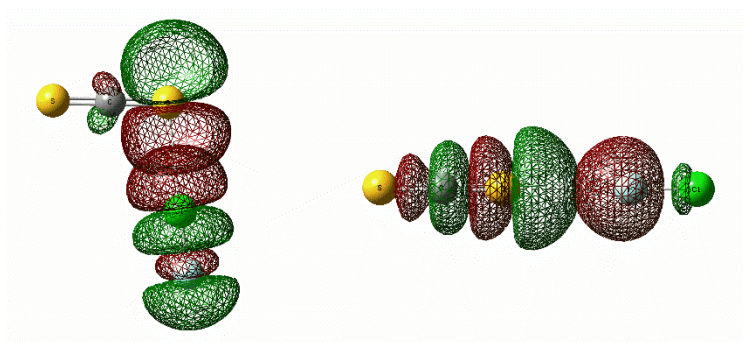


Figura 3.13. Representación esquemática de las interacciones orbitales más importantes para los complejos S=C=S⋯Cl-F,  $lp_S \rightarrow \sigma^*_{ClF}$ , (izquierda) y S=C=S⋯F-Cl,  $lp_F \rightarrow \sigma^*_{C=S}$ , (derecha).

Tabla 3.11. Energías de estabilización donador-aceptor ( $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  en kJ/mol), para los diferentes complejos entre CS<sub>2</sub> y ClF, obtenidas empleando la aproximación B3LYP o B3LYP-D3 con el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p).

	S=C=S...Cl-F		S=C=S...F-Cl	
	B3LYP 6-311+G(d,p)	B3LYP-D3 6-311+G(d,p)	B3LYP 6-311+G(d,p)	B3LYP-D3 6-311+G(d,p)
$E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ e	-40,96	-39,92	-2,97 -1,21	-3,60 -1,92
Interacción orbital	lp <sub>s</sub> → σ* <sub>ClF</sub>	lp <sub>s</sub> → σ* <sub>ClF</sub>	σ <sub>ClF</sub> → Ry <sub>s</sub> lp <sub>F</sub> → σ* <sub>C=S</sub>	σ <sub>ClF</sub> → Ry <sub>s</sub> lp <sub>F</sub> → σ* <sub>C=S</sub>

### 3.4.4 Cálculos TD-DFT

El espectro electrónico para la estructura optimizada del complejo de menor energía, SCS⋯CIF, fue simulado mediante cálculos TD-DFT (por sus siglas en inglés: *time dependent-DFT*), con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p). El objetivo de este análisis fue simular e interpretar las transiciones electrónicas ocurridas en el rango de energía de la fuente de irradiación utilizada en los experimentos fotoquímicos. Esto permitió predecir la posibilidad de fotólisis (descomposición inducida por la luz) del complejo CS<sub>2</sub>:CIF bajo las condiciones experimentales. La Tabla 3.12 presenta las longitudes de onda calculadas para las transiciones de un electrón, junto con la fuerza del oscilador teórico (f) y una asignación tentativa. Solo se incluyen en la tabla las transiciones con longitudes de onda superiores a 200 nm y fuerza del oscilador superior a 0,002. La Figura 3.14 muestra una representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas, según el modelo NBO.

Tabla 3.12. Transiciones electrónicas calculadas con la aproximación TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) para el complejo CS<sub>2</sub>⋯CIF<sup>a</sup>.

$\lambda$ (nm)	f	Transición	Asignación tentativa <sup>b</sup>
374,6	0,0002	HOMO → LUMO	$\pi_z$ (C=S) → $\pi_z^*$ (S=C=S)
340,1	0,0010	(HOMO-2) → LUMO	$lp_z$ Cl → $\pi_z^*$ (S=C=S)
333,9	0,0003	(HOMO-3) → LUMO	$\pi_z$ (C=S2) → $\pi_z^*$ (S=C=S)
311,7	0,1381	(HOMO-1) → LUMO	$\pi_{i.p.}$ (C=S) → $\pi_z^*$ (S=C=S)
271,7	0,0002	HOMO → (LUM0+2)	$\pi_z$ (C=S) → $\sigma^*$ (Cl-F)
263,7	0,2342	(HOMO-1) → (LUM0+2)	$\pi_{i.p.}$ (C=S) → $\sigma^*$ (Cl-F)
220,7	0,0138	(HOMO-3) → (LUM0+1)	$\pi_z$ (C=S2) → $\pi_{i.p.}^*$ (S=C=S)
215,2	0,0236	(HOMO-2) → (LUM0+2)	$lp_z$ Cl → $\sigma^*$ (Cl-F)

<sup>a</sup> Se muestran únicamente las transiciones con fuerza del oscilador teórico  $\geq 0,002$ . <sup>b</sup> S1 y S2 corresponden al átomo de azufre que interacciona y no interacciona con el átomo de cloro, respectivamente. El eje z es perpendicular al plano del complejo.

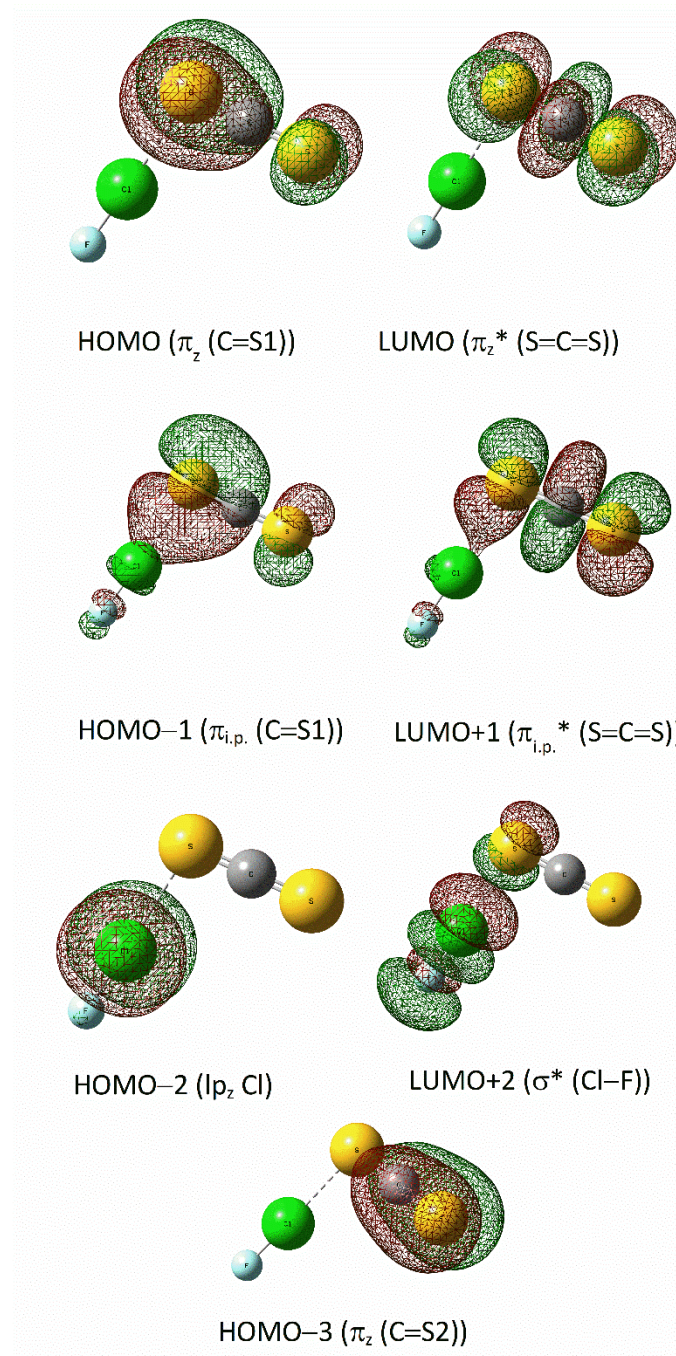


Figura 3.14. Representaciones esquemáticas y asignación de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas con  $\lambda \geq 200$  nm y  $f \geq 0.002$  calculadas con la aproximación TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)).

### 3.4.5 Compuestos noveles XC(S)SY

Se propusieron dos posibles fotoproductos por analogía con sistemas similares: el cloruro de fluorotiocarbonilsulfenilo (FC(S)SCI) y el fluoruro de clorotiocarbonilsulfenilo (CIC(S)SF). Cada uno de estos fotoproductos puede presentar dos conformeros, *syn* y *anti*, como se muestra en la Figura 3.15. La estructura molecular de cada conformero fue optimizada con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p). Los parámetros geométricos se muestran en la Tabla 3.13. Posteriormente, se simularon los espectros IR teóricos (Tabla 3.14).

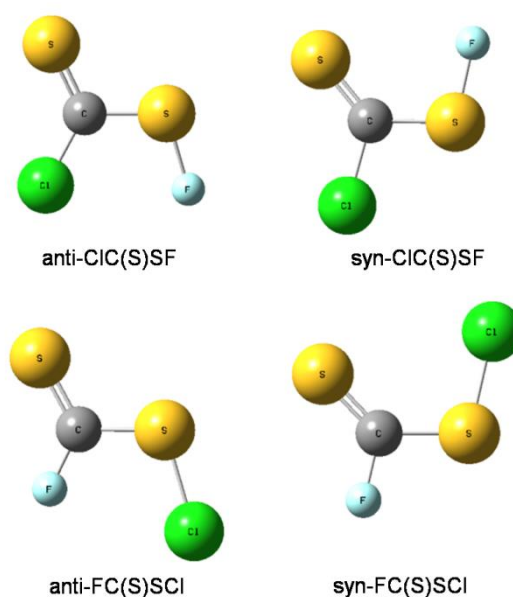


Figura 3.15. Modelo molecular del conformero *anti*-CIC(S)SF y *syn*-CIC(S)SF (arriba) y *anti*-FC(S)SCI y *syn*-FC(S)SCI (abajo) calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p).



Tabla 3.13. Parámetros geométricos calculados para los conformeros: *anti*-CIC(S)SF, *syn*-CIC(S)SF, *anti*-FC(S)SCI and *syn*-FC(S)SCI, con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p) (las distancias en Å y los ángulos en grados).

Parámetros geométricos	<i>anti</i> -CIC(S)SF	<i>syn</i> -CIC(S)SF	<i>anti</i> -FC(S)SCI	<i>syn</i> -FC(S)SCI
r (X–C)	1,7414	1,7916	1,3304	1,3567
r (C=S)	1,6267	1,6042	1,6172	1,6014
r (C–S)	1,7220	1,7376	1,7360	1,7679
r (S–Y)	1,6713	1,6480	2,1006	2,0574
$\alpha$ (X–C=S)	126,6	125,7	124,8	123,6
$\alpha$ (X–C–S)	118,5	104,0	116,3	103,2
$\alpha$ (C–S–Y)	105,3	101,1	106,4	102,9
$\tau$ (X–C–S–Y)	0,0	180,0	0,0	180,0
E (Hartree)	-1394,59816341	-1394,59694854	-1394,61707083	-1394,61363235
$\Delta E$ (kJ/mol)	0,00	3,18	0,00	9,04

Tabla 3.14. Números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) IR teóricos de los conformeros *syn* y *anti* de las especies FC(S)SCI y CIC(S)SF calculados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p). Las intensidades relativas se muestran entre paréntesis.

<i>syn</i> -CIC(S)SF	<i>anti</i> -CIC(S)SF	<i>syn</i> -FC(S)SCI	<i>anti</i> -FC(S)SCI
1159,5 (100)	1084,3 (100)	1220,9 (100)	1214,0 (100)
743,1 (4)	893,6 (56)	965,5 (66)	1040,6 (78)
728,3 (93)	671,4 (63)	589,6 (3)	628,9 (2)
514,4 (8)	481,4 (12)	526,4 (7)	520,8 (<1)
458,7 (1)	461,7 (<1)	513,5 (<1)	464,2 (<1)
341,5 (<1)	348,9 (<1)	382,1 (<1)	410,1 (<1)
257,5 (<1)	263,2 (<1)	335,3 (<1)	265,6 (<1)
163,0 (<1)	165,5 (<1)	152,0 (<1)	140,6 (<1)
130,7 (<1)	113,0 (<1)	102,9 (<1)	81,4 (<1)

Las diferencias energéticas para ambos confórmeros de las moléculas FC(S)SCI y CIC(S)SF se calcularon con la misma aproximación. Sorpresivamente, se encontró que el confórmero *anti*-CIC(S)SF resultó ser el de menor energía, mientras que la energía calculada para el *syn*-CIC(S)SF fue 3,18 kJ/mol mayor. De manera similar, la especie *syn*-FC(S)SCI presentó una diferencia de energía de 9,04 kJ/mol con respecto al isómero *anti*, de menor energía. Estos resultados contrastan notablemente con los reportados en la literatura para otras especies del tipo XC(S)SY y XC(O)SY (X, Y halógenos) estudiadas previamente.

Las poblaciones relativas de los confórmeros *syn* y *anti* de cada especie se calcularon considerando que su comportamiento a una temperatura dada se puede modelar siguiendo la distribución de poblaciones de Boltzmann. Para ello, se empleó la ecuación 3.7.

$$P_n = \frac{A_n e^{-\Delta G^\circ/RT}}{\sum_i^n A_i e^{-\Delta G^\circ/RT}} \quad (3.7)$$

donde:

- $P_n$  es la proporción del confórmero  $n$  en el equilibrio a la temperatura  $T$ .
- $A_n$  es la degeneración de la estructura  $n$ .
- $G^\circ$  es la energía libre de Gibbs de la estructura  $n$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $R$  (constante de los gases) =  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- $T$  es la temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio.

En la Tabla 3.15, se puede observar que los confórmeros *anti*-FC(S)SCI y *anti*-CIC(S)SF resultaron con una mayor población relativa, 78,93 y 97,53 %, repectivamente, calculadas a 298,15 K.

Tabla 3.15. Diferencias de las funciones termodinámicas y poblaciones relativas (calculadas a 298,15 K con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p), para los confórmeros *syn* y *anti* de las moléculas FC(S)SCI y CIC(S)SF.

Confórmero	$\Delta G^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta E^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Población relativa (%)
<i>syn</i> -FC(S)SCI	3439,37	3273,98	21,07
<i>anti</i> -FC(S)SCI	0,00	0,00	78,93
<i>syn</i> -CIC(S)SF	9632,82	9110,37	2,47
<i>anti</i> -CIC(S)SF	0,00	0,00	97,53

#### 3.4.5.1 Comparación de los resultados experimentales y teóricos

En la Tabla 3.16 se presenta la comparación de los espectros experimentales y teóricos, simulados con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p). Estos resultados reproducen correctamente la evidencia experimental, confirmando la asignación propuesta.

Tabla 3.16. Comparación de los números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G(d,p) asignados a las especies *syn*-FC(S)SCI, *anti*-FC(S)SCI, *syn*-CIC(S)SF y *anti*-CIC(S)SF (las intensidades IR relativas se muestran entre paréntesis).

<i>syn</i> -FC(S)SCI		<i>anti</i> -FC(S)SCI		<i>syn</i> -CIC(S)SF		<i>anti</i> -CIC(S)SF		Asignación tentativa		
Matriz de Ar	Calculado	Matriz de Ar	Calculado	Matriz de Ar	Calculado	Matriz de Ar	Calculado			
$\left. \begin{matrix} 228, \\ 22, \end{matrix} \right\} (100)$	1220,9 (100)	$\left. \begin{matrix} 2, \\ 208, \end{matrix} \right\} (100)$	1214,0 (100)		1160,9 (100)		1159,5 (100)	1061,8 (100)	1084,3 (100)	$\nu$ (C=S)
976,3 (40)	965,5 (66)	997,5 (50)	1040,6 (78)	-	743,1 (4)	802,7 (78)	893,6 (56)			$\nu$ (C-X) <sup>a</sup>
718,5	589,6 (3)	-	628,9 (2)	-	514,4 (8)	-	481,4 (12)			$\nu$ (C-S) <sup>b</sup>
712,2	526,4 (7)	-	464,2 (63)	$\left. \begin{matrix} 82, \\ 2, \end{matrix} \right\} (70)$	728,3 (93)	668,8 (50)	671,4 (63)			$\nu$ (S-Y)

<sup>a</sup>  $\nu_{\text{as}}$  (Cl-C-S) para *syn*- y *anti*-CIC(S)SF. <sup>b</sup>  $\nu_{\text{s}}$  (Cl-C-S) para *syn*- y *anti*-CIC(S)SF.

### 3.5 Conclusiones

El espectro FTIR, obtenido inmediatamente después del codepósito de la mezcla  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  en proporciones 1:2:200 sobre una ventana enfriada a temperaturas  $\sim 15$  K del equipo de matrices, muestra evidencia experimental de la formación del complejo intermolecular entre las dos especies atrapadas en los mismos sitios de matriz. Estos resultados están sostenidos por cálculos computacionales con métodos DFT, que indican que el complejo  $\text{SCS}\cdots\text{ClF}$  es energéticamente más favorable que el complejo  $\text{SCS}\cdots\text{FCl}$ . Si bien no hay evidencia experimental de la formación de este último complejo, su formación podría ocurrir y sus absorciones podrían estar solapadas con las de los monómeros. Las simulaciones teóricas predicen corrimientos de número de ondas muy pequeños y con bajas intensidades.

El complejo  $\text{SCS}\cdots\text{ClF}$  fotoliza luego de la exposición a luz UV-visible ( $225 \leq \lambda \leq 800$  nm), lo que coincide con la simulación de las transiciones electrónicas mediante cálculos TD-DFT. La reacción fotoquímica se completa luego de 8 minutos de irradiación. Los productos fotoquímicos  $\text{ClC(S)SF}$  y  $\text{FC(S)SCl}$ , con sus dos conformeros (*syn* y *anti*), fueron detectados a partir del análisis de los espectros FTIR experimentales. Aunque aún no hay evidencia concluyente, no se pueden descartar los mecanismos de *roaming* [41] que involucran átomos de F o Cl para explicar la formación de estas dos moléculas.

Las especies  $\text{XC(S)SY}$  resultaron fotoactivas y evolucionaron a otras especies más pequeñas como CS, el radical SCl, el complejo  $\text{CS}_2\cdots\text{Cl}$  y el tiofluorofosgeno  $\text{F}_2\text{CS}$ , en un mecanismo que involucra la migración de átomos de flúor. El mecanismo global propuesto se resume en la Figura 3.16.

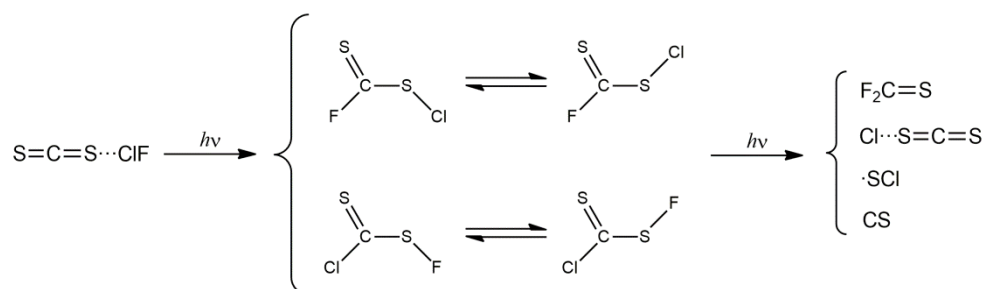


Figura 3.16. Mecanismo de reacción propuesto para una matriz formada a partir del codepósito de la mezcla  $\text{CS}_2:\text{ClF}:\text{Ar}$  (1:2:200) expuesta a luz UV-visible ( $225 \leq \lambda \leq 800$ ).

### 3.6 Referencias

---

- [1] Tobón, Y. A., Nieto, L. I., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "Photochemical Reaction Channels of OCS with Cl<sub>2</sub>, ICl, or IBr Isolated Together in an Argon Matrix: Isolation of syn-Iodocarbonylsulfenyl Bromide". *J. Phys. Chem. A* **110**, 2674–2681 (2006).
- [2] Picone, A. L., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. J., Romano, R. M. "Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, y = F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 563–571 (2010).
- [3] Cozzarín, M. V., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Matrix Isolation of the Elusive Fluorocarbonylsulfenyl Fluoride Molecule FC(O)SF". *J. Phys. Chem. A* **117**, 855–862 (2013).
- [4] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "(Bromocarbonyl)sulfenyl bromide, BrC(O)SBr: a novel carbonyl sulfenyl compound formed by the photochemical reaction between Br<sub>2</sub> and OCS isolated together in an Ar matrix". *Chem. Commun.* **24**, 2638–2639 (2001).
- [5] Romano, R. M., Picone, A. L., Downs, A. J. "Matrix-Isolated van der Waals Complexes Formed between CS<sub>2</sub> and Dihalogen Molecules". *J. Chem. Phys.* **110**, 12129–12135 (2006).
- [6] Tobón, Y.A., Romano, R. M., Della Védova, C. O.; Downs, A. J. "Formation of new halogenothiocarbonylsulfenyl halides, XC(S)SY, through photochemical matrix reactions starting from CS<sub>2</sub> and a dihalogen molecule XY (XY = Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, or BrCl)". *Inorg. Chem.* **46**, 4692–4703 (2007).
- [7] Bil, A., Grzechnik, K., Saldyka, M., Mielke, Z. "The OH-Initiated Oxidation of CS<sub>2</sub> in the Presence of NO: FTIR Matrix-Isolation and Theoretical Studies". *J. Phys. Chem. A* **120**, 6753–6760 (2016).
- [8] Soulard, P., Tremblay, B. "Vibrational study of the CS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CS<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, and (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complexes isolated in solid neon. Highlighting the existence of two isomers for CS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O". *J. Mol. Struct.* **1242**, 130800 (2021).
- [9] Grzechnik, K., Mierzwicki, K., Mielke, Z. "Matrix-Isolated Hydrogen-Bonded and Van der Waals Complexes of Hydrogen Peroxide with OCS and CS<sub>2</sub>". *ChemPhysChem* **14**, 777–787 (2013).
- [10] Young, N.A. "Main group coordination chemistry at low temperatures: A review of matrix isolated Group 12 to Group 18 complexes". *Coord. Chem. Rev.* **257**, 956–1010 (2013).
- [11] Bloemink, H.I., Hinds, K., Holloway, J. H., Legon, A. C. "Isolation of H<sub>2</sub>S...ClF in a pre-reactive mixture of H<sub>2</sub>S and ClF expanded in a coaxial jet and characterisation by rotational spectroscopy". *Chem. Phys. Lett.* **242**, 113–120

- (1995).
- [12] Ault, B.S. "Matrix isolation investigation of the interaction of ClF and Cl<sub>2</sub> with carbon-carbon multiple bonds". *J. Phys. Chem.* **91**, 4723–4727 (1987).
- [13] Bai, H., Ault, B. S. "Infrared matrix isolation investigation of the molecular complexes of ClF with benzene and its derivatives". *J. Phys. Chem.* **94**, 199–203 (1990).
- [14] Bai, H., Ault, B. S. "Matrix isolation study of complexation and exchange reactions of molecular halogens with tert-butyl halides". *J. Phys. Chem.* **95**, 3080–3084 (1991).
- [15] Machara, N. P.; Ault, B.S. "Infrared Spectroscopic Studies of the Interaction of ClF and Cl<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>Se, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se, and AsH<sub>3</sub> in Argon Matrices". *Inorg. Chem.* **27**, 2383–2385 (1988).
- [16] Bai, H., Ault, B. S. "Infrared matrix isolation of the 1:1 complexes of HCl and ClF with sulfur and nitrogen-containing macrocycles". *J. Mol. Struct.* **238**, 223–230 (1990).
- [17] Bai, H.; Ault, B. S. "Infrared spectroscopic investigation of complexes of ClF and Cl<sub>2</sub> with crown ethers and related cyclic polyethers in argon matrices". *J. Mol. Struct.* **196**, 47–56 (1989).
- [18] Custodio Castro, M. T., Della Védova, C. O., Willner, H.; Romano, R. M. "Ar-Matrix Studies of the Photochemical Reaction between CS<sub>2</sub> and ClF: Prereactive Complexes and Bond Isomerism of the Photoproducts". *Photochem* 2022, 2, 765–778.
- [19] Ruff, O., Ascher, E., Fischer, J., Laass, F., Ruff, V.O. "Das Chlorfluorid". *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* 1928, 176, 258–270.
- [20] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [21] Nagy, P. I., Smith, D. A., Alagona, G., Ghio, C. "Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase". *J. Phys. Chem.* **98**, 486–493 (1994).
- [22] Boys, S. F., Bernardi, F. "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors". *Mol. Phys.* **19**, 553–566 (1970).
- [23] Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R. "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory". *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454–464 (1996).
- [24] Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., Frisch, M. J. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules". *J. Chem. Phys.* **109**, 8218–8 (1998).

- [25] Bava, Y. B., Cozzarín, M. V., Della Védova, C. O., Willner, H., Romano, R. M. "Preparation of FC(S)SF, FC(S)SeF and FC(Se)SeF through matrix photochemical reactions of F<sub>2</sub> with CS<sub>2</sub>, SCSe, and CSe<sub>2</sub>". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 20892–20900 (2021).
- [26] Bahou, M., Lee, Y. C., Lee, Y. P. "Production and IR Absorption of Cyclic CS<sub>2</sub> in Solid Ar". *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 661–667 (2000).
- [27] Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Willner, H. "Photochemical Reaction of OCSe with ClF in Argon Matrix: A Light-Driven Formation of XC(O)SeY (X, y = F or Cl) Species". *J. Phys. Chem. A* **121**, 2878–2887 (2017).
- [28] Machara, N.P.; Ault, B.S. "Infrared Matrix-Isolation Study of the 1/1 Molecular Complexes of Chlorine Monofluoride with Oxygen-Containing Bases". *Inorg. Chem.* **24**, 4251–4254 (1985).
- [29] Andrews, L., Raymond, J. I. "Argon Matrix Infrared Spectrum of the ClO Radical". *J. Chem. Phys.* **55**, 3087–3094 (1971).
- [30] Haas, A., Willner, H., Bürger, H., Pawelke, G. "Matrix-infrarot-Spektren und Kraftkonstanten von SCF<sub>2</sub> und SeCF<sub>2</sub>". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **33**, 937–945 (1977).
- [31] Jacox, M. E., Milligan, D. E. "Matrix isolation study of the infrared spectrum of thioformaldehyde". *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 142–157 (1975).
- [32] Willner, H. "Die Infrarotabsorption des matrixisolierten SCI-Radikals". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **37**, 405–406 (1981).
- [33] Feld, J., Kunttu, H., Apkarian, V. A. "Photodissociation of F<sub>2</sub> and mobility of F atoms in crystalline argon". *J. Chem. Phys.* **93**, 1009–1020 (1990).
- [34] Alimi, R., Gerber, R. B., Apkarian, V. A. "Dynamics of molecular reactions in solids: Photodissociation of F<sub>2</sub> in crystalline Ar". *J. Chem. Phys.* **92**, 3551–3558 (1990).
- [35] Hamm, R. "Schwingungsspektrum von CSFCl Vollständiger Satz von Anharmonizitätskonstanten; harmonische Schwingungsfrequenzen; korrigiertes harmonisches inneres Kraftfeld". *Zeitschrift für Naturforschung A.* **34**, 325–332 (1979).
- [36] Johnsson, K., Engdahl, A., Nelander, B. "The UV and IR spectra of the ClClO molecule". *J. Phys. Chem.* **99**, 3965–3968 (1995).
- [37] Seeman, J. I., Paine, J. B. "Isotopomers, isotopologs". *Chem. Eng. News* **70**, 2–2 (1992).
- [38] Canfield, D. E. "Biogeochemistry of Sulfur Isotopes". *Rev. Mineral. Geochemistry* **43**, 607–636 (2001).
- [39] Berglund, M., Wieser, M. E. "Isotopic compositions of the elements 2009

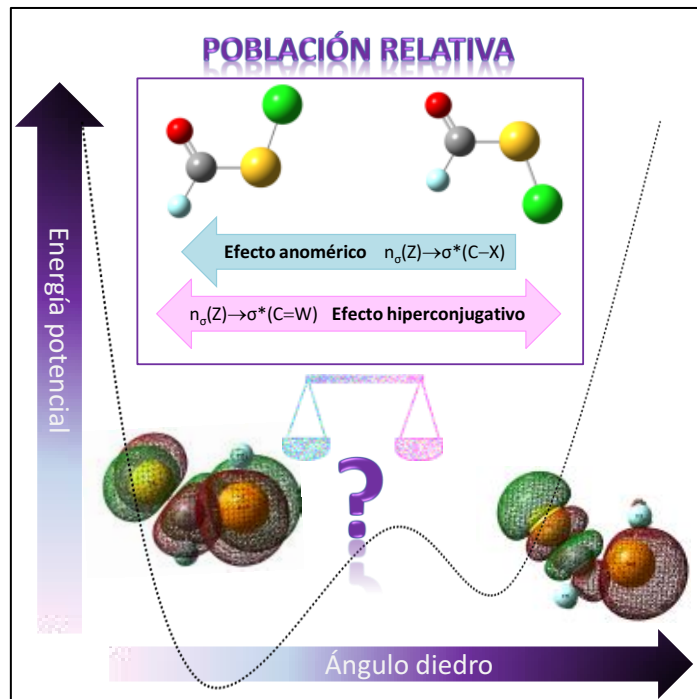


- (IUPAC technical report)". *Pure Appl. Chem.* **83**, 397–410 (2011).
- [40] Bondi, A. "Van der waals volumes and radii". *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964).
- [41] Townsend, D., Lahankar, S. A., Lee, S. K., Chambreau, S. D., Suits, A. G., Zhang, X., Rheinecker, J., Harding, L. B., Bowman, J. M. "The roaming atom: straying from the reaction path in formaldehyde decomposition". *Science* **306**, 1158–1161 (2004).



## Capítulo 4

# Moléculas del tipo $\text{XC(W)ZY}$ con $\text{X, Y} = \text{F, Cl, Br}$ y $\text{W, Z} = \text{O, S, Se}$ : estabilidad de sus isómeros conformacionales



## Contenido

---

4.1 Introducción .....	93
4.2 Materiales y métodos .....	95
4.3 Resultados y discusión .....	96
4.3.1 Elección del método teórico .....	96
4.3.2 Estabilidad relativa conformacional de las moléculas XC(W)ZY .....	97
4.3.3 Análisis NBO .....	110
4.4 Conclusiones .....	119
4.5 Referencias .....	120

## 4.1 Introducción

Nuestro grupo de investigación ha preparado, aislado y estudiado diversas moléculas del tipo  $XC(W)ZY$  (donde X e Y representan átomos halógenos, y W y Z corresponden a átomos calcógenos) durante más de 30 años, desde la Tesis del Dr. Dr. Carlos O. Della Védova [1–18]. La química de los haluros de halogenocarbonilsulfenilo,  $XC(O)SY$ , primeros exponentes de esta familia, fue iniciada por Haas a mediados de la década de 1960, a partir del uso de cloruro de clorocarbonilsulfenilo para la preparación de una amplia variedad de compuestos, demostrando la importante aplicación de estas especies en química preparativa [19].

Una propiedad interesante de estas moléculas es la posibilidad de la existencia de un equilibrio conformacional entre dos estructuras planas: el conformero *syn*- (el doble enlace  $C=W$  *syn* con respecto al simple enlace  $Z-Y$ ) y el conformero *anti*- (el doble enlace  $C=W$  *anti* con respecto al simple enlace  $Z-Y$ ). Los conformeros *syn*- y *anti*- se esquematizan en la Figura 4.1.

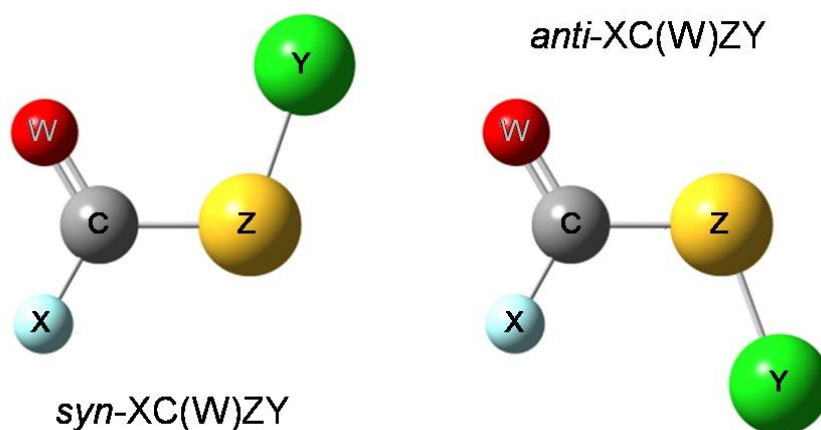


Figura 4.1. Representación esquemática de las especies *syn*- $XC(W)ZY$  y *anti*- $XC(W)ZY$ , donde X e Y son los halógenos F, Cl o Br, mientras que W y Z son los calcógenos O, S o Se.

Las preferencias conformacionales de los compuestos  $XC(W)ZY$  se investigaron experimentalmente empleando las técnicas de espectroscopia FTIR en matrices criogénicas de gases inertes, espectroscopia vibracional (por ejemplo Ref. [4,20]) y, en menor medida, difracción de electrones en fase gaseosa (GED) [1,13,20,21] y espectroscopia de microondas [22]. La irradiación con luz UV-visible de estas moléculas aisladas en matrices criogénicas de gases inertes resultó una herramienta fundamental para la caracterización vibracional de los rotámeros, así como para el estudio de conformeros de alta energía. Se ha encontrado la interconversión fotoinducida entre rotámeros, alcanzando la randomización conformacional, es decir, un estado estacionario en el cual la población de cada conformero es ~50%. Este hecho, se puede explicar mediante la transición a un estado excitado con una

geometría correspondiente al mínimo de energía que coincide con un máximo en la superficie de energía potencial del estado fundamental, el cual causa un decaimiento con igual probabilidad a cada uno de los mínimos del estado fundamental [4,12,14].

La conformación adoptada por una molécula define su reactividad y la posibilidad de interacción con otras especies. Este estudio es esencial para entender el curso de reacciones químicas y bioquímicas. Por esta razón, se han realizado esfuerzos para interpretar y entender las preferencias conformacionales en términos de diferentes efectos [23–26], entre los cuales, por el tipo de compuestos estudiados en este Capítulo, se destacan los efectos anomérico e hiperconjugativo.

En este Capítulo, se presenta un estudio sistemático computacional sobre la diferencia de energía de los conformeros *syn* y *anti* de 72 moléculas de fórmula general XC(W)ZY, con X, Y = F, Cl, Br y W, Z = O, S, Se. Además, se evaluaron las estabilidades relativas de los compuestos XC(W)ZY y XC(Z)WY, así como también, las diferencias de energía entre las especies XC(W)ZY y YC(W)ZX. Las preferencias conformacionales de estas especies se correlacionaron con los cálculos teóricos de los efectos anomérico e hiperconjugativo en cada conformero para cada una de las moléculas estudiadas, mediante la teoría NBO. Finalmente, las predicciones teóricas se compararon con la evidencia experimental. Los resultados presentados en este Capítulo dieron origen a un manuscrito, que fue enviado a publicación al *Journal of Physical Organic Chemistry*.

## 4.2 Materiales y métodos

---

Los cálculos DFT y *ab initio* se realizaron con el programa *Gaussian 09* utilizando los métodos B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) y MP2 (Teoría de las Perturbaciones de Segundo Orden de Mollet y Plesset). Estos métodos se emplearon en combinación con los conjuntos de funciones base 6-311G++(d,p) y aug-cc-pVDZ.

Las optimizaciones de las geometrías se lograron utilizando técnicas de gradiente estándares mediante relajaciones simultáneas de todos los parámetros geométricos. Además, se calcularon las frecuencias vibracionales de todas las estructuras, con el objetivo de verificar que correspondan a un mínimo de energía potencial, sin frecuencias imaginarias. Las diferencias de energía se realizaron teniendo en cuenta la corrección de energía de punto cero. Las poblaciones relativas de los confórmeros se calcularon como la diferencia de energía libre entre los dos confórmeros utilizando la ecuación de distribución de Boltzmann. El análisis NBO permitió estudiar la naturaleza de las interacciones para cada una de las estructuras; además, se calcularon las energías de estabilización orbital [27].

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Elección del método teórico

La elección del método teórico para el estudio presentado en este Capítulo se basó en una comparación entre los datos teóricos de estabilidad relativa de la molécula FC(O)SCI, calculados con diferentes aproximaciones (B3LYP/6-311G++(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311G++(d,p) y MP2/aug-cc-pVDZ), y los datos experimentales. La elección del método más adecuado se realizó en función de la molécula FC(O)SCI, ya que las diferencias de energía libre entre los dos conformeros se han estimado experimentalmente por tres métodos diferentes: en fase gaseosa mediante la técnica difracción de electrones en fase gaseosa (GED), espectroscopia FTIR de matrices criogénicas [11] y fotólisis UV-visible en matrices criogénicas seguida mediante espectroscopia Raman [13].

Los resultados de la comparación de datos teóricos y experimentales se muestran en la Tabla 4.1. Todos los métodos reproducen correctamente las diferencias de energía libre experimentales entre los dos rotámeros dentro de los valores de error experimental. El método B3LYP subestima la población de conformeros *syn* y sobreestima la de conformeros *anti*. Por otro lado, el método MP2 sobreestima la población relativa del conformero *syn* y subestima la del conformero *anti*. El método B3LYP/aug-pVDZ se seleccionó debido a que es el que reproduce mejor las diferencias experimentales y, además, por su bajo costo computacional respecto al método MP2.

Tabla 4.1. Comparación de poblaciones relativas de los conformeros *syn*-FC(O)SCI y *anti*-FC(O)SCI a 298 K calculados empleando diferentes aproximaciones teóricas con los valores experimentales determinados mediante las técnicas de espectroscopia IR y Raman en matrices criogénicas, y difracción de electrones en fase gaseosa (GED).

Método	% <i>syn</i> -FC(O)SCI	% <i>anti</i> -FC(O)SCI
B3LYP/6-311G++(d,p)	83,50	16,50
B3LYP/aug-pVDZ	83,13	16,87
MP2/6-311G++(d,p)	94,70	5,30
MP2/aug-pVDZ	94,55	5,45
Experimental (IR-matrices) <sup>a</sup>	91	9
Experimental (Raman-matrices) <sup>b</sup>	88	12
Experimental (GED) <sup>a</sup>	88 (5)	12 (5)

a. Ref [11].b. Ref [13].



### 4.3.2 Estabilidad relativa conformacional de las moléculas XC(W)ZY

Los conformeros *syn*- y *anti*- de 72 moléculas con fórmula general XC(W)ZY, donde X, Y = F, Cl, Br y W, Z = O, S, Se, fueron optimizadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. La Tabla 4.2 presenta un listado de todas las especies analizadas. En todos los casos, se calcularon las frecuencias vibracionales (sin frecuencias imaginarias) corroborando que las estructuras corresponden a un mínimo local de energía. Los valores de energías calculados incluyendo la corrección de punto cero, se muestran en la Tabla 4.3.

Para moléculas con  $W \neq Z$ , son posibles dos isómeros constitucionales, a partir del intercambio de los átomos W y Z, XC(W)ZY/XC(Z)WY. De esta manera, se obtuvieron los siguientes pares de isómeros XC(O)SY/XC(S)OY, XC(O)SeY/XC(Se)OY y XC(S)SeY/XC(Se)SY. Las estabildades relativas de ambos isómeros se calcularon para cada una de las especies. Los resultados, obtenidos de los cálculos de la energía del mínimo global de cada isómero, se presentan en la Tabla 4.4. En todos los casos, sin ninguna excepción, el isómero con menor de energía corresponde a la molécula en la cual el átomo W es más liviano. De esta manera,  $E[\text{XC}(\text{O})\text{SY}] < E[\text{XC}(\text{S})\text{OY}]$ ,  $E[\text{XC}(\text{O})\text{SeY}] < E[\text{XC}(\text{Se})\text{OY}]$ , y  $E[\text{XC}(\text{S})\text{SeY}] < E[\text{XC}(\text{Se})\text{SY}]$ . La diferencia de energía entre cada par de isómeros,  $\Delta E[\text{XC}(\text{S})\text{OY}-\text{XC}(\text{O})\text{SY}]$ , varía desde  $313 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en el par BrC(O)SF/BrC(S)OF hasta  $177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para las especies FC(O)SBr/FC(S)OBr. Resultados similares se obtuvieron para la diferencia de energía entre las moléculas XC(Se)OY y XC(O)SeY presentando el par BrC(O)SeF/BrC(Se)OF la mayor diferencia ( $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y las especies FC(O)SeBr/FC(Se)OBr la menor diferencia ( $214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La diferencia de energía entre los compuestos XC(Se)SY y XC(S)SeY presentó la mayor independencia respecto a la identidad de los halógenos, resultando favorecido energéticamente en todos los casos el isómero XC(S)SeY. En acuerdo con estos resultados teóricos, no se conocen reportes en literatura de especies pertenecientes a las familias XC(S)OY, XC(Se)OY o XC(Se)SY, con X, Y = F, Cl, Br, por lo cual no se tendrán en cuenta para discusiones posteriores.

Tabla 4.2. Especies XC(W)ZY calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

	<b>W = O / Z = S</b>	<b>W = S / Z = O</b>	<b>W = Z = S</b>	<b>W = O / Z = Se</b>	<b>W = Se / Z = O</b>	<b>W = Z = Se</b>	<b>W = S / Z = Se</b>	<b>W = Se / Z = S</b>
<b>X = Y = F</b>	<i>syn</i> -FC(O)SF <i>anti</i> -FC(O)SF	<i>syn</i> -FC(S)OF <i>anti</i> -FC(S)OF	<i>syn</i> -FC(S)SF <i>anti</i> -FC(S)SF	<i>syn</i> -FC(O)SeF <i>anti</i> -FC(O)SeF	<i>syn</i> -FC(Se)OF <i>anti</i> -FC(Se)OF	<i>syn</i> -FC(Se)SeF <i>anti</i> -FC(Se)SeF	<i>syn</i> -FC(S)SeF <i>anti</i> -FC(S)SeF	<i>syn</i> -FC(Se)SF <i>anti</i> -FC(Se)SF
<b>X = F / Y = Cl</b>	<i>syn</i> -FC(O)SCL <i>anti</i> -FC(O)SCL	<i>syn</i> -FC(S)OCL <i>anti</i> -FC(S)OCL	<i>syn</i> -FC(S)SCL <i>anti</i> -FC(S)SCL	<i>syn</i> -FC(O)SeCl <i>anti</i> -FC(O)SeCl	<i>syn</i> -FC(Se)OCL <i>anti</i> -FC(Se)OCL	<i>syn</i> -FC(Se)SeCl <i>anti</i> -FC(Se)SeCl	<i>syn</i> -FC(S)SeCl <i>anti</i> -FC(S)SeCl	<i>syn</i> -FC(Se)SCL <i>anti</i> -FC(Se)SCL
<b>X = Cl / Y = F</b>	<i>syn</i> -ClC(O)SF <i>anti</i> -ClC(O)SF	<i>syn</i> -ClC(S)OF <i>anti</i> -ClC(S)OF	<i>syn</i> -ClC(S)SF <i>anti</i> -ClC(S)SF	<i>syn</i> -ClC(O)SeF <i>anti</i> -ClC(O)SeF	<i>syn</i> -ClC(Se)OF <i>anti</i> -ClC(Se)OF	<i>syn</i> -ClC(Se)SeF <i>anti</i> -ClC(Se)SeF	<i>syn</i> -ClC(S)SeF <i>anti</i> -ClC(S)SeF	<i>syn</i> -ClC(Se)SF <i>anti</i> -ClC(Se)SF
<b>X = F / Y = Br</b>	<i>syn</i> -FC(O)SBr <i>anti</i> -FC(O)SBr	<i>syn</i> -FC(S)OBr <i>anti</i> -FC(S)OBr	<i>syn</i> -FC(S)SBr <i>anti</i> -FC(S)SBr	<i>syn</i> -FC(O)SeBr <i>anti</i> -FC(O)SeBr	<i>syn</i> -FC(Se)OBr <i>anti</i> -FC(Se)OBr	<i>syn</i> -FC(Se)SeBr <i>anti</i> -FC(Se)SeBr	<i>syn</i> -FC(S)SeBr <i>anti</i> -FC(S)SeBr	<i>syn</i> -FC(Se)SBr <i>anti</i> -FC(Se)SBr
<b>X = Br / Y = F</b>	<i>syn</i> -BrC(O)SF <i>anti</i> -BrC(O)SF	<i>syn</i> -BrC(S)OF <i>anti</i> -BrC(S)OF	<i>syn</i> -BrC(S)SF <i>anti</i> -BrC(S)SF	<i>syn</i> -BrC(O)SeF <i>anti</i> -BrC(O)SeF	<i>syn</i> -BrC(Se)OF <i>anti</i> -BrC(Se)OF	<i>syn</i> -BrC(Se)SeF <i>anti</i> -BrC(Se)SeF	<i>syn</i> -BrC(S)SeF <i>anti</i> -BrC(S)SeF	<i>syn</i> -BrC(Se)SF <i>anti</i> -BrC(Se)SF
<b>X = Y = Cl</b>	<i>syn</i> -ClC(O)SCL <i>anti</i> -ClC(O)SCL	<i>syn</i> -ClC(S)OCL <i>anti</i> -ClC(S)OCL	<i>syn</i> -ClC(S)SCL <i>anti</i> -ClC(S)SCL	<i>syn</i> -ClC(O)SeCl <i>anti</i> -ClC(O)SeCl	<i>syn</i> -ClC(Se)OCL <i>anti</i> -ClC(Se)OCL	<i>syn</i> -ClC(Se)SeCl <i>anti</i> -ClC(Se)SeCl	<i>syn</i> -ClC(S)SeCl <i>anti</i> -ClC(S)SeCl	<i>syn</i> -ClC(Se)SCL <i>anti</i> -ClC(Se)SCL
<b>X = Cl / Y = Br</b>	<i>syn</i> -ClC(O)SBr <i>anti</i> -ClC(O)SBr	<i>syn</i> -ClC(S)OBr <i>anti</i> -ClC(S)OBr	<i>syn</i> -ClC(S)SBr <i>anti</i> -ClC(S)SBr	<i>syn</i> -ClC(O)SeBr <i>anti</i> -ClC(O)SeBr	<i>syn</i> -ClC(Se)OBr <i>anti</i> -ClC(Se)OBr	<i>syn</i> -ClC(Se)SeBr <i>anti</i> -ClC(Se)SeBr	<i>syn</i> -ClC(S)SeBr <i>anti</i> -ClC(S)SeBr	<i>syn</i> -ClC(Se)SBr <i>anti</i> -ClC(Se)SBr
<b>X = Br / Y = Cl</b>	<i>syn</i> -BrC(O)SCL <i>anti</i> -BrC(O)SCL	<i>syn</i> -BrC(S)OCL <i>anti</i> -BrC(S)OCL	<i>syn</i> -BrC(S)SCL <i>anti</i> -BrC(S)SCL	<i>syn</i> -BrC(O)SeCl <i>anti</i> -BrC(O)SeCl	<i>syn</i> -BrC(Se)OCL <i>anti</i> -BrC(Se)OCL	<i>syn</i> -BrC(Se)SeCl <i>anti</i> -BrC(Se)SeCl	<i>syn</i> -BrC(S)SeCl <i>anti</i> -BrC(S)SeCl	<i>syn</i> -BrC(Se)SCL <i>anti</i> -BrC(Se)SCL
<b>X = Y = Br</b>	<i>syn</i> -BrC(O)SBr <i>anti</i> -BrC(O)SBr	<i>syn</i> -BrC(S)OBr <i>anti</i> -BrC(S)OBr	<i>syn</i> -BrC(S)SBr <i>anti</i> -BrC(S)SBr	<i>syn</i> -BrC(O)SeBr <i>anti</i> -BrC(O)SeBr	<i>syn</i> -BrC(Se)OBr <i>anti</i> -BrC(Se)OBr	<i>syn</i> -BrC(Se)SeBr <i>anti</i> -BrC(Se)SeBr	<i>syn</i> -BrC(S)SeBr <i>anti</i> -BrC(S)SeBr	<i>syn</i> -BrC(Se)SBr <i>anti</i> -BrC(Se)SBr

Tabla 4.3. Energías (en hartrees) con corrección de punto cero de los conformeros *syn*- y *anti*-XC(W)ZY calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

		W = O / Z = S	W = O / Z = Se	W = S / Z = O	W = Z = S	W = S / Z = Se	W = Se / Z = O	W = Se / Z = S	W = Z = Se
X = Y = F	<i>syn</i>	-711,226320	-2714,586084	-711,105333	-1034,181643	-3037,541064	-2714,447948	-3037,524916	-5040,884170
	<i>anti</i>	-711,225035	-2714,585151	-711,110718	-1034,184203	-3037,543566	-2714,456744	-3037,529157	-5040,888446
X = F / Y = Cl	<i>syn</i>	-1071,614518	-3074,974375	-1071,533216	-1394,568038	-3397,927754	-3074,875752	-3397,910897	-5401,270555
	<i>anti</i>	-1071,612903	-3074,973115	-1071,53681	-1394,571451	-3397,931024	-3074,882210	-3397,916389	-5401,275842
X = F / Y = Br	<i>syn</i>	-3185,559125	-5188,918979	-3185,487491	-3508,512200	-5511,871911	-5188,830237	-5511,854974	-7515,214656
	<i>anti</i>	-3185,557507	-5188,917682	-3185,491750	-3508,516129	-5511,875489	-5188,837586	-5511,861246	-7515,220369
X = Cl / Y = F	<i>syn</i>	-1071,594314	-3074,954412	-1071,47455	-1394,553411	-3397,912859	-3074,81781	-3397,897788	-5401,257095
	<i>anti</i>	-1071,590734	-3074,951465	-1071,476851	-1394,554312	-3397,914254	-3074,823876	-3397,900729	-5401,260639
X = Y = Cl	<i>syn</i>	-1431,982178	-3435,342476	-1431,901162	-1754,939152	-3758,299178	-3435,24411	-3758,283049	-5761,642979
	<i>anti</i>	-1431,977389	-3435,338442	-1431,900444	-1754,939895	-3758,300464	-3435,246541	-3758,286307	-5761,646744
X = Cl / Y = Br	<i>syn</i>	-3545,926733	-5549,286935	-3545,855512	-3868,883105	-5872,243149	-5549,201137	-5872,226942	-7875,586898
	<i>anti</i>	-3545,921574	-5549,282627	-3545,854675	-3868,884019	-5872,244461	-5549,198671	-5872,230620	-7875,590821
X = Br / Y = F	<i>syn</i>	-3185,533026	-5188,893513	-3185,413298	-3508,492765	-5511,852176	-5188,75653	-5511,837170	-7515,196325
	<i>anti</i>	-3185,528071	-5188,88902	-3185,413829	-3508,492064	-5511,851943	-5188,761024	-5511,838598	-7515,198389
X = Br / Y = Cl	<i>syn</i>	-3545,920780	-5549,281332	-3545,839533	-3868,878370	-5872,238348	-5549,182365	-5872,222195	-7875,582119
	<i>anti</i>	-3545,914439	-5549,275816	-3545,83681	-3868,877126	-5872,237782	-5549,182903	-5872,223645	-7875,584153

		W = O / Z = S	W = O / Z = Se	W = S / Z = O	W = Z = S	W = S / Z = Se	W = Se / Z = O	W = Se / Z = S	W = Z = Se
X = Y = Br	<i>syn</i>	-5659,865407	-7663,225806	-5659,794016	-5982,822392	-7986,182337	-7663,137130	-7986,166119	-9989,526010
	<i>anti</i>	-5659,858514	-7663,219927	-5659,790864	-5982,821169	-7986,181701	-7663,137391	-7986,167771	-9989,528127

Tabla 4.4. Diferencia de energía con corrección de punto cero entre el mínimo global de las moléculas  $XC(W)ZY$  y  $XC(Z)WY$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculados con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

	$\Delta E [XC(Z)WY - XC(W)ZY]$		
	$W = O / Z = S$	$W = O / Z = Se$	$W = S / Z = Se$
$X = Y = F$	304	340	38
$X = F / Y = Cl$	204	242	38
$X = F / Y = Br$	177	214	37
$X = Cl / Y = F$	308	343	36
$X = Y = Cl$	213	252	37
$X = Cl / Y = Br$	187	225	36
$X = Br / Y = F$	313	348	36
$X = Br / Y = Cl$	213	258	39
$X = Y = Br$	187	232	38

La Figura 4.2 presenta un gráfico de estabilidad relativa de los isómeros constitucionales de las especies *syn*- $XC(W)ZX$  y *anti*- $XC(W)ZX$ , donde X son los halógenos F, Cl o Br y W y Z, los calcógenos O, S o Se. Se puede observar una tendencia en su comportamiento en relación con el halógeno en posición X, como con la identidad de los calcógenos W y Z, como se discutirá a continuación.

Se calculó la estabilidad relativa de los isómeros constitucionales respecto al intercambio de los halógenos X e Y, para cada una de las especies estudiadas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5. En todos los casos, el isómero de menor energía correspondió a la molécula en la cual el halógeno de menor peso atómico se encuentra unido al grupo  $-C(W)-$ , mientras que el halógeno más pesado está unido al átomo Z. Sin embargo, las diferencias de energía, en general, resultaron más pequeñas en comparación con el intercambio de los átomos W y Z, siendo mínima para el intercambio de Cl y Br. Estos resultados son consistentes con la evidencia experimental sobre la formación asistida por luz de la especie  $BrC(O)SCI$  a partir del  $ClC(O)SBr$  aislado en matrices criogénicas de gases inertes [14]. Por este motivo, los isómeros constitucionales  $XC(W)ZY/YC(W)ZX$  serán incluidos en el análisis posterior. Las diferencias de energía calculadas entre los confórmeros *anti* y *syn* para las 72 moléculas estudiadas, incluyendo la corrección de punto cero, se muestran en la Tabla 4.6.

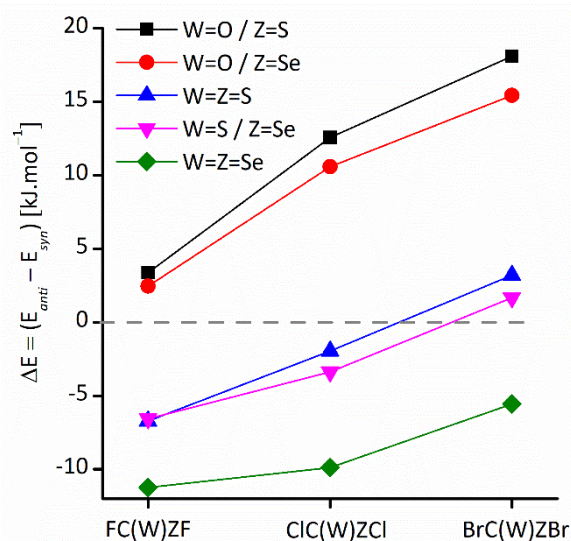


Figura 4.2 Gráfico de  $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de las especies  $syn\text{-XC(W)ZX}$  y  $anti\text{-XC(W)ZX}$ , donde X son los halógenos F, Cl o Br y W y Z, los calcógenos O, S o Se.

Tabla 4.5. Diferencias de energía con corrección de punto cero entre el mínimo global de las moléculas  $\text{YC(W)ZX}$  y  $\text{XC(W)ZY}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

	$\Delta E [\text{YC(W)ZX} - \text{XC(W)ZY}]$		
	X = F / Y = Cl	X = F / Y = Br	X = Cl / Y = Br
<b>W = O / Z = S</b>	53	69	16
<b>W = O / Z = Se</b>	52	67	15
<b>W = S / Z = O</b>	157	205	42
<b>W = Z = S</b>	45	61	15
<b>W = S / Z = Se</b>	44	24	16
<b>W = Se / Z = O</b>	153	201	48
<b>W = Se / Z = S</b>	41	59	18
<b>W = Z = Se</b>	40	58	18

Tabla 4.6. Diferencias de energía con corrección de punto cero entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas XC(W)ZY ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

	W=O/Z=S	W=O/Z=Se	W=S/Z=O	W=Z=S	W=S/Z=Se	W=Se/Z=O	W=Se/Z=S	W=Z=Se
<b>X=Y=F</b>	3,37	2,45	-14,14	-6,72	-6,57	-23,09	-11,13	-11,23
<b>X=F/Y=Cl</b>	4,24	3,31	-9,44	-8,96	-8,59	-16,96	-14,42	-13,88
<b>X=F/Y=Br</b>	4,25	3,40	-11,18	-10,32	-9,39	-19,29	-16,47	-15,00
<b>X=Cl/Y=F</b>	9,40	7,74	-6,04	-2,37	-3,66	-15,93	-7,72	-9,30
<b>X=Y=Cl</b>	12,57	10,59	1,89	-1,95	-3,38	-6,38	-8,55	-9,89
<b>X=Cl/Y=Br</b>	13,54	11,31	2,20	-2,40	-3,44	-6,47	-9,66	-10,30
<b>X=Br/Y=F</b>	13,01	11,80	-1,39	1,84	0,61	-11,80	-3,75	-5,42
<b>X=Br/Y=Cl</b>	16,65	15,45	7,15	3,27	1,49	-1,41	-3,81	-5,34
<b>X=Y=Br</b>	18,10	18,10	8,28	3,21	1,67	-0,69	-4,34	-5,56

La Figura 4.3 muestra una representación esquemática de la diferencia de energía entre los dos conformeros estables *syn* y *anti* de las especies moleculares con fórmula general XC(W)ZY, en función de los halógenos X/Y para los diferentes átomos W/Z. Por los motivos mencionados previamente, solo se incluyen en este gráfico las especies en las cuales W = Z, o el átomo W posee menor peso atómico que el átomo Z.

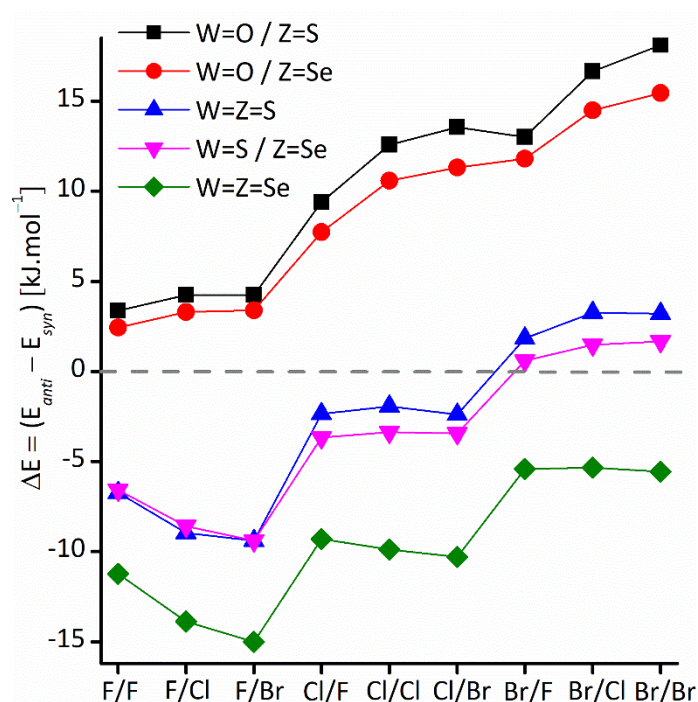


Figura 4.3 Diferencias de energía ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  con corrección de punto cero entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas XC(W)ZY, con X/Y = F, Cl, Br y W/Z = O, S, Se, calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

En primer lugar, se analizaron las predicciones teóricas para las moléculas XC(O)SY, (color negro en la Figura 4.3). Para todas estas moléculas, el conformero *syn* resultó ser el de menor energía en comparación con el conformero *anti*. Adicionalmente, se observó que la diferencia de energía entre los conformeros anti–syn muestra un comportamiento diferente en función del átomo X, siendo mínimo para X = F, intermedio para Cl y máximo para el Br (Figuras 4.4 a 4.6).



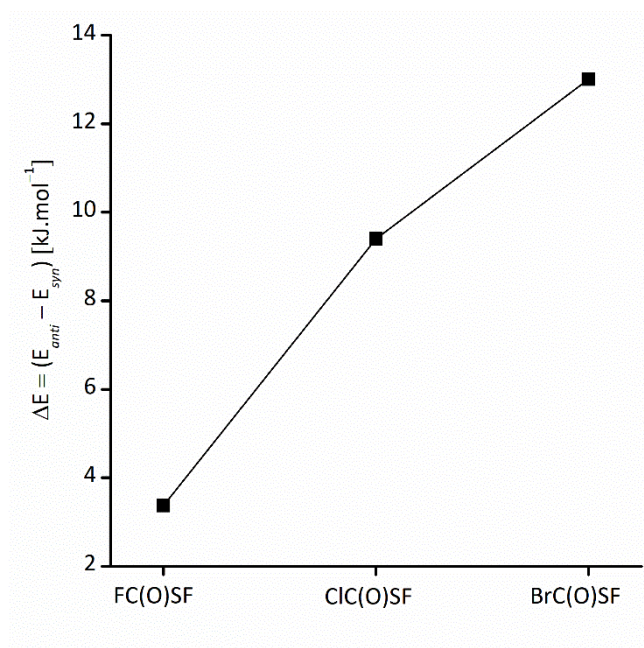


Figura 4.4 Diferencias de energía de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*-XC(O)SF y *anti*-XC(O)SF, con X = F, Cl o Br.

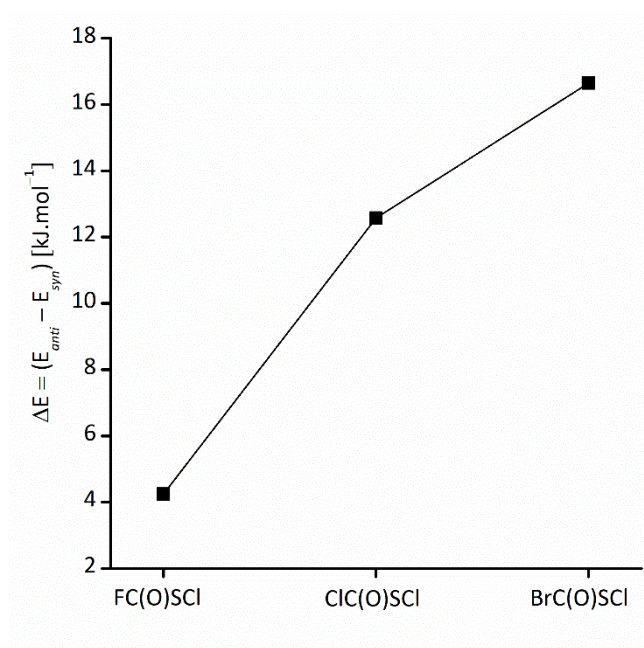


Figura 4.5 Diferencias de energía de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*-XC(O)SCI y *anti*-XC(O)SCI, con X = F, Cl o Br.

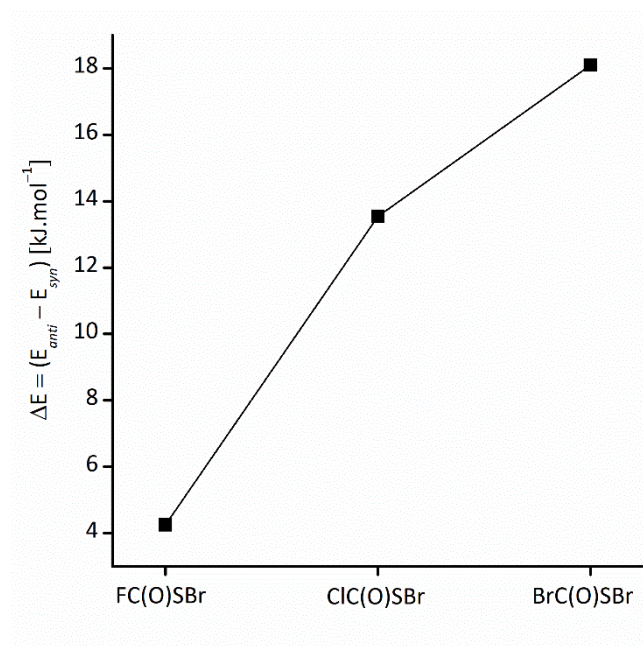


Figura 4.6 Diferencias de energía de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*-XC(O)SBr y *anti*-XC(O)SBr, con X = F, Cl o Br.

La Tabla 4.7 muestra la comparación de las poblaciones relativas de los conformeros *anti*, obtenidas mediante cálculos teóricos, y las determinadas experimentalmente por técnicas de difracción de electrones en fase gaseosa (GED) y espectroscopias FTIR y Raman en matrices criogénicas de gases inertes. Los resultados teóricos obtenidos con el nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ reproducen de manera satisfactoria los datos experimentales.

Tabla 4.7. Comparación de la proporción del conformero *anti* de diferentes moléculas XC(O)SY obtenidas mediante cálculos B3LYP/aug-cc-pVDZ y determinadas experimentalmente por difracción de electrones en fase gaseosa (GED) y espectroscopias FTIR y Raman en matrices criogénicas [11,12].

Molécula	% <i>anti</i>		
	GED	Matriz	B3LYP/aug-cc-pVDZ
FC(O)SCI	12 ( $\pm 5$ ) <sup>(a)</sup>	9 ( $\pm 1$ ) <sup>(b)</sup> / 12 <sup>(c)</sup>	16,84
FC(O)SBr	-	9 <sup>(d)</sup>	17,11
ClC(O)SCI	6,5 ( $\pm 9,9$ ) <sup>(e)</sup>	<1 <sup>(f)</sup>	0,65
ClC(O)SBr	-	<1 <sup>(g)</sup>	0,45

(<sup>a</sup>) Ref. [11]. (<sup>b</sup>) FTIR Ref. [11]. (<sup>c</sup>) Raman Ref.[13]. (<sup>d</sup>) FTIR Ref. [12]. (<sup>e</sup>) Ref.[22]. (<sup>f</sup>) FTIR Ref. [17]. (<sup>g</sup>) FTIR Ref.[14].

Las especies FC(O)SF [28] y BrC(O)SBr [15] se lograron aislar exclusivamente a partir de reacciones fotoquímicas en matrices criogénicas de gases inertes entre los

halógenos  $X_2$  ( $X = F, Br$ ) respectivos y OCS. Hasta el momento no se han logrado aislar estas especies a partir de métodos convencionales. La técnica de matrices criogénicas, en combinación con la fotoquímica, es particularmente útil para la obtención de especies y conformeros de alta energía. En consecuencia, estos experimentos no proporcionan información acerca de la estabilidad de los conformeros. En el caso del  $BrC(O)SBr$ , solo el conformero *syn*- $BrC(O)SBr$  ha sido caracterizado [15]. En cambio, para  $FC(O)SF$ , se detectaron ambos conformeros *syn* y *anti*- $FC(O)SF$ . La preferencia inicial por el conformero *anti* ha sido atribuida a la geometría inicial del complejo prerreactivo [28].

En relación al átomo en posición Y, la energía del conformero anti en relación al *syn* presenta un comportamiento sistemático, con el F como el de menor energía (Figura 4.7), seguido de Cl (Figura 4.8) y Br (Figura 4.9), respectivamente. Cabe destacar que la influencia del átomo en posición X sobre la estabilidad del conformero *anti* es mayor que la del átomo Y. Esta tendencia está de acuerdo con la evidencia experimental disponible, como se puede ver en la Tabla 4.7.

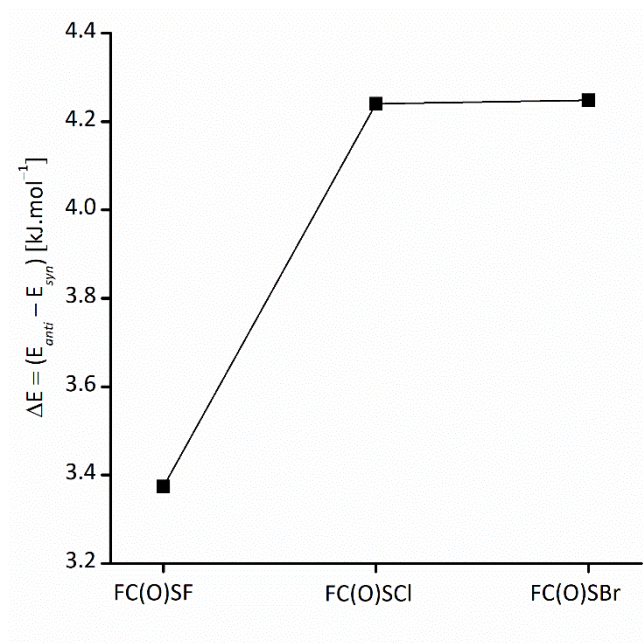


Figura 4.7 Diferencias de energía con corrección de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*- $FC(O)SY$  y *anti*- $FC(O)SY$ , con  $Y = F, Cl$  o  $Br$ .

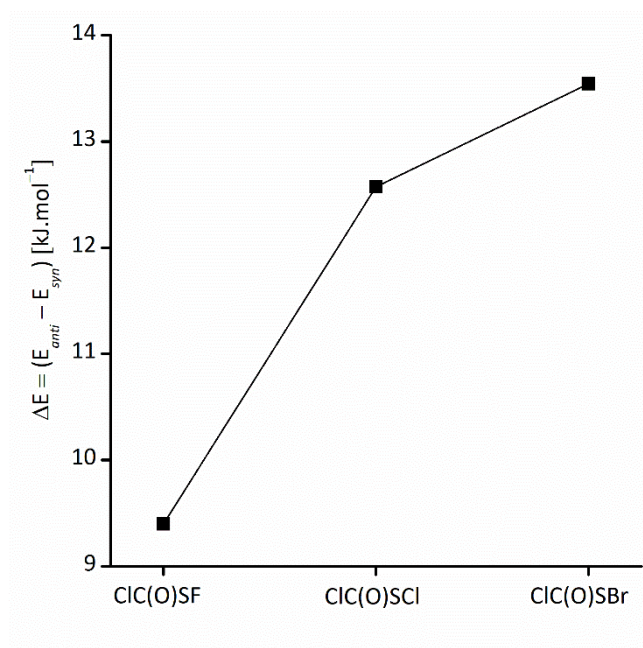


Figura 4.8 Diferencias de energía con corrección de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*-ClC(O)SY y *anti*-ClC(O)SY, con Y = F, Cl o Br.

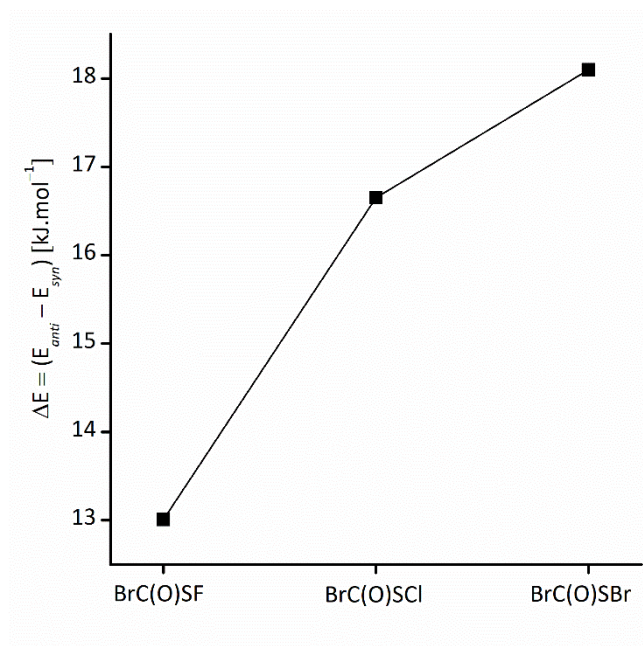


Figura 4.9 Diferencias de energía con corrección de punto cero ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de los conformeros *syn*-BrC(O)SY y *anti*-BrC(O)SY, con Y = F, Cl o Br.

Las especies FC(O)SCI [19] y ClC(O)SBr [1,2] se obtuvieron mediante reacciones químicas, en contraste con las especies ClC(O)SF [29] y BrC(O)SCI [14], que se obtuvieron exclusivamente bajo condiciones de matrices criogénicas. Estas especies difieren de las primeras en el intercambio formal de los halógenos X/Y. Como se

discutió previamente, estas evidencias están de acuerdo con los cálculos de estabilidades relativas, presentadas anteriormente en la Tabla 4.5.

Las diferencias de energía entre los conformeros *syn* y *anti* de las especies  $\text{XC(O)SeY}$  (círculos rojos en la Figura 4.3) son muy similares a las de las moléculas  $\text{XC(O)SY}$ , ocasionando un cambio mínimo sobre la estabilidad relativa del conformero *anti* a causa del reemplazo del átomo de S por uno de Se. Las otras tres familias de compuestos,  $\text{XC(S)SY}$ ,  $\text{XC(S)SeY}$  y  $\text{XC(Se)SeY}$ , presentaron diferencias de energía entre los conformeros *anti* y *syn* pequeñas o incluso negativas, siguiendo una tendencia similar a la observada para las familias  $\text{XC(O)SeY}$  y  $\text{XC(O)SY}$ , como se observa en la Figura 4.3. Cabe destacar que las diferencias entre las curvas  $\text{XC(S)SY}$  y  $\text{XC(S)SeY}$  son despreciables. Como se mencionó anteriormente, esto sugiere que existe un efecto mínimo sobre las preferencias conformacionales al realizar una sustitución del átomo S por uno de Se en posición Z. No se encontraron reportes en la literatura sobre la preparación de moléculas de fórmula general  $\text{XC(O)SeY}$ ,  $\text{XC(S)SY}$ ,  $\text{XC(S)SeY}$  y  $\text{XC(Se)SeY}$ , a excepción del aislamiento de algunos representantes de estas familias de compuestos mediante reacciones fotoquímicas en matrices criogénicas de gases inertes. Empleando estas metodologías, se aislaron y caracterizaron por espectroscopia FTIR los conformeros *syn* y *anti* de las moléculas  $\text{FC(O)SeF}$  [4],  $\text{FC(O)SeCl}$  y  $\text{ClC(O)SeF}$  [8],  $\text{ClC(O)SeCl}$  y  $\text{BrC(O)SeBr}$  [5],  $\text{FC(S)SF}$  [9],  $\text{FC(S)SCl}$  y  $\text{ClC(S)SF}$  [10],  $\text{ClC(S)SCl}$ ,  $\text{ClC(S)SBr}$ ,  $\text{BrC(S)SCl}$  y  $\text{BrC(S)SBr}$  [3],  $\text{FC(S)SeF}$  y  $\text{FC(Se)SeF}$  [9]. Además, el cloruro de clorotiocarbonilsulfenilo,  $\text{ClC(S)SCl}$ , se propuso como intermediario de la reacción química entre  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  y  $\text{CH}_3\text{COSH}$  para obtener  $\text{CH}_3\text{C(O)SSCl}_3$  [30]. Sin embargo, este intermediario no fue caracterizado.

En una primera etapa, se analizaron los compuestos  $\text{XC(W)ZY}$ , donde el sustituyente X e Y son iguales, X, Y = F, Cl, Br, W = O, S, Se y Z = S, Se. Las especies  $\text{FC(O)SF}$ ,  $\text{ClC(O)SCl}$ ,  $\text{BrC(O)SBr}$  presentaron en todos los casos el conformero *syn*- $\text{XC(O)SY}$  con menor energía respecto al *anti*- $\text{XC(O)SY}$ . De manera análoga, para las especies  $\text{XC(O)SeY}$  los conformeros *syn*- $\text{FC(O)SF}$ , *syn*- $\text{ClC(O)SCl}$  y *syn*- $\text{BrC(O)SBr}$  presentaron menor energía respecto a sus isómeros conformacionales *anti*. Estos resultados están de acuerdo con investigaciones previas en matrices criogénicas [4,28].

Las especies  $\text{XC(S)SY}$  y  $\text{XC(S)SeY}$  presentaron esta misma tendencia únicamente cuando X, Y = Br. Es decir que *syn*- $\text{BrC(S)SBr}$  y *syn*- $\text{BrC(S)SeBr}$  se predicen con menor energía respecto a sus isómeros *anti*. El comportamiento para sus análogos fluorados y clorados fue distinto, encontrándose que los rotámeros *anti*- $\text{FC(S)SF}$  y *anti*- $\text{ClC(S)SeCl}$  resultaron los conformeros de menor energía. Finalmente, las especies  $\text{XC(Se)SeX}$  también presentaron los conformeros *anti*- $\text{FC(Se)SeF}$ , *anti*- $\text{ClC(Se)SeCl}$  y *anti*- $\text{BrC(Se)SeBr}$  con menor energía respecto a sus isómeros conformacionales *syn*.

### 4.3.3 Análisis NBO

Con el objetivo de entender las preferencias conformacionales para cada una de las especies estudiadas, las interacciones orbitales que estabilizan cada conformero se calcularon empleando el modelo NBO (*natural bond orbital*). Se tomaron en consideración las contribuciones de los efectos de hiperconjugación y anomérico. El efecto de hiperconjugación se definió como la interacción entre un par de electrones libres localizado en un orbital no enlazante con carácter  $\pi$  del átomo Z,  $n_{\pi}(Z)$ , y el orbital  $\pi$  antienlazante del doble enlace C=W,  $\pi^*(C=W)$ . Este efecto se representa esquemáticamente en la Figura 4.10

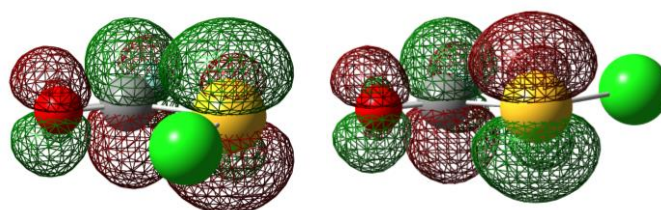


Figura 4.10 Representación esquemática del efecto hiperconjugativo, originado por la interacción entre un par de electrones libres localizado en un orbital no enlazante con carácter  $\pi$  del átomo Z,  $n_{\pi}(Z)$ , y el orbital  $\pi$  antienlazante del doble enlace C=W,  $\pi^*(C=W)$ , para el conformero *syn*-XC(W)ZY (izquierda) y *anti*-XC(W)ZY (derecha).

La energía de estabilización resultante del efecto hiperconjugativo se puede determinar a partir de los cálculos NBO, empleando la ecuación 4.1, en la cual  $F$  representa el operador de Fock y  $\varepsilon_i$  representa las energías orbitales. De acuerdo con la convención de signos empleada en este estudio,  $\Delta E_{\text{hiper}}(\text{anti-syn}) > 0$  implica que el efecto hiperconjugativo proporciona una mayor estabilización al conformero *syn* en comparación al conformero *anti*.

$$\Delta E_{\text{hiper}} = -2 \frac{\langle n_{\pi}(Z) | \hat{F} | \pi^*(C=W) \rangle^2}{\varepsilon_{\pi^*(C=W)} - \varepsilon_{n_{\pi}(Z)}} \quad (4.1)$$

Por otro lado, el efecto anomérico para el conformero *syn* se define como la interacción entre un par de electrones libres de carácter sigma localizado en el átomo Z,  $n_{\sigma}(Z)$ , y el orbital sigma antienlazante del enlace C=W,  $\sigma^*(C=W)$ , como se representa en el panel izquierdo de la Figura 4.11. En el caso del conformero *anti*, el efecto anomérico surge de la interacción entre el par de electrones libres localizado del átomo Z,  $n_{\sigma}(Z)$ , y el orbital sigma antienlazante del simple enlace C-X,  $\sigma^*(C-X)$ , como se esquematiza en el panel derecho de la Figura 4.11.

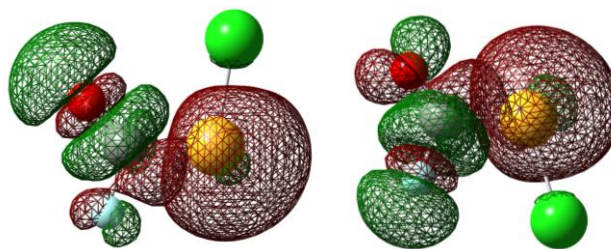


Figura 4.11. Representación esquemática del efecto anomérico para el conformero *syn*-XC(W)ZY,  $n_{\sigma}(Z) \rightarrow \sigma^*(C=W)$ , y *anti*-XC(W)ZY,  $n_{\sigma}(Z) \rightarrow \sigma^*(C-X)$ .

La estabilización de energía debido al efecto anomérico para los conformeros *syn* y *anti* se calcularon mediante las ecuaciones 4.2 y 4.3, respectivamente.

$$\Delta E_{\text{anom}}^{\text{syn}} = -2 \frac{\langle n_{\sigma}(Z) | \hat{F} | \sigma^*(C=W) \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*(C=W)} - \epsilon_{n_{\sigma}(Z)}} \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{\text{anom}}^{\text{anti}} = -2 \frac{\langle n_{\sigma}(Z) | \hat{F} | \sigma^*(C-X) \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*(C-X)} - \epsilon_{n_{\sigma}(Z)}} \quad (4.3)$$

Como en el caso del efecto hiperconjugativo,  $\Delta E_{\text{anom}}(\text{anti-syn}) > 0$  indica una estabilización adicional al conformero *syn* sobre el *anti* atribuible al efecto anomérico.

La Tabla 4.8 muestra las energías de estabilización debido al efecto hiperconjugativo y al efecto anomérico para los conformeros *syn* y *anti* de cada molécula XC(W)ZY, así como también los valores de  $\Delta E_{\text{hiper}}(\text{anti-syn})$ ,  $\Delta E_{\text{anom}}(\text{anti-syn})$  y  $\Delta E_{\text{hiper+anom}}(\text{anti-syn})$ , con el objetivo de evaluar la contribución de estos efectos en la preferencia conformacional de estas moléculas. Para analizar estos resultados, los datos calculados se graficaron de dos formas diferentes. Por un lado, la diferencia de energía de estabilización entre los conformeros *syn* y *anti* de las moléculas XC(W)ZY, como se definieron en las ecuaciones 4.1–4.3, se graficaron en función de la identidad de los átomos X/Y, para diferentes átomos Z/W. Esta presentación refleja el enfoque utilizado en la Figura 4.3, donde se graficaron las diferencias de energía. La representación esquemática de las diferencias de energía de estabilización calculadas para los efectos de hiperconjugación y anomérico se presentan en la Figura 4.12 y 4.13, respectivamente. En la Figura 4.14 se puede ver la contribución de ambos efectos, hiperconjugativo y anomérico.

Tabla 4.8. Diferencias de las energías por efecto de hiperconjugación y efecto anomérico ( $\Delta E = E_{anti} - E_{syn}$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

Molécula	Efecto hiperconjugativo			Efecto anomérico			Efecto hiperconjugativo + efecto anomérico
	$E_{syn}^{[a]}$	$E_{anti}^{[a]}$	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	$E_{syn}^{[b]}$	$E_{anti}^{[c]}$	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	$\Sigma \Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )
FC(O)SF	134,40	131,93	<b>2,47</b>	23,86	11,97	<b>11,89</b>	<b>14,36</b>
FC(O)SCI	124,68	123,30	<b>1,38</b>	26,29	14,28	<b>12,02</b>	<b>13,40</b>
FC(O)SBr	123,93	122,92	<b>1,01</b>	26,75	14,65	<b>12,1</b>	<b>13,10</b>
CIC(O)SF	148,92	134,61	<b>14,32</b>	27,72	16,58	<b>11,14</b>	<b>25,46</b>
CIC(O)SCI	136,53	120,20	<b>16,33</b>	28,55	18,76	<b>9,80</b>	<b>26,13</b>
CIC(O)SBr	135,90	118,82	<b>17,08</b>	28,97	19,18	<b>9,80</b>	<b>26,88</b>
BrC(O)SF	159,60	134,98	<b>24,62</b>	30,48	17,71	<b>12,77</b>	<b>37,39</b>
BrC(O)SCI	143,10	119,28	<b>23,82</b>	30,27	19,80	<b>10,47</b>	<b>34,29</b>
BrC(O)SBr	142,52	117,98	<b>24,63</b>	30,65	20,31	<b>10,34</b>	<b>34,97</b>
FC(O)SeF	104,59	101,66	<b>2,93</b>	20,31	8,42	<b>11,89</b>	<b>14,82</b>
FC(O)SeCl	96,38	94,62	<b>1,76</b>	22,19	10,51	<b>11,68</b>	<b>13,44</b>
FC(O)SeBr	95,88	93,87	<b>2,01</b>	22,82	10,84	<b>11,97</b>	<b>12,85</b>
CIC(O)SeF	116,94	104,00	<b>12,94</b>	25,20	13,15	<b>12,06</b>	<b>25</b>
CIC(O)SeCl	105,47	94,24	<b>11,22</b>	25,46	15,32	<b>10,13</b>	<b>21,35</b>
CIC(O)SeBr	103,83	93,03	<b>10,80</b>	25,58	15,83	<b>9,76</b>	<b>20,56</b>
BrC(O)SeF	95,87	103,41	<b>21,31</b>	22,82	14,03	<b>14,31</b>	<b>35,62</b>
BrC(O)SeCl	111,62	93,16	<b>18,46</b>	27,63	16,45	<b>11,18</b>	<b>29,64</b>
BrC(O)SeBr	110,32	91,82	<b>18,51</b>	27,93	17,04	<b>10,89</b>	<b>29,4</b>



Molécula	Efecto hiperconjugativo			Efecto anomérico			Efecto hiperconjugativo + efecto anomérico
	E <i>syn</i> <sup>[a]</sup>	E <i>anti</i> <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	E <i>syn</i> <sup>[b]</sup>	E <i>anti</i> <sup>[c]</sup>	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	$\Sigma \Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )
FC(S)SF	156,38	180,16	<b>-23,78</b>	25,96	16,75	<b>9,21</b>	<b>-14,57</b>
FC(S)SCI	139,80	162,07	<b>-22,27</b>	27,67	18,17	<b>9,5</b>	<b>-12,77</b>
FC(S)SBr	138,83	163,41	<b>-24,58</b>	28,05	18,63	<b>9,42</b>	<b>-15,16</b>
CIC(S)SF	170,28	180,28	<b>-10,01</b>	29,01	21,14	<b>7,87</b>	<b>-2,14</b>
CIC(S)SCI	150,60	159,73	<b>-9,13</b>	29,98	23,07	<b>6,91</b>	<b>-2,22</b>
CIC(S)SBr	149,51	160,27	<b>-10,76</b>	30,40	23,61	<b>6,78</b>	<b>-3,98</b>
BrC(S)SF	182,63	182,38	<b>0,25</b>	31,32	22,48	<b>8,83</b>	<b>9,08</b>
BrC(S)SCI	160,94	160,86	<b>0,08</b>	31,90	24,70	<b>7,2</b>	<b>7,28</b>
BrC(S)SBr	160,15	161,15	<b>-1,00</b>	32,28	25,25	<b>7,03</b>	<b>6,03</b>
FC(S)SeF	124,05	143,82	<b>-19,76</b>	23,24	14,07	<b>9,17</b>	<b>-10,59</b>
FC(S)SeCl	113,13	130,34	<b>-17,21</b>	25,41	15,45	<b>9,96</b>	<b>-7,25</b>
FC(S)SeBr	112,00	130,17	<b>-18,17</b>	25,87	15,83	<b>10,05</b>	<b>-8,12</b>
CIC(S)SeF	136,74	145,62	<b>-8,88</b>	27,00	19,55	<b>7,45</b>	<b>-1,43</b>
CIC(S)SeCl	123,22	129,71	<b>-6,49</b>	28,05	20,81	<b>7,24</b>	<b>0,75</b>
CIC(S)SeBr	121,33	129,04	<b>-7,7</b>	28,34	21,39	<b>6,95</b>	<b>-0,75</b>
BrC(S)SeF	146,16	142,25	<b>-1,09</b>	29,43	21,02	<b>8,42</b>	<b>7,33</b>
BrC(S)SeCl	131,21	130,84	<b>0,38</b>	30,14	22,69	<b>7,45</b>	<b>7,83</b>
BrC(S)SeBr	130,00	129,41	<b>0,59</b>	30,52	23,28	<b>7,24</b>	<b>7,83</b>
FC(Se)SeF	136,24	168,69	<b>-32,45</b>	23,49	17,08	<b>6,41</b>	<b>-26,04</b>
FC(Se)SeCl	123,01	151,52	<b>-28,51</b>	25,58	17,33	<b>8,25</b>	<b>-20,26</b>

Molécula	Efecto hiperconjugativo			Efecto anomérico			Efecto hiperconjugativo + efecto anomérico
	E <i>syn</i> <sup>[a]</sup>	E <i>anti</i> <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	E <i>syn</i> <sup>[b]</sup>	E <i>anti</i> <sup>[c]</sup>	$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )	$\Sigma \Delta E$ ( <i>anti-syn</i> )
FC(Se)SeBr	121,79	151,52	<b>-29,73</b>	26,04	17,79	<b>8,25</b>	<b>-21,48</b>
ClC(Se)SeF	145,70	168,06	<b>-22,36</b>	26,88	21,35	<b>5,53</b>	<b>-16,83</b>
ClC(Se)SeCl	130,08	150,72	<b>-20,64</b>	28,01	22,69	<b>5,32</b>	<b>-15,32</b>
ClC(Se)SeBr	128,37	150,31	<b>-21,94</b>	28,39	23,24	<b>5,15</b>	<b>-16,79</b>
BrC(Se)SeF	154,74	169,57	<b>-14,82</b>	29,10	22,99	<b>6,11</b>	<b>-8,71</b>
BrC(Se)SeCl	138,08	152,06	<b>-13,98</b>	29,94	24,62	<b>5,32</b>	<b>-8,66</b>
BrC(Se)SeBr	136,95	150,89	<b>-13,94</b>	30,40	25,16	<b>5,23</b>	<b>-8,71</b>

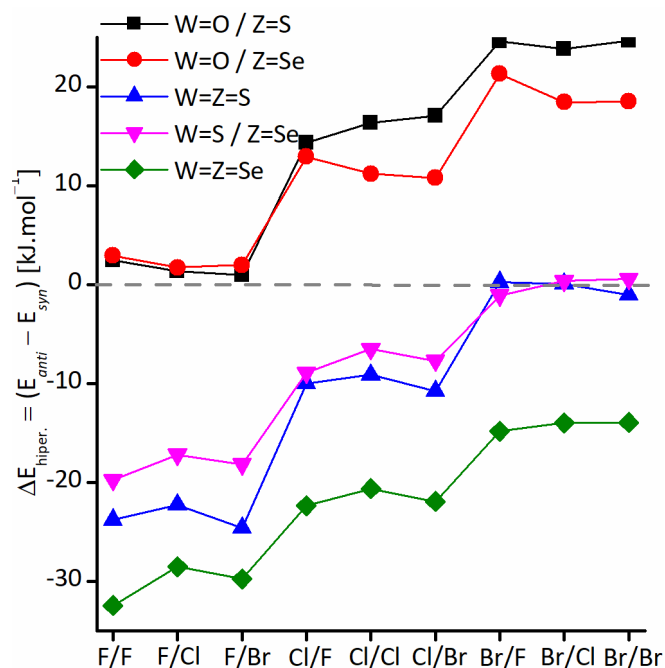


Figura 4.12. Diferencias de energía estabilización en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{hiper}} = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$ ) debido al efecto hiperconjugativo entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

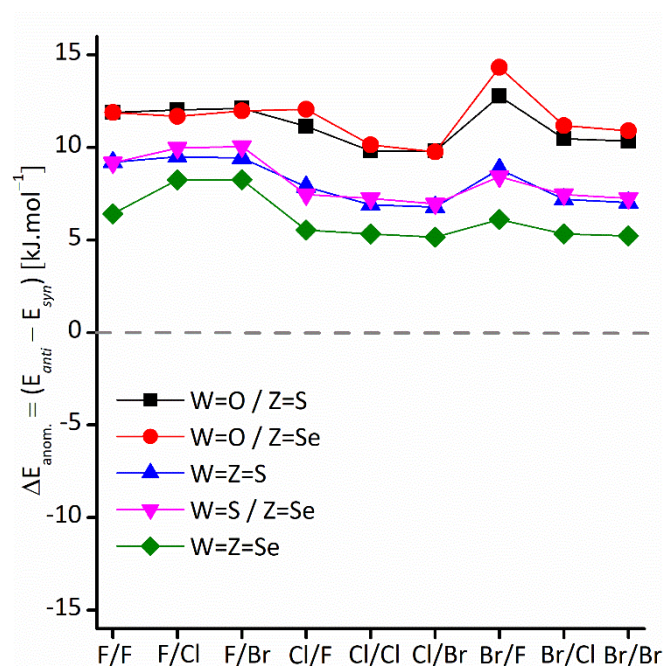


Figura 4.13. Diferencias de energía estabilización en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{anom}} = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$ ) debido al efecto anómérico entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

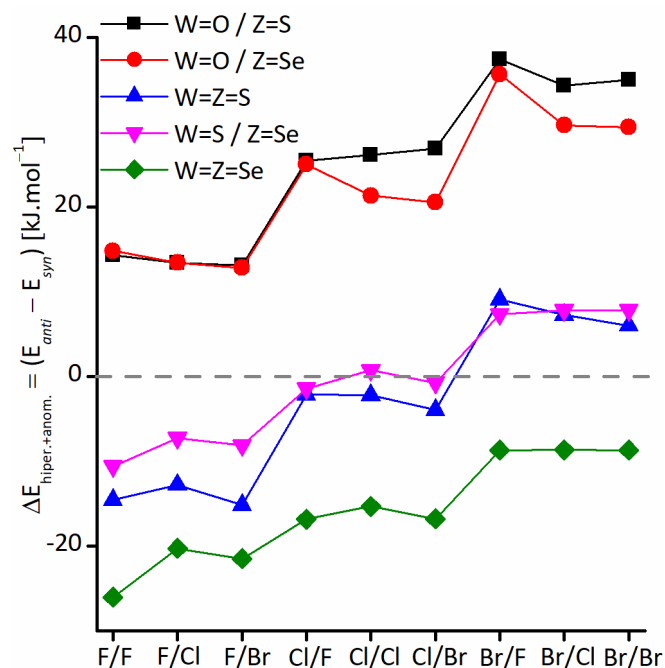


Figura 4.14. Diferencias de energía estabilización en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{hiper+anom}} = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$ ) debido a la contribución aditiva de los efectos hiperconjugativo y anomérico entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

Al comparar las Figuras 4.12 y 4.13 con la Figura 4.3, se hace evidente que la contribución del efecto hiperconjugativo influye significativamente en las estabildades relativas de los conformeros. Por otro lado, el efecto anomérico favorece invariablemente al conformero *syn* sobre la forma *anti*. La Figura 4.14 revela una correlación satisfactoria cuando se consideran simultáneamente ambos efectos.

Las Figuras 4.15–4.17 presentan un enfoque alternativo para analizar la contribución de los efectos de estabilización orbital a las preferencias conformacionales, graficando las diferencias de energía entre los conformeros *anti* y *syn* en función de la diferencia en las energías de estabilización orbital por efectos hiperconjugativos (Figura 4.15), anoméricos (Figura 4.16) y la contribución aditiva de ambos efectos (Figura 4.17).

La Figura 4.15 muestra que la conformación más abundante en las moléculas consideradas depende del efecto hiperconjugativo. Por el contrario, la Figura 4.16 demuestra consistentemente que el efecto anomérico favorece siempre la forma *syn* sobre la *anti*, independientemente de la conformación más abundantes de cada especie. Finalmente, la Figura 4.17 combina ambos comportamientos, mostrando un muy buen acuerdo con la tendencia representada en la Figura 4.15.

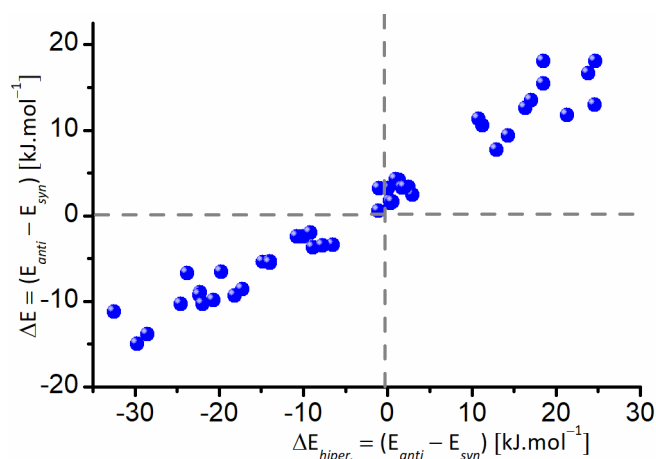


Figura 4.15. Gráfico de las diferencias de energía en función de las diferencias de energía de estabilización hiperconjugativa (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

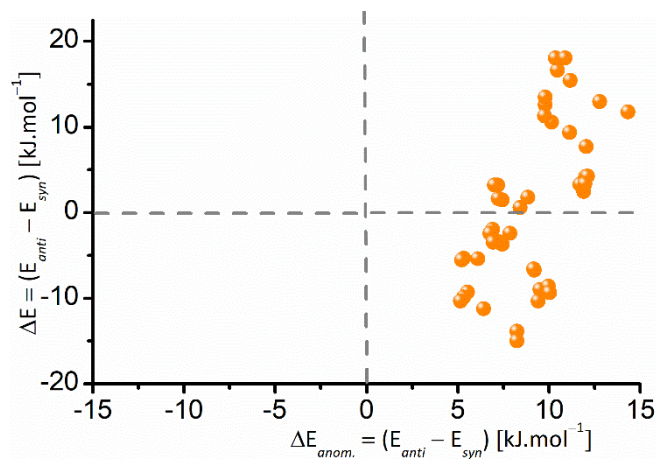


Figura 4.16. Gráfico de las diferencias de energía en función de las diferencias de energía de estabilización anomérica (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

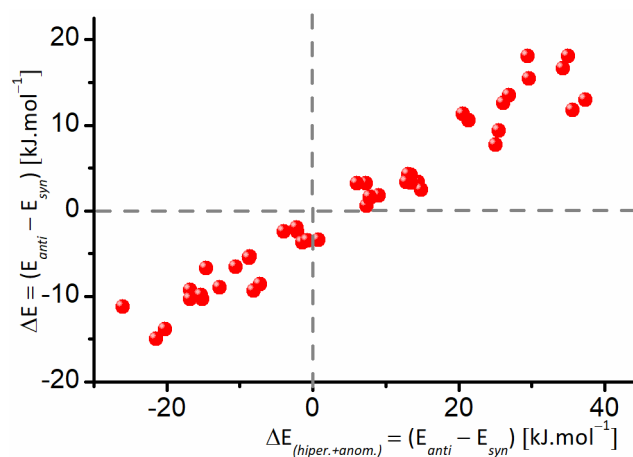


Figura 4.17. Gráfico de las diferencias de energía en función de la adición de la energía de estabilización hiperconjugativa y anomérica (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) entre los conformeros *anti* y *syn* de las moléculas  $\text{XC(W)ZY}$ , con  $\text{X/Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{W/Z} = \text{O, S, Se}$ , calculadas con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ y el formalismo NBO.

## 4.4 Conclusiones

---

Se calcularon las diferencias de energía entre los conformeros *syn* y *anti* de 72 moléculas con la fórmula general  $XC(W)ZY$ , con  $X, Y = F, Cl, Br$  y  $W, Z = O, S, Se$ , utilizando el modelo teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ. Se obtuvo una tendencia sistemática en función del halógeno  $X$  e  $Y$ , por un lado, y del átomo de calcógeno  $W$  y  $Z$  por otro. Para las moléculas  $XC(O)SY$  y  $XC(O)SeY$ , siempre se prefiere la conformación *syn*, exhibiendo una diferencia de energía creciente respecto al átomo  $X$  en el orden  $F, Cl, Br$ , y también con el átomo  $Y$  en el mismo orden. La estabilidad relativa de la forma *anti* para la serie  $XC(O)SeY$  es casi idéntica a la calculada para los compuestos  $XC(O)SY$ . Por otro lado, para las especies  $XC(S)SY$  y  $XC(S)SeY$ , se prefiere la conformación *anti* cuando  $X = F, Cl$ , mientras que se calcularon diferencias muy pequeñas, favoreciendo ligeramente la forma *syn*, para los compuestos con  $X = Br$ . En el caso de las moléculas  $XC(Se)SeY$ , el conformero *anti* presenta siempre menor energía que el *syn*.

Se compararon las series de isómeros constitucionales  $XC(W)ZY$  y  $XC(Z)WY$ , con  $W \neq Z$ . Independientemente de los átomos de halógeno involucrados, las energías de los compuestos  $XC(O)SY$  son invariablemente más bajas que las de las correspondientes moléculas  $XC(S)OY$ . De manera similar, se determinó el orden de estabilidad  $XC(O)SeY > XC(Se)OY$  y  $XC(S)SeY > XC(Se)SY$ . También se investigaron los isómeros constitucionales que surgen del intercambio formal de los átomos de halógeno. En todos los casos, se prefiere la estructura en la que el halógeno con menor peso atómico está unido al átomo de carbono. Las estabildades relativas calculadas tanto para los conformeros como para los isómeros constitucionales muestran una fuerte correlación con los datos experimentales disponibles.

Basándose en los resultados obtenidos en este estudio, se puede concluir que las preferencias conformacionales de las moléculas del tipo  $XC(W)ZY$ , con  $X, Y = F, Cl, Br$  y  $W, Z = O, S, Se$ , están gobernadas principalmente por el efecto hiperconjugativo. Si bien el efecto anomérico tiende a estabilizar la forma *syn* en todos los casos, la influencia decisiva del efecto hiperconjugativo determina la conformación prevalente para las moléculas bajo investigación. Aunque otros factores como los efectos electrostáticos y estéricos, las electronegatividades de los halógenos, el momento dipolar y contribuciones adicionales podrían influir en las preferencias conformacionales dentro de esta familia molecular, los resultados presentados destacan que una evaluación simplificada considerando solo los efectos hiperconjugativos y anoméricos es suficiente para explicar su comportamiento. Estos hallazgos subrayan la importancia sustancial de estas contribuciones en la determinación de la forma prevalente para las especies estudiadas.

## 4.5 Referencias

---

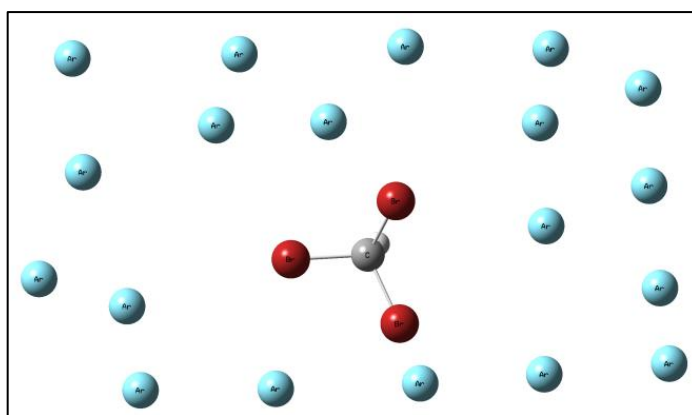
- [1] Della Védova, C. O. "Preparation and properties of chlorocarbonylsulphenyl bromide, ClC(O)SBr". *Spectrochim. Acta* **46**, 1073–1060 (1990).
- [2] Della Védova, C. O., Haas, A. "Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **600**, 145–151 (1991).
- [3] Tobón, Y. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "Formation of New Halogenothiocarbonylsulphenyl Halides, XC(S)SY, through Photochemical Matrix Reactions Starting from CS<sub>2</sub> and a Dihalogen Molecule XY (XY = Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, or BrCl)". *Inorg. Chem.* **46**, 4692–4703 (2007).
- [4] Gómez Castaño, J. A., Picone, A. Lorena, Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Early Barriers in the Matrix Photochemical Formation of syn–anti Randomized FC(O)SeF from the OCSe:F<sub>2</sub> Complex". *Chem. Eur. J.* **13**, 9355–9361 (2007).
- [5] Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Preparation of the novel XC(O)SeX species (X = Cl, Br) through matrix photochemical reactions of OCSe with Cl<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub> at cryogenic temperatures". *Inorganica Chim. Acta* **361**, 540–550 (2008).
- [6] Cozzarín, M. V., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Matrix isolation of the elusive fluorocarbonylsulphenyl fluoride molecule FC(O)SF". *J. Phys. Chem. A* **117**, 855–862 (2013).
- [7] Picone, A. L., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. J., Romano, R. M. "Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y = F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 563–571 (2010).
- [8] Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Willner, H., Gómez Castaño, J. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Willner, H. "Photochemical Reaction of OCSe with ClF in Argon Matrix: A Light-Driven Formation of XC(O)SeY (X, y = F or Cl) Species". *J. Phys. Chem. A* **121**, 2878–2887 (2017).
- [9] Bava, Y. B., Cozzarín, M. V., Della Védova, C. O., Willner, H., Romano, R. M. "Preparation of FC(S)SF, FC(S)SeF and FC(Se)SeF through matrix photochemical reactions of F<sub>2</sub> with CS<sub>2</sub>, SCS<sub>e</sub>, and CSe<sub>2</sub>". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 20892–20900 (2021).
- [10] Custodio Castro, M. T., Della Védova, C. O., Willner, H., Romano, R. M. "Ar-Matrix Studies of the Photochemical Reaction between CS<sub>2</sub> and ClF: Prereactive Complexes and Bond Isomerism of the Photoproducts". *Photochem* **2**, 765–778 (2022).



- [11] Mack, H.-G., Oberhammer, H., Della Védova, C. O. "Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCI. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations". *J. Phys. Chem.* **6613**, 4238–4241 (1991).
- [12] Della Védova, C. O., Mack, H.-G. "A Matrix Photochemistry Study on FC(O)SBr: The Precursor of SBrF". *Inorg. Chem.* **32**, 948–950 (1993).
- [13] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Boese, R. "Structural analysis, matrix Raman spectra, syn–anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCI". *J. Mol. Struct.* **513**, 101–108 (1999).
- [14] Romano, R. M., Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. "Matrix photochemistry of syn-(chlorocarbonyl)sulfenyl bromide, syn-ClC(O)SBr: Precursor to the novel species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SCI, and BrSCI". *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5794–5801 (2001).
- [15] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "(Bromocarbonyl)sulfenyl bromide, BrC(O)SBr: a novel carbonyl sulfenyl compound formed by the photochemical reaction between Br<sub>2</sub> and OCS isolated together in an Ar matrix". *Chem. Commun.* **24**, 2638–2639 (2001).
- [16] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Parsons, S., Smith, C. "Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y = Cl and CH<sub>3</sub>". *New J. Chem.* **27**, 514–519 (2003).
- [17] Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. "Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulfenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH<sub>3</sub>". *J. Phys. Chem. A* **108**, 7179–7187 (2004).
- [18] Tobón, Y. A., Nieto, L. I.; Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A.J. "Photochemical Reaction Channels of OCS with Cl<sub>2</sub>, ICl, or IBr Isolated Together in an Argon Matrix: Isolation of syn-Iodocarbonylsulfenyl Bromide". *J. Phys. Chem. A* **110**, 2674–2681 (2006).
- [19] Haas, A., Reinke, H. "(Halogenocarbonyl)Sulfur Pseudohalides". *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 705–706 (1967).
- [20] Erben, M. F., Della Védova, C. O., Romano, R. M., Boese, R., Oberhammer, H., Willner, H., Sala, O. "Anomeric and mesomeric effects in methoxycarbonylsulfenyl chloride, CH<sub>3</sub>OC(O)SCI: An experimental and theoretical study". *Inorg. Chem.* **41**, 1064–1071 (2002).
- [21] Della Védova, C. O., Romano, R. M., Oberhammer, H. "Gas electron diffraction analysis on S-methyl thioacetate, CH<sub>3</sub>C(O)SCH<sub>3</sub>". *J. Org. Chem.* **69**, 5395–5398 (2004).
- [22] Shen, Q., Hagen, K. "Molecular structure and conformation of gaseous chlorocarbonylsulfenyl chloride, ClSCOCl, as determined by electron diffraction". *J. Mol. Struct.* **128**, 41–48 (1986).

- [23] Alabugin, I. V., Kuhn, L., Krivoschchapov, N. V., Mehaffy, P., Medvedev, M. G. "Anomeric effect, hyperconjugation and electrostatics: Lessons from complexity in a classic stereoelectronic phenomenon". *Chem. Soc. Rev.* **50**, 10212–10252 (2021).
- [24] Mo, Y. "Computational evidence that hyperconjugative interactions are not responsible for the anomeric effect". *Nat. Chem.* **2**, 666–671 (2010).
- [25] Wang, C., Chen, Z., Wu, W., Mo, Y. "How the Generalized Anomeric Effect Influences the Conformational Preference". *Chem. Eur. J.* **19**, 1436–1444 (2013).
- [26] Freitas, M. P. "The anomeric effect on the basis of natural bond orbital analysis". *Org. Biomol. Chem.* **11**, 2885–2890 (2013).
- [27] Reed, A.E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor–Acceptor Viewpoint". *Chem. Rev.* **88**, 899–926 (1988).
- [28] Cozzarín, M. V., Romano, R. M., Willner, H., Della Védova, C. O. "Matrix Isolation of the Elusive Fluorocarbonylsulfonyl Fluoride Molecule FC(O)SF". *J. Phys. Chem. A* **117**, 855–862 (2013).
- [29] Romano, R. M., Della Védova, C. O. Resultados sin publicar.
- [30] Senning, A. "Dithiiranes and Thiosulfines as Reactive Intermediates". *Angew. Chemie Int.* **18**, 941–942 (1979).

## Capítulo 5

**Aislamiento de complejos intermoleculares  
entre  $\text{CHBr}_3$  y sustancias de interés  
atmosférico**

## Contenido

---

5.1 Introducción.....	125
5.2 Materiales y métodos .....	127
5.3 Resultados y discusión.....	129
5.3.1 Aislamiento de $\text{CHBr}_3$ y $\text{CDBr}_3$ en matrices criogénicas de gases inertes .	132
5.3.1.1 Cálculos teóricos $\text{CH(D)Br}_3$ .....	139
5.3.2 Homoagregados de bromoformo.....	143
5.3.2.1 Fotoquímica de matrices de $\text{CHBr}_3\text{:Ar}$ .....	147
5.3.2.2 Cálculos teóricos.....	148
5.3.2.3 Comparación de los resultados experimentales y teóricos de los homoagregados de $\text{CHBr}_3$ y $\text{CDBr}_3$ .....	160
5.3.3 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3\text{:CO}$ .....	163
5.3.3.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3\text{:CO}$ .....	166
5.3.3.2 Cálculos teóricos de los complejos 1:1 $\text{CHBr}_3\text{:CO}$ .....	170
5.3.3.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	177
5.3.4 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	179
5.3.4.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	184
5.3.4.1 Cálculos teóricos complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ .....	186
5.3.4.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	193
5.3.5 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	194
5.3.5.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{OH}_2$ .....	199
5.3.5.1 Cálculos computacionales del complejo $\text{CHBr}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	201
5.3.5.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales .....	206
5.4 Conclusiones.....	207
5.5 Referencias .....	209

## 5.1 Introducción

---

Los enlaces por puente de hidrógeno son un tipo de interacción intermolecular crucial, que ha sido ampliamente investigado. Por un lado, es la interacción intermolecular más intensa, y por otro lado, desempeña un papel importante en diversos procesos, como en la química atmosférica y en sistemas biológicos. Los haloformos son sustancias del tipo  $\text{CHX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{I}$ ), que se caracterizan por la posibilidad de formar complejos intermoleculares con otras especies a través del enlace C–H. Los complejos que involucran interacciones de esta naturaleza se han logrado evidenciar a partir de la aparición de una nueva absorción IR, en general hacia menores números de ondas. Este fenómeno se conoce como corrimiento al rojo o “*red-shift*” en inglés [1]. Puede interpretarse como resultado de densidad de carga donada por una especie B al orbital antienlazante  $\sigma^*(\text{C–H})$  del haloformo en el complejo  $\text{X}_3\text{C–H}\cdots\text{B}$ . El enlace C–H del donador de protones experimenta un debilitamiento, lo que aumenta la longitud del enlace y lleva a una disminución de la constante de fuerza involucrada, y por lo tanto una disminución en el número de ondas de la vibración correspondiente. Además, el incremento de la longitud del enlace resulta en el aumento del cambio de momento dipolar, en comparación al monómero sin complejar, provocando una intensificación de esta absorción. Por el contrario, el corrimiento hacia mayores números de ondas, conocido como “*blue-shift*” en inglés [2], es causado por el aumento en la constante de fuerza del enlace C–H.

Los complejos intermoleculares con enlaces de hidrógeno suelen mostrar desplazamientos hacia números de onda más bajos. Los casos con corrimientos hacia números de ondas mayores, *blue-shift*, se consideraban excepciones y se denominaron “enlace de hidrogeno inverso”. En 2003, Matsuura y colaboradores reportaron por primera vez resultados experimentales de este fenómeno empleando la técnica de matrices criogénicas [3]. Estudios teóricos de complejos formados entre haloformos,  $\text{CHX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$  o  $\text{Br}$ ), y moléculas del tipo  $\text{NH}_2\text{Y}$ , ( $\text{Y} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) [4], así como también entre  $\text{CHCl}_3$  o  $\text{CHBr}_3$  y distintas bases de Lewis como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HCl}$ , muestran una tendencia al fenómeno *blue-shift* para los complejos de  $\text{CHF}_3$  y *red-shift* para los de  $\text{CHBr}_3$ . No hay una tendencia clara para los complejos de  $\text{CHCl}_3$ . Es determinante para el sentido del corrimiento quién actúa como donador y quién como aceptor de protones [5].

Herrebout estudio experimental y teóricamente el complejo entre fluoroformo y piridina. El autor propuso que los resultados no solo se deben a la formación de un complejo molecular, sino a efectos de la resonancia de Fermi, provocada por los valores de energía vibracionales que poseen  $\nu_1$  y el sobretono  $2\nu_4$  del  $\text{CHF}_3$  [6]. Los complejos intermoleculares entre  $\text{CHF}_3$  y distintas bases de Lewis,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,

$C_2H_2$ , CO y  $H_2O$ , han presentado corrimientos hacia mayores energías en matrices criogénicas de gases inertes [7–10].

En la literatura se han encontrado reportes experimentales sobre complejos de cloroformo ( $CHCl_3$ ) y cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ). Ito y colaboradores aislaron complejos intermoleculares entre  $CH/DCl_3$  y las bases de Lewis  $N_2$ , CO,  $H_2O$  y  $CH/D_3CN$  en matrices criogénicas de Ar [11]. También se han estudiado los dímeros  $(CHCl_3)_2$  y complejo  $CHCl_3 \cdots CH_3OH$  en matrices criogénicas. Los complejos  $CHCl_3 \cdots H_2O$  y  $CHCl_3 \cdots CH_3CN$  presentaron corrimientos hacia menor energía en condiciones de matriz. Posteriormente, se estudió el complejo  $CHCl_3 \cdots CH/D_3CN$  en fase gaseosa evidenciando un efecto *blue-shift* [12]. Los diferentes complejos de  $CHCl_3$  aislados en condiciones de matrices criogénicas y en fase gaseosa mostraron discrepancias en sus resultados evidenciando la influencia del medio, en el que se encuentran las especies. Esto será discutido a lo largo del capítulo.

El  $CHBr_3$  ha sido menos estudiado experimentalmente que los compuestos  $CHF_3$  y  $CHCl_3$ . El bromoformo ( $CHBr_3$ ) y su isotópologo deuterado ( $CDBr_3$ ) han sido aislados en matrices criogénicas de Ar. Se ha investigado la evolución de estas especies en presencia de oxígeno atómico generado *in situ* a partir del  $O_3$  [13]. Hasta ahora, solo se han realizado estudios experimentales del complejo entre  $CHBr_3$  y fluorenofano en fase condensada [14].

En este Capítulo se presentan los estudios experimentales de la interacción de  $CHBr_3$  con otras moléculas de  $CHBr_3$  (homoagregados), además de la posible formación de “complejos prerreactivos” con sustancias de interés atmosférico, como por ejemplo CO,  $CH_3CN$  y  $H_2O$  (heteroagregados) mediante la técnica de aislamiento en matrices criogénicas de gases inertes. Los resultados experimentales fueron interpretados con la ayuda del modelado computacional de los sistemas estudiados.

## 5.2 Materiales y métodos

---

Se utilizó  $\text{CHBr}_3$  comercial (Purest), conteniendo etanol empleado como estabilizante. La purificación se realizó en línea de vacío mediante la técnica de destilación trampa a trampa, empleando temperaturas de  $-50$ ,  $-80$  y  $-196$  °C ( $\text{N}_2$  líquido). Las muestras de CO (Air Liquide) y  $\text{CH}_3\text{CN}$  (OmniSolv) fueron empleadas sin ninguna purificación adicional. El  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada fue calentada hasta su punto de ebullición durante 10 minutos. Se eliminaron completamente los gases disueltos de las muestras líquidas, mediante varios ciclos de congelamiento con  $\text{N}_2$  líquido. Se controló la pureza de todas las sustancias mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa

El bromoformo deuterado,  $\text{CDBr}_3$ , fue preparado a partir del procedimiento reportado por Kagarise [15], con algunas modificaciones. Se pusieron en contacto 6 mL de  $\text{CHBr}_3$ , 6 mL de  $\text{D}_2\text{O}$  y 0,75 g de CaO. La mezcla se dejó en un balón a 90 °C con reflujo y agitación. Transcurridas 16 horas, se realizó una destilación simple de la mezcla y se añadieron 2 puntas de espátula de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  seco. Luego de filtrar la mezcla de reacción, se tomó un espectro IR en fase líquida. El procedimiento se repitió dos veces más. Finalmente, se separaron las dos fases de la mezcla utilizando una ampolla de decantación. El espectro FITR en fase gaseosa mostró una eficiencia del 90% en la deuteración.

En las experiencias de matrices fue utilizado Ar (AGA) y  $\text{N}_2$  (Air Liquide) como gas inerte, previamente purificado con el objetivo de atrapar trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . La purificación se realizó haciendo pasar el gas de matriz por dos trampas en U, la primera conteniendo un tamiz molecular (zeolitas), previamente activado a altas temperaturas (180 °C) durante toda la noche, y la segunda trampa sumergida en un baño de  $-90$  °C.

Las experiencias fotoquímicas en matrices criogénicas se llevaron a cabo mediante la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm) a través de una ventana de cuarzo. Se utilizó una lámpara de arco Xe(Hg) regulando la potencia de 400 a 800 W. Para evitar el calentamiento de la matriz, se colocó un filtro de  $\text{H}_2\text{O}$  entre la lámpara y la ventana de cuarzo en el cabezal de la matriz. La evolución fotoquímica de la muestra fue monitoreada utilizando espectroscopia FTIR en la región del IR medio ( $4000\text{--}400$   $\text{cm}^{-1}$ ) con resolución espectral de 0,5 y 0,125  $\text{cm}^{-1}$ .

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el software *Gaussian 09* a nivel MP2 y DFT (B3LYP y B3LYP-D3), en ambos casos empleando el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p). La incorporación de la corrección DFT-D3 para interacciones dispersivas resulta apropiada para complejos débiles como los

estudiados en este Capítulo. Fueron simulados los espectros IR teóricos de los posibles homoagregados de bromoformo y los complejos intermoleculares entre el  $\text{CHBr}_3$  y las sustancias mencionadas anteriormente ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Finalmente, se interpretó la naturaleza de las interacciones en términos del formalismo NBO.



### 5.3 Resultados y discusión

El  $\text{CHBr}_3$  es una molécula que presenta simetría  $C_{3v}$ , con 9 grados de libertad vibracional activos en IR, de los cuales 3 son modos normales doblemente degenerados. En 1970 Bürger y colaboradores informaron el espectro en fase gaseosa de esta especie. Identificaron el modo vibracional C–H en  $3049,8 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1, A_1$ ), la deformación C–H en  $1148,6 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4, E$ ), el estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_5, E$ ) en  $668,8 \text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento simétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_2, A_1$ ) en  $542,6 \text{ cm}^{-1}$ . En la región del IR lejano, detectaron el estiramiento  $\text{CBr}_3$  “umbrella” ( $\nu_3, A_1$ ) en  $223,2 \text{ cm}^{-1}$  y la deformación C–Br ( $\nu_6, E$ ) en  $155 \text{ cm}^{-1}$ . Además, asignaron la banda centrada en  $694,6 \text{ cm}^{-1}$  a la combinación ( $\nu_2 + \nu_6$ ). De forma similar, los modos fundamentales  $\nu_1, \nu_4, \nu_5, \nu_2, \nu_3$  y  $\nu_6$  del  $\text{CDBr}_3$  se encontraron en  $2272,5; 851,5; 645,2; 524,1; 222$  y  $153 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, la combinación ( $\nu_3 + \nu_5$ ) se observó en  $869,1 \text{ cm}^{-1}$  [16].

Utilizando espectroscopia FTIR en fase gaseosa, se analizaron las muestras de  $\text{CHBr}_3$  purificado (Figura 5.1). Las bandas de absorción centradas en  $3048, 1148, 668$  y  $545 \text{ cm}^{-1}$  se asignaron a los modos fundamentales en el IR medio  $\nu_1, \nu_4, \nu_5$  y  $\nu_2$ , respectivamente. Además, la señal en  $2270 \text{ cm}^{-1}$  se asignó al sobretono  $2\nu_4$ . Estos resultados se encuentran en muy buen acuerdo con los reportes de literatura [17]. Se identificó el modo de combinación ( $\nu_2 + \nu_6$ ) en  $694 \text{ cm}^{-1}$ , que no ha sido informado previamente en fase gaseosa; sin embargo, este resultado se encuentra de acuerdo con lo observado en fase líquida y en condiciones de matrices criogénicas.

En el espectro IR del  $\text{CDBr}_3$  en fase gaseosa se identificó el estiramiento C–D en  $2272 \text{ cm}^{-1}$ . El modo vibracional correspondiente a la deformación C–D fue detectada en  $869 \text{ cm}^{-1}$  y la banda de combinación ( $\nu_3 + \nu_5$ ) en  $852 \text{ cm}^{-1}$ , en desacuerdo con Bürger, que había asignado esta señal al modo fundamental  $\nu_4$ . Finalmente, el sobretono  $2\nu_5$  se detectó en  $1267 \text{ cm}^{-1}$  y la combinación ( $\nu_2 + \nu_5$ ) en  $1167 \text{ cm}^{-1}$ , bandas que no habían sido anteriormente reportadas en fase gaseosa. Los números de ondas de las bandas de combinación y sobretonos fueron halladas a menores números de ondas respecto a la suma algebraica o multiplicación, respectivamente, de los correspondientes modos fundamentales, debido a los efectos de anarmonicidad. Es importante tener en cuenta que las muestras de  $\text{CDBr}_3$  se prepararon a partir de  $\text{CHBr}_3$ , con un 90% de deuteración; por lo tanto, se observan en los espectros IR la señal (con baja intensidad) del modo fundamental  $\nu_5$  correspondiente a la banda más intensa del  $\text{CHBr}_3$  (Figura 5.2).

El  $\text{CHBr}_3$  tiene su modo fundamental  $\nu_5$  y la combinación  $(\nu_2 + \nu_6)$  cercanos en energía, lo que da lugar a una resonancia de Fermi. En el caso del  $\text{CDBr}_3$ , el modo fundamental  $\nu_4$  se encuentra cercano en energía a la combinación  $(\nu_3 + \nu_5)$ , lo que podría originar el doblete en la región de  $860\text{ cm}^{-1}$  debido también al fenómeno de resonancia de Fermi. Los efectos de anarmonicidad del  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  han sido estudiados recientemente en fase líquida por Singh y colaboradores. Se encontró experimentalmente que la banda combinación  $(\nu_3 + \nu_5)$  en el bromoformo deuterado se encuentra 83 veces más intensificada respecto a esta misma banda de combinación para el  $\text{CHBr}_3$  [18]. En las Figuras 5.1 y 5.2 puede observarse las formas de bandas características de los espectros en fase gaseosa del bromoformo y del bromoformo deuterado.

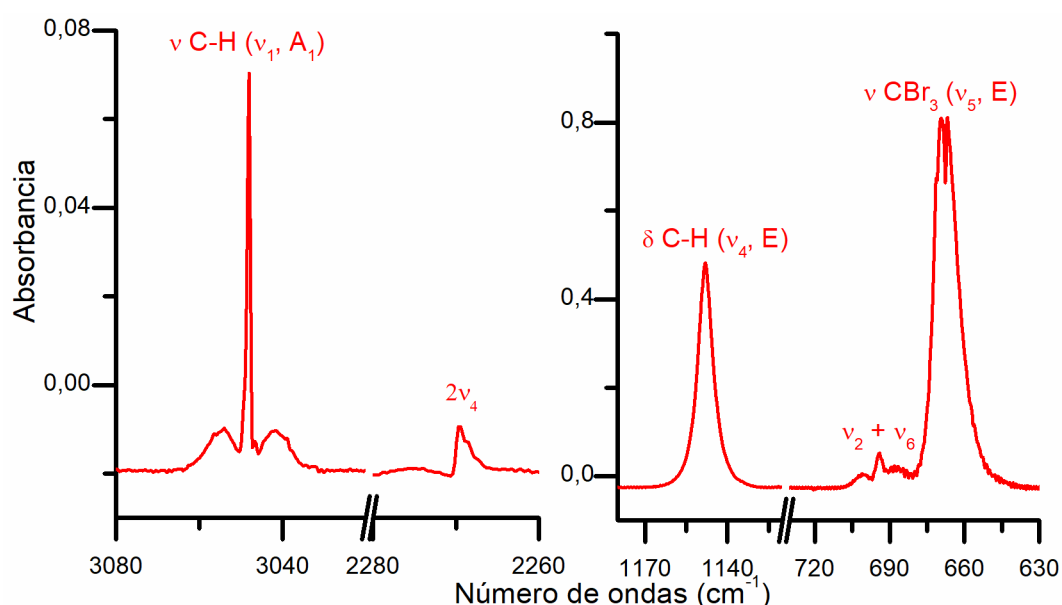


Figura 5.1. Espectro FTIR del  $\text{CHBr}_3$  en fase gaseosa (Presión: 2 mbar, Resolución  $0,5\text{ cm}^{-1}$ , 32 acumulaciones). Se muestra la región entre 3080–3020, 2280–2260, 1180–1120 y 730–630  $\text{cm}^{-1}$ .

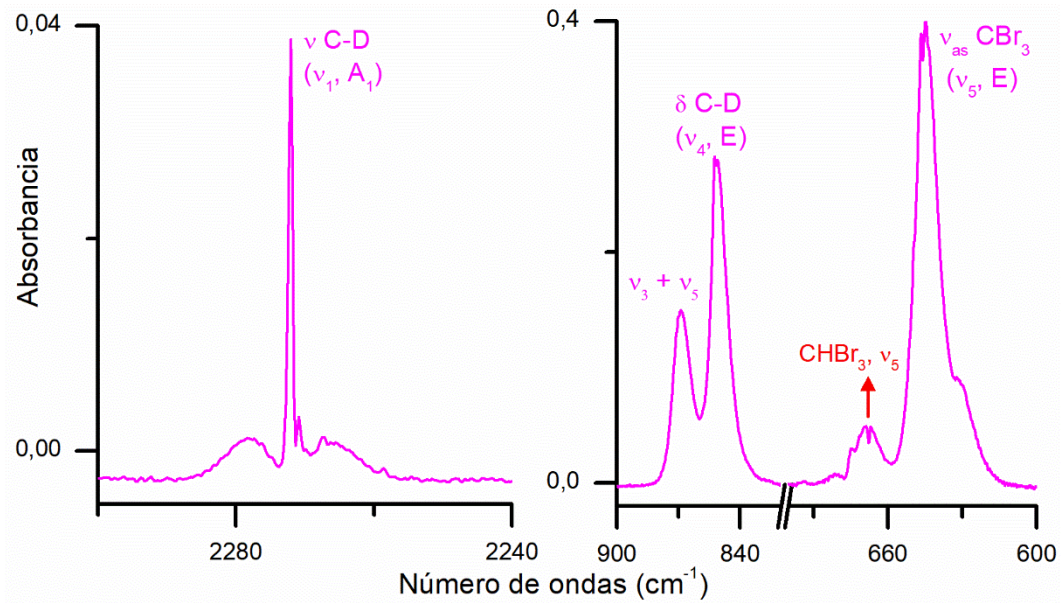


Figura 5.2. Espectro FTIR del  $\text{CDBr}_3$  en fase gaseosa, en la región de 2300–2240, 900–800 y 700–600  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro colectado a presión de vapor ( $\sim 2$  mbar), Resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

### 5.3.1 Aislamiento de $\text{CHBr}_3$ y $\text{CDBr}_3$ en matrices criogénicas de gases inertes

El primer estudio de  $\text{CHBr}_3$  aislado en matriz de Ar fue reportado por Carver y colaboradores, empleando una proporción de la mezcla  $\text{CHBr}_3$ :Ar de 1:200. El espectro IR en la región de  $1300\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  presentó absorciones en  $1153,5$  ( $\nu_4$ ),  $1147,0$ ;  $767,5$ ;  $667,0$  ( $\nu_5$ ),  $644,5$  y  $543,5$  ( $\nu_2$ )  $\text{cm}^{-1}$  [19]. No fueron discutidas las asignaciones de los espectros IR, sino que se correlacionaron con las realizadas para la fase líquida [20]. Adicionalmente fueron atribuidas las bandas centradas en  $752$  y  $695\text{ cm}^{-1}$  a impurezas. Posteriormente, se estudió la evolución del  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  en matriz de Ar, al mismo tiempo que la ventana de la matriz fue expuesta a las técnicas de radiólisis [21] y fotoionización [22]. Se informó una banda con muy baja intensidad en  $3069\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo normal  $\nu_1$  del  $\text{CHBr}_3$ .

Mikulet y colaboradores, estudiaron y asignaron las bandas de absorción del espectro IR de  $\text{CHBr}_3$  en matrices de Ar, utilizando proporciones 1:200, 1:350 y 1:1000. Se observaron bandas centradas en  $1154$ ,  $663$  y  $542\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la deformación C–H ( $\nu_4$ ), el estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_5$ ) y el estiramiento simétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_2$ ), respectivamente. Además, a diferencia de los autores anteriores, asignaron las bandas centradas en  $752$  y  $695\text{ cm}^{-1}$  a las combinaciones ( $\nu_2 + \nu_3$ ) y ( $\nu_2 + \nu_6$ ), respectivamente. Finalmente, las absorciones en  $726$ ,  $644$  y  $572\text{ cm}^{-1}$  se reportaron como correspondientes a espacios “asociadas”, ya que los autores notaron una dependencia de sus intensidades con la proporción de  $\text{CHBr}_3$ :Ar utilizada [18]. Estudios más recientes han descrito el espectro IR del  $\text{CHBr}_3$  aislado en matriz de Ar, asignando las bandas en  $3063$ ,  $1153$ ,  $667$  y  $542\text{ cm}^{-1}$  a los modos fundamentales  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  y  $\nu_2$ , respectivamente. Además, la banda en  $1331\text{ cm}^{-1}$  fue asignada al sobretono  $2\nu_5$  y la señal en  $695\text{ cm}^{-1}$  a la combinación ( $\nu_2 + \nu_6$ ).

En esta Tesis se estudió el  $\text{CHBr}_3$  aislado en matriz de Ar, a partir del depósito de mezclas gaseosas de  $\text{CHBr}_3$ :Ar en proporciones 1:400, 1:1000 y 1:5000, mediante la técnica de depósito por pulsos sobre una ventana de CsI enfriada a  $\sim 10\text{ K}$ . Los espectros IR permitieron detectar con buena resolución espectral la banda correspondiente al estiramiento del enlace C–H,  $\nu_1$ , en  $3063,6\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.3). Además, se identificaron los modos fundamentales correspondientes a la deformación del enlace C–H,  $\nu_4$ , en  $1153,1\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$ ,  $\nu_5$ , en  $666,3\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento simétrico  $\text{CBr}_3$ ,  $\nu_2$ , en  $542,7\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, se encontró la absorción correspondiente a la combinación ( $\nu_2 + \nu_6$ ) en  $695,3\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas centradas en  $1331,2$  y  $2277,6\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a los sobretonos  $2\nu_5$  y  $2\nu_4$ , respectivamente (Figura 5.4). Este último no ha sido

reportado en matrices hasta el momento. Se utilizó como herramienta para la asignación de las bandas de absorción la comparación con el espectro FTIR del  $\text{CHBr}_3$  en fase gaseosa.

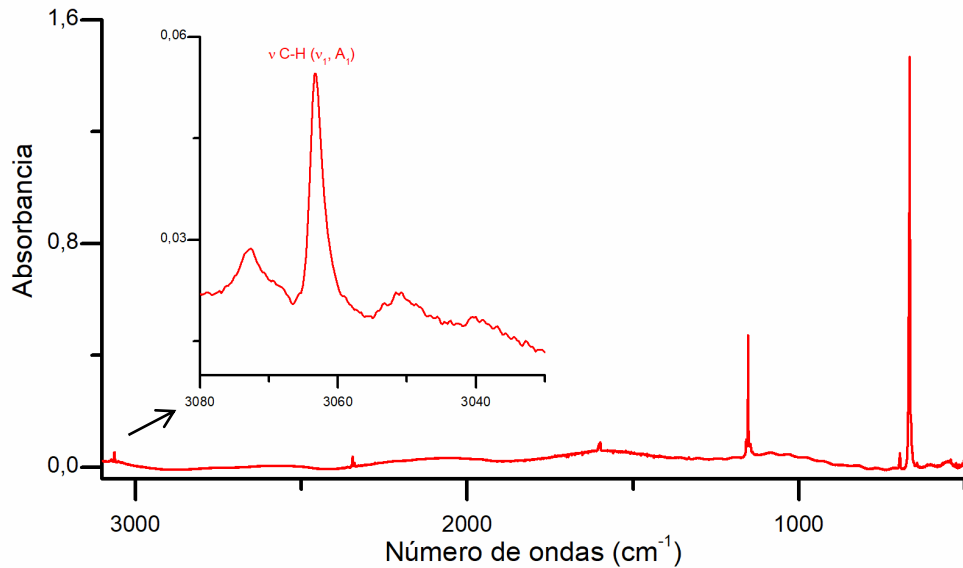


Figura 5.3. Espectro FTIR de una matriz formada por  $\text{CHBr}_3$  y Ar (1:1000) en la región entre 3070–3040 y 1200–500  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro colectado con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

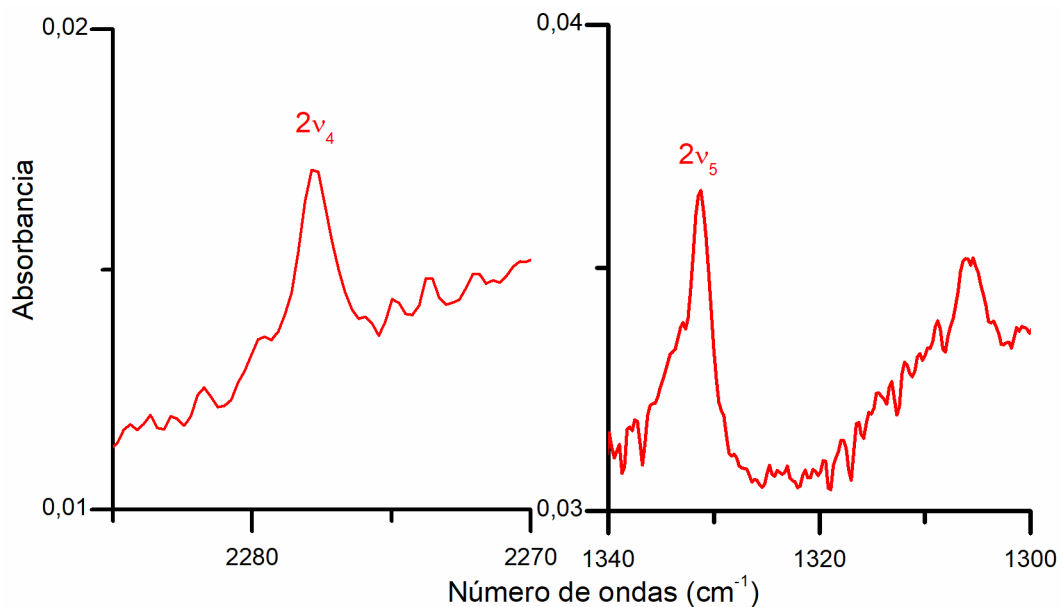


Figura 5.4. Espectro FTIR de una matriz formada por  $\text{CHBr}_3$  y Ar (1:1000) en la región entre 2285–2270  $\text{cm}^{-1}$  (izquierda) y 1340–1300  $\text{cm}^{-1}$  (derecha). Espectro colectado con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

La banda centrada en 644,3  $\text{cm}^{-1}$  fue observada en las matrices resultantes del depósito de la mezcla  $\text{CHBr}_3$ :Ar en proporciones de 1:400 y 1:1000. Esta banda,

previamente reportada aunque sin acuerdo en su asignación, mantuvo su relación de intensidades con el modo fundamental  $\nu_5$  después del *annealing*. Teniendo en cuenta que el estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_5$ ) tiene el coeficiente de absorptividad más alto en el espectro IR del bromoformo y considerando la abundancia del deuterio en la naturaleza (0,02% con respecto al hidrógeno), se asignó tentativamente al estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  del  $\text{CDBr}_3$ . En la Figura 5.5 se puede observar la región del estiramiento del modo  $\nu_5$  de los espectros IR del  $\text{CHBr}_3$  (rojo) y  $\text{CDBr}_3$  (fucsia) en matriz de Ar. Las absorciones centradas en  $767,5$ ;  $726$  y  $574 \text{ cm}^{-1}$ , que fueron reportadas en trabajos previos, no se observaron en nuestras experiencias, a pesar de que debido a su intensidad relativa en comparación con los modos fundamentales, se esperaba detectarlas en los experimentos realizados. Se concluye por lo tanto que estas absorciones no corresponden al  $\text{CHBr}_3$ , teniendo su origen seguramente en impurezas, ausentes en este trabajo.

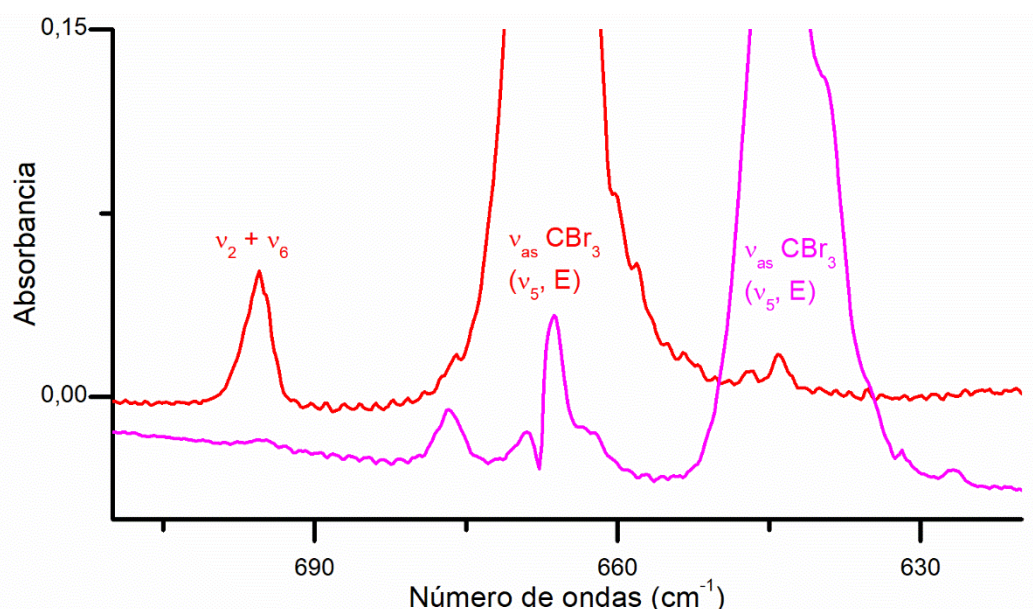


Figura 5.5. Espectro FTIR de las matrices formadas por  $\text{CHBr}_3$  y Ar (rojo), y  $\text{CDBr}_3$  y Ar (fucsia) en proporciones 1:1000 y 1:200, respectivamente. Se muestra la región entre  $710\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

El estudio de las modificaciones en los espectros debido a la sustitución isotópica es una herramienta fundamental para realizar una correcta interpretación de los espectros FTIR. En la Tabla 5.1 se presentan las asignaciones para el  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$ . El espectro IR del bromoformo deuterado ( $\text{CDBr}_3$ ) aislado en matrices criogénicas de gases inertes ha sido discutido brevemente en los trabajos encontrados en la literatura [19,21,22]. Lason y colaboradores asignaron las señales a  $2281$ ,  $869$ ,  $645$  y  $524 \text{ cm}^{-1}$  a los modos normales  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  y  $\nu_2$ ,

respectivamente. Adicionalmente, se propuso que el sobretono  $2\nu_5$  correspondía a la señal en  $1286\text{ cm}^{-1}$  y la combinación  $(\nu_2 + \nu_5)$  a la absorción observada a  $1166\text{ cm}^{-1}$ . Se informaron las absorciones a  $851$  y  $627\text{ cm}^{-1}$ , pero las mismas no fueron asignadas [13].

En este trabajo, se aisló el  $\text{CDBr}_3$  en matriz de Ar empleando proporciones 1:200 y 1:100 (Figura 5.6). Se asignaron las bandas de absorción IR del  $\text{CDBr}_3$  en matriz de Ar teniendo en cuenta los reportes en la bibliografía y el espectro IR en fase gaseosa. Se observó en  $2280,5\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento C–D ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ), la deformación C–D en  $868,6\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ , E), el estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  en  $644,2\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ , E) y en  $524,0\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento simétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_2$ ,  $A_1$ ). Las bandas centradas en  $1166,0$  y en  $851,6\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a las combinaciones  $(\nu_2 + \nu_5)$  y  $(\nu_3 + \nu_5)$ , respectivamente. Por último, se asignó la banda centrada en  $1286,6\text{ cm}^{-1}$  al sobretono  $2\nu_5$ .

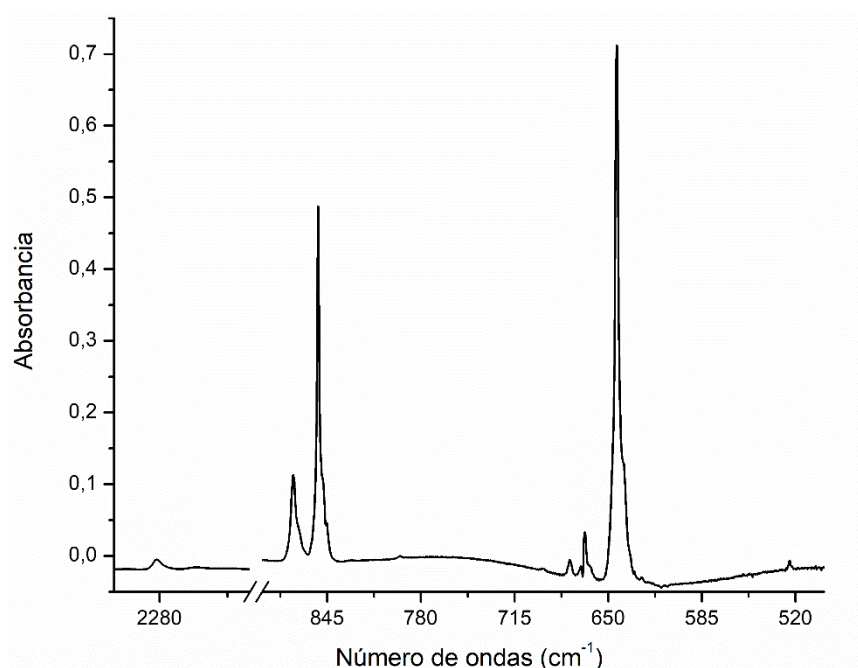


Figura 5.6. Espectro FTIR de una matriz formada por  $\text{CDBr}_3$ :Ar en proporciones 1:200, en la región de  $2290\text{--}2260$  y  $890\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Espectro colectado con una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

Tabla 5.1. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  en fase gaseosa y en matriz de Ar.

$\text{CHBr}_3$				$\text{CDBr}_3$				Asignación tentativa
Fase gaseosa		Matriz de Ar		Fase gaseosa		Matriz de Ar		
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [16]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [13]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [16]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [13]	Descripción
3048	3050	3073 0)	3063	2272	2272	2287 0)	2281	$\nu$ C–H ( $\nu_1, A_1$ )
2270		2277,6						$2 \nu_4, E$
		1331,2	1331			1286,6	1286	$2 \nu_5$
						1166,0	1166	$\nu_2 + \nu_5$
1148		1158 9) 1157 3)	1153	870) 852)	852) 870)	868,6	869	$\delta$ C–H ( $\nu_4, E$ )
						851,3	851	$\nu_3 + \nu_5$
694	695	695,3	695					$\nu_2 + \nu_6$
668	669	669 1) 662 0)	667	646	645	644,2	645	$\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_5, E$ )
545	542	542,7	542		524	524,0	524	$\nu_{\text{s}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_2, A_1$ )



Se detectaron pequeñas bandas satélites en todas las experiencias realizadas. Estas bandas se encontraron cercanas a los modos fundamentales. En primer lugar, se descartó que estuvieran presentes en el fondo o *background* de las ventanas de CsI antes del depósito. Luego, se decidió estudiar el comportamiento de estas bandas en función de la proporción de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$ , el efecto de la sustitución isotópica ( $\text{CDBr}_3:\text{Ar}$ ), y finalmente con la técnica de recocido o *annealing*. Las nuevas bandas de absorción se agruparon según su comportamiento. El primer grupo, incrementó su intensidad tanto con la proporción de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  utilizada como con el *annealing*. Mientras que el segundo grupo de bandas no modificó su intensidad relativa con la proporción de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  o  $\text{CDBr}_3:\text{Ar}$ , y tampoco después del *annealing*. La hipótesis planteada en este punto consistió en que estas bandas podrían corresponder a **agregados moleculares** (los cuales serán analizados en la próxima sección) o **sitios de matriz**, respectivamente.

Los **sitios de matriz**, reportados en numerosos trabajos, se deben a diferentes entornos en los que puede estar alojada la sustancia de interés [23]. La débil interacción que podría ocurrir entre la especie de estudio con el gas de matriz genera perturbaciones en su espectro IR. Por este motivo, una buena estrategia para identificar señales originadas en diferentes sitios de matriz es realizar el aislamiento de la misma sustancia de interés en diferentes gases de matriz, para una correcta asignación de las bandas. En esta Tesis, se estudió el  $\text{CHBr}_3$  aislado en matriz de  $\text{N}_2$ , además de en Ar, a partir del depósito de una mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{N}_2$  en proporción 1:1000 sobre una ventana de CsI enfriada a 10 K.

Las absorciones del  $\text{CHBr}_3$  en matriz de Ar centradas en 3073,0; 1158,9; 1157,3; 669,1 y 662,0  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a sitios de matriz. La banda centrada en 3073,0  $\text{cm}^{-1}$  presentó la misma relación de intensidades respecto a la banda correspondiente al estiramiento  $\nu_1(\text{C-H})$ , en las diferentes experiencias, antes y después del *annealing*. De forma similar las bandas centradas en 1159,0; 1157,3  $\text{cm}^{-1}$  mantuvieron su relación de intensidades respecto a la deformación  $\nu_4(\text{C-H})$ , y la banda de 669,1  $\text{cm}^{-1}$  respecto al estiramiento  $\nu_5(\text{CBr}_3)$ . En la Tabla 5.2 se presentan los números de ondas del espectro IR del  $\text{CHBr}_3$  aislado en matriz de  $\text{N}_2$  y de Ar. A pesar de que algunas bandas se encontraron cercanas en número de ondas, las relaciones de intensidad fueron totalmente diferentes en matrices de  $\text{N}_2$  y Ar empleando las mismas proporciones. En matrices de  $\text{N}_2$  el modo  $\nu_1$  presenta una única absorción en 3075,8  $\text{cm}^{-1}$ . Este hecho confirma la asignación de la banda en 3073,0  $\text{cm}^{-1}$  en matrices de Ar como un sitio de matriz, diferente al correspondiente a la absorción de 3063,6  $\text{cm}^{-1}$ . Análogamente, el modo  $\nu_4(\delta \text{C-H})$  en matriz de  $\text{N}_2$  fue asignado en 1159,3  $\text{cm}^{-1}$  y presentó dos sitios de matriz en 1157,4 y 1154,8  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, el modo vibracional  $\nu_5$  se asignó en 668,9  $\text{cm}^{-1}$ , y dos sitios de matriz diferentes se detectaron en 666,6 y 662,4  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 5.2. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales de  $\text{CHBr}_3$  aislado en matrices formadas a partir de las mezclas  $\text{CHBr}_3:\text{N}_2$  y  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  (1:1000).

Matriz de $\text{N}_2$	Matriz de Ar	Asignación tentativa
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
3075,8	3073 0	$\nu$ C–H ( $\nu_1$ , $A_1$ )
2283,1	2277,6	$2\nu_4$
1333,7	1331,2	$2\nu_5$
1157 4 1154 8	1158 9 1157 3	$\delta$ C–H ( $\nu_4$ , E)
698,1	695,3	$\nu_2 + \nu_6$
666 6 662 4	669 1 662 0	$\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_5$ , E)
644,7	644,3	$\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_5$ , E) <sup>a</sup>
544,7	542,7	$\nu_{\text{s}} \text{CBr}_3$ , ( $\nu_2$ , $A_1$ )

<sup>a</sup>  $\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$  en  $\text{CDBr}_3$

Los espectros IR obtenidos en la región del IR medio ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) muestran que en matriz de Ar los modos fundamentales, las bandas de combinación y los sobretonos se encuentran hacia números de ondas más altos respecto a la fase vapor. Este hecho es más pronunciado cuando se cambia el gas de matriz y se utiliza  $\text{N}_2$ . Los resultados son consistentes con trabajos de diferentes haloformas,  $\text{CH}(\text{D})\text{Cl}_3$  [12,24] y  $\text{CHF}_3$  [25]. Recientemente, se observó el mismo efecto para el  $\text{CH}_2\text{F}_2$  [26].

### 5.3.1.1 Cálculos teóricos $CH(D)Br_3$

Los cálculos teóricos se realizaron a nivel DFT con el software *Gaussian 09*, empleando las aproximaciones B3LYP/6-311G++(d,p) y B3LYP-D3/6-311G++(d,p). En primer lugar, se optimizaron las geometrías de menor energía correspondientes al monómero  $CHBr_3$  (Figura 5.7) y a su isotópologo deuterado  $CDBr_3$ . Luego, se simularon los espectros IR teóricos, como puede verse en la Tabla 5.3 y 5.4, respectivamente. Adicionalmente, en el caso del  $CDBr_3$  se calcularon los espectros vibracionales aplicando las correcciones por anarmonicidad, como herramienta para la asignación tentativa de sobretonos (Tabla 5.5) y combinaciones (Tabla 5.6) que presentaron discrepancias en la literatura.

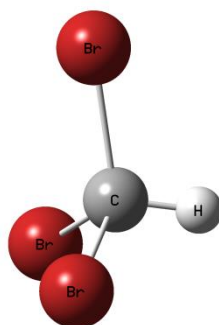


Figura 5.7. Estructura optimizada del  $CHBr_3$  con el método B3LYP/6-311G++(d,p).

Tabla 5.3. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el  $\text{CHBr}_3$  calculados con las aproximaciones B3LYP/6-311G++(d,p) y B3LYP-D3/6-311G++(d,p), las intensidades IR absolutas se presentan en Km/mol.

B3LYP/6-311++G(d,p)		B3LYP-D3/6-311++G(d,p)		Asignación propuesta
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR (km/mol)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR (km/mol)	Modo vibracional
3198,8	4,6	3183,0	4,6	$\nu(\text{C-H})$
1169,7	43,0	1165,9	44,4	$\delta(\text{C-H})$
623,5	128,4	614,0	127,8	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
528,6	< 1	524,1	< 1	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
220,0	< 1	217,0	< 1	“Umbrella” $\text{CBr}_3$
150,6	< 1	148,7	< 1	$\delta(\text{C-Br})$

Tabla 5.4. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) del  $\text{CDBr}_3$  calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) y B3LYP-D3/6-311G++(d,p). Las intensidades IR absolutas se presentan entre paréntesis en km/mol. Se incluyen los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) con corrección por anarmónicidad.

B3LYP/6-311++G(d,p)		B3LYP-D3/6-311++G(d,p)		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) armónico	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) anarmónico	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
2354,4 (2,1)	2275,1	2343,4 (2,1)		$\nu(\text{C-D})$
859,5 (62,0)	846,8	856,6 (62,6)		$\delta(\text{C-D})$
604,6 (100,3)	595,8	597,3(101,1)		$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
510,3 (< 1)	507,3	505,8(0,4)		$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
218,6 (< 1)	217,2	216,5(< 1)		“Umbrella” $\text{CBr}_3$
150,3 (< 1)	149,2	148,6(< 1)		$\delta(\text{C-Br})$

Tabla 5.5. Números de onda teóricos ( $\text{cm}^{-1}$ ) del  $\text{CDBr}_3$  correspondientes a los sobretonos, calculados con el método B3LYP/6-311++G(d,p), aplicando la corrección de anarmonicidad.

Sobretono	B3LYP/6-311++G(d,p)	
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) armónico	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) anarmónico
2 $\nu_1$	4708,7	4476,5
2 $\nu_2$	1718,9	1678,4
2 $\nu_3$	1209,1	1186,9
2 $\nu_4$	1020,5	1012,5
2 $\nu_5$	437,1	434,0
2 $\nu_6$	300,5	298,4

Tabla 5.6. Números de onda teóricos ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspondientes a las combinaciones del  $\text{CDBr}_3$ , calculados con el método B3LYP/6-311++G(d,p), aplicando la corrección de anarmonicidad.

Combinación $\nu_x + \nu_y$		B3LYP/6-311++G(d,p)	
		$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) armónica	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) anarmónica
$\nu_4$	$\nu_1$	3213,8	3116,3
$\nu_5$	$\nu_1$	2958,9	2870,9
$\nu_5$	$\nu_4$	1464,0	1440,1
$\nu_2$	$\nu_1$	2864,6	2781,4
$\nu_2$	$\nu_4$	1369,7	1354,2
$\nu_2$	$\nu_5$	1114,8	1101,4
$\nu_3$	$\nu_1$	2572,9	2492,4
$\nu_3$	$\nu_4$	1078,0	1065,1
$\nu_3$	$\nu_5$	823,1	810,7
$\nu_3$	$\nu_2$	728,8	724,9
$\nu_6$	$\nu_1$	2504,6	2424,4

Combinación $\nu_x + \nu_y$		B3LYP/6-311++G(d,p)	
		$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) armónica	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) anarmónica
$\nu_6$	$\nu_4$	1009,7	996,1
$\nu_6$	$\nu_5$	754,8	743,5
$\nu_6$	$\nu_2$	660,5	656,6
$\nu_6$	$\nu_3$	368,8	366,1

### 5.3.2 Homoagregados de bromoformo

Es posible que en un mismo sitio de matriz queden atrapadas más de una molécula de  $\text{CHBr}_3$  o  $\text{CDBr}_3$ , dando lugar a dímeros o trímeros; este efecto será más marcado a medida que se incrementen las proporciones de estas moléculas respecto al gas de matriz. En la sección anterior se mencionó la aparición de un grupo de bandas satélites en los espectros de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  aislados en condiciones de matrices criogénicas. Para una correcta asignación, se estudió el comportamiento de estas bandas respecto a la concentración de bromoformo y también mediante la técnica de *annealing* (Figura 5.8). Se utilizaron proporciones 1:400, 1:1000 y 1:5000 de la mezcla de  $\text{CHBr}_3$ :Ar. Las nuevas absorciones se encontraron en 3051,4; 3040,5; 1150,7; 1146,7; 660,1 y 658,1  $\text{cm}^{-1}$ . Todas estas bandas presentaron un incremento en su intensidad al aumentar la proporción del haloformo. Este comportamiento fue el mismo luego de realizar la técnica de *annealing* en cada una de las experiencias, lo que indica que podrían corresponder a la misma especie.

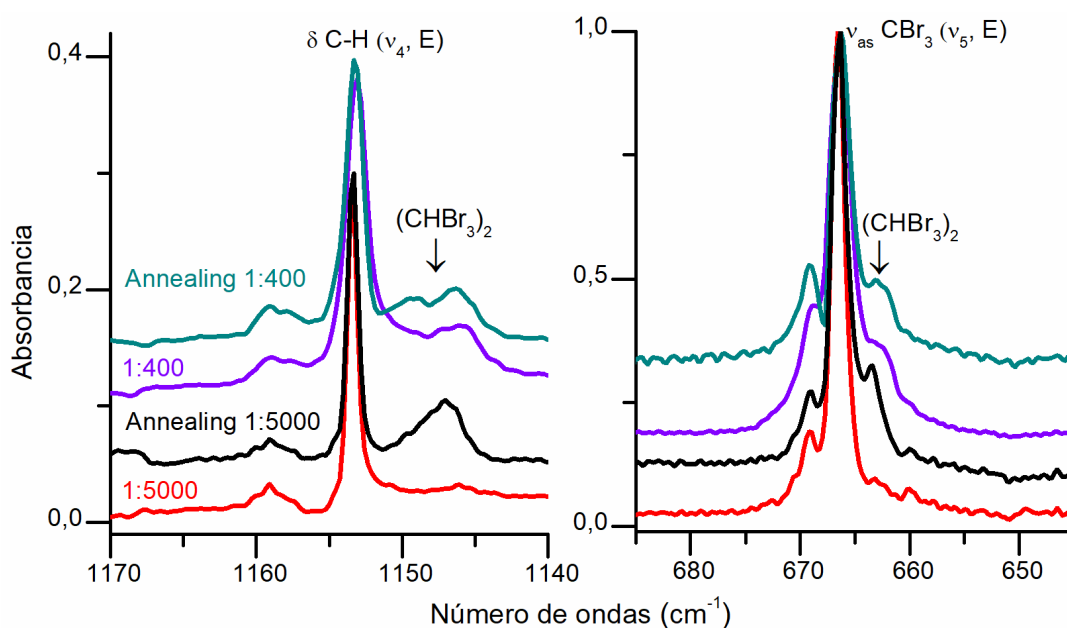


Figura 5.8. Espectros FTIR de  $\text{CHBr}_3$  en matrices de Ar en proporciones 1:5000 y 1:400 antes (rojo y violeta) y después del *annealing* (negro y verde, respectivamente) normalizados respecto a las absorciones más intensas. Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones. Se muestra la región entre 1170–1140 y 685–635  $\text{cm}^{-1}$ .

El  $\text{CDBr}_3$  aislado en matrices de Ar, en proporciones 1:100 y 1:200, presentó absorciones adicionales con respecto a las asignadas al monómero y descritas anteriormente (Sección 5.3.1), centradas en 2272,0; 2263,5; 845,1; 647,2; 639,0; 631,9 y 626,7  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas mostraron un incremento en su intensidad al

incrementar la proporción de  $\text{CDBr}_3$ :Ar desde 1:200 a 1:100 (Figura 5.9 y 5.10). Sin embargo, luego del *annealing* se observaron dos grupos de bandas con comportamiento diferente. Las absorciones a 2272,0; 871,4; 856,4; 647,1 y 637,0 disminuyen su intensidad. Por otro lado, las bandas a 2263,5; 864,3; 847,8 y 639,4  $\text{cm}^{-1}$  aumentan su intensidad de absorción luego del *annealing*. En la Figura 5.11 se muestra la región de la deformación C–D ( $\nu_4$ ), la de combinación ( $\nu_4 + \nu_5$ ) y la del estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_5$ ) normalizadas respecto a la señal más intensa, para una mejor visualización del cambio en la relación de intensidades.

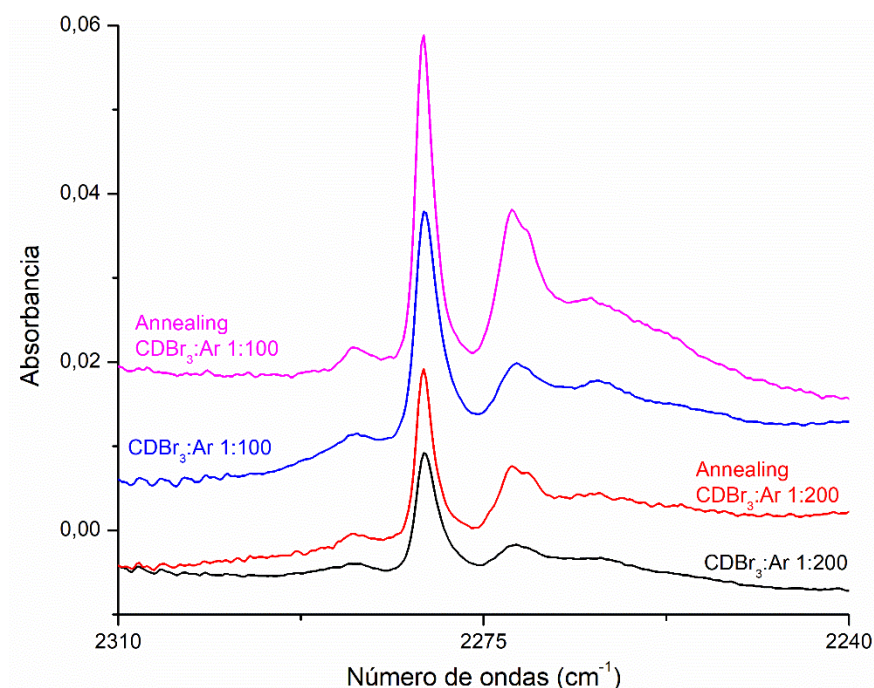


Figura 5.9. Espectros FTIR de  $\text{CDBr}_3$  en matriz de Ar en proporción 1:100 (azul), 1:200 (negro) antes y después del *annealing* (rosa y rojo, respectivamente). Se muestra la región del estiramiento C–D ( $\nu_1$ ) entre 2310–2240  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.



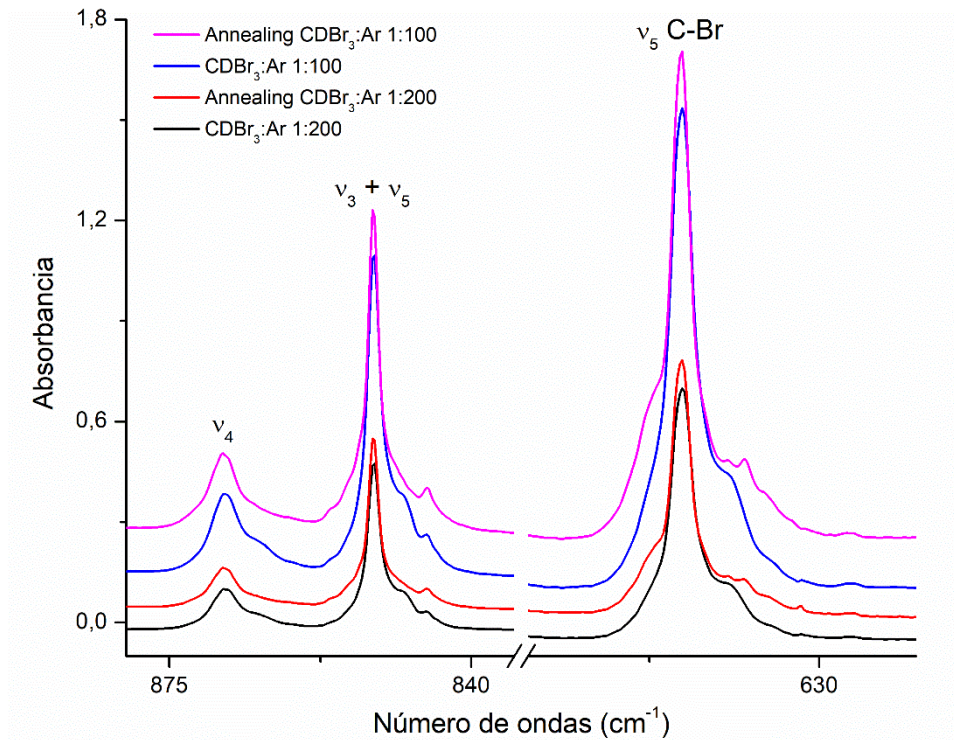


Figura 5.10. Espectros FTIR de CDBr<sub>3</sub> en matriz de Ar en proporción 1:100 (azul), 1:200 (negro) antes y después del *annealing* (rosa y rojo respectivamente). Se muestra la región entre 880–835 y 660–620 cm<sup>-1</sup>. Espectros colectados con una resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 64 acumulaciones.

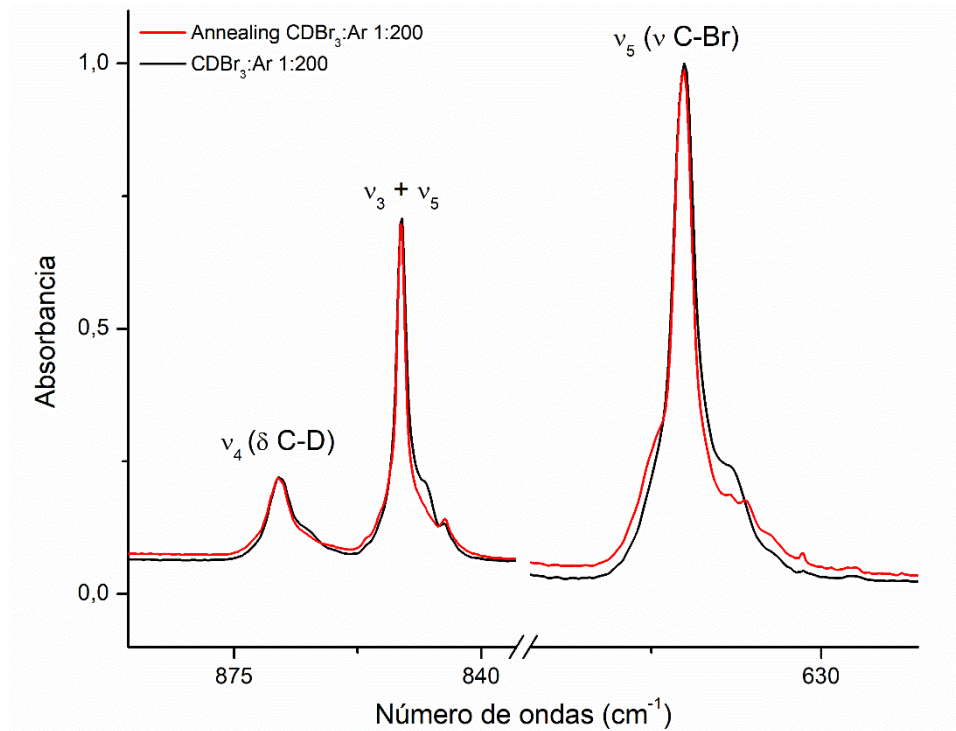


Figura 5.11. Espectros FTIR de CDBr<sub>3</sub> en matriz de Ar en proporción 1:200 antes (negro) y después del *annealing* (rojo). Los espectros fueron normalizados respecto a las absorciones más intensas. Se muestra la región entre 880-835 y 660-620 cm<sup>-1</sup>. Espectros colectados con una resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 64 acumulaciones.

### 5.3.2.1 Fotoquímica de matrices de $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$

Las matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  fueron sometidas a radiación UV-visible, empleando  $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$  y  $800 \text{ W}$  de potencia, durante diferentes períodos de tiempo (desde 30 segundos hasta 175 minutos). No se detectaron productos fotoquímicos en estas condiciones. Sin embargo, los espectros FTIR tomados luego de cada período de irradiación permitieron agrupar el comportamiento de las bandas en dos grupos diferentes. Por un lado, se encontraron las bandas asignadas a los monómeros de  $\text{CHBr}_3$  que disminuyeron levemente durante la irradiación, manteniendo la relación de intensidades entre sí. Mientras que el otro grupo de bandas incrementó su intensidad de absorción, tanto en valor absoluto como en relación a las bandas mencionadas anteriormente. Este grupo de bandas corresponde a las asignadas a los agregados de  $\text{CHBr}_3$  y a los sitios de matriz menos favorables termodinámicamente. La Figura 5.12 muestra las absorciones IR (en escala real) de la región de deformación C–H ( $\nu_4$ ) y en la del estiramiento antisimétrico  $\text{CBr}_3$  ( $\nu_5$ ), luego de diferentes períodos de irradiación. Esta metodología, sumada al estudio del comportamiento en función de la proporción de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  empleada, y mediante la técnica de *annealing*, aportaron evidencia fundamental para la asignación de las bandas correspondientes a los dímeros de  $\text{CHBr}_3$ .

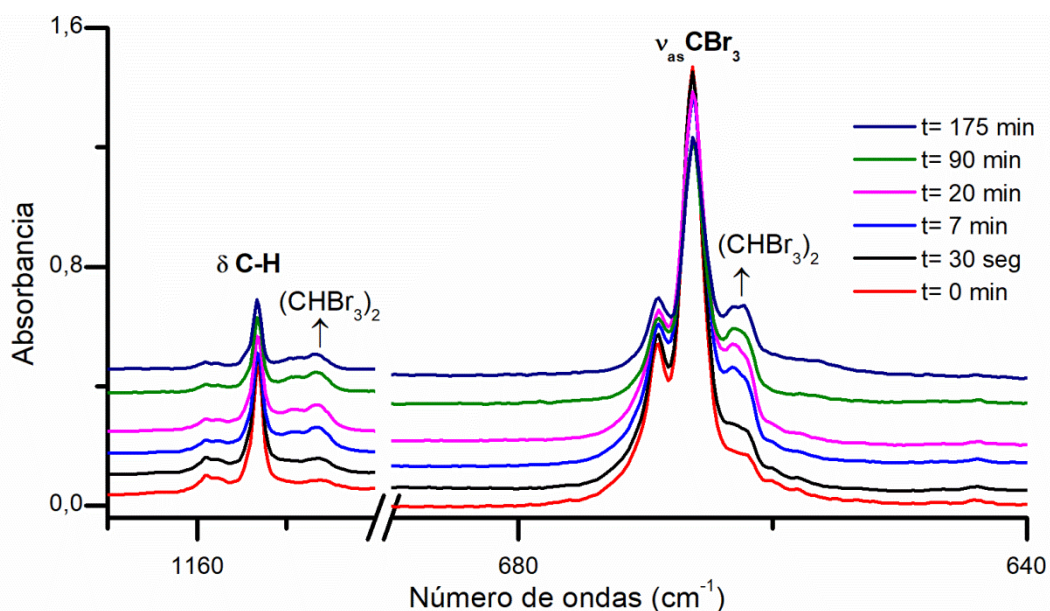


Figura 5.12. Espectros FTIR de  $\text{CHBr}_3$  en matriz de Ar (1:1000) (rojo) y luego de diferentes tiempos de irradiación UV-visible: 30 segundos (negro), 7 (azul), 20 (rosa), 90 (verde) y 175 (azul oscuro) minutos. Se muestra la región entre  $1170\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$  y  $690\text{--}640 \text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

### 5.3.2.2 Cálculos teóricos

El modelado computacional de los posibles agregados de  $\text{CHBr}_3$  fue realizado empleando el programa *Gaussian 09* y la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p). En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica de homoagregados de haloformos. Oram y colaboradores llevaron a cabo un estudio teórico exhaustivo de dímeros de  $\text{CHCl}_3$ , mediante cálculos MP2 y DFT (funcionales: B3LYP, Cam-B3LYP, B97D, B97D3, M06-2X y  $\omega$ B97X-D), con diversos conjuntos de funciones base (6-311++g(d,p), 6-311++g(3df, 3pd), aug-cc-pVTZ and aug-cc-pV(T + d)Z). Las estructuras que convergieron sin frecuencias imaginarias fueron solo cuatro. Entre ellas, se encontró un mínimo global de energía que coincide con estudios previos de  $(\text{CHCl}_3)_2$  [27,28] y  $(\text{CHF}_3)_2$  [29]. La Figura 5.13 presenta la estructura del dímero  $(\text{CHCl}_3)_2$  de menor energía, con una geometría de tipo “encastre”.

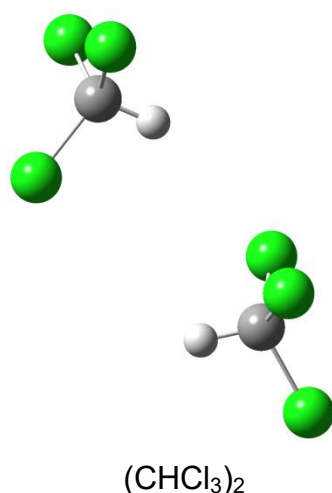


Figura 5.13. Representación esquemática de la estructura de menor energía encontrada para el dímero  $(\text{CHCl}_3)_2$  en las referencias [27,28].

Por analogía con los dímeros  $(\text{CHCl}_3)_2$ , y  $(\text{CHF}_3)_2$ , se estudiaron geometrías similares a las encontradas en esos casos como posibles estructuras de los dímeros  $(\text{CHBr}_3)_2$ . Se encontraron dos mínimos de energía para los complejos  $(\text{CHBr}_3)_2$ . La estructura de menor energía posee una geometría de tipo encastre, estructura **D1**, como se puede ver en la Figura 5.14. El segundo mínimo de energía corresponde a la estructura **D2** (Figura 5.15). Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos de dímeros de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHF}_3$ . Posteriormente, a partir de las estructuras optimizadas se simulaban los espectros IR teóricos de los dímeros de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  con estructura **D1** y **D2**. Para mayor claridad, se

presentan los resultados de los dímeros  $(\text{CHBr}_3)_2$  y  $(\text{CDBr}_3)_2$  en las Tablas 5.7 y 5.8, respectivamente.

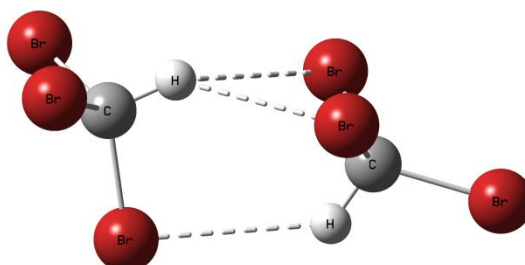


Figura 5.14. Estructura **D1** del dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$  optimizada con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

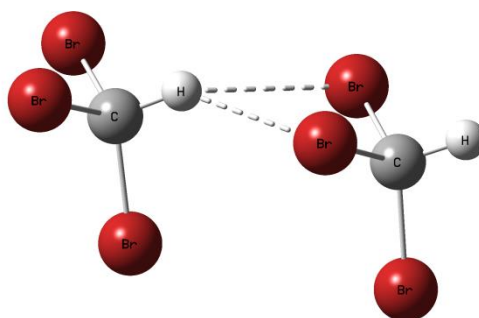


Figura 5.15. Estructura **D2** del dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$  optimizada con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica sin encontrar resultados sobre trímeros de haloformos. Como puntapié inicial se propusieron estructuras para los posibles trímeros  $(\text{CHBr}_3)_3$  en base a las reportadas para halometanos del tipo  $\text{CH}_3\text{X}$  (con  $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ), teniendo en cuenta las posibles interacciones orbitales que podrían ocurrir [30]. De esta manera, se encontraron dos estructuras diferentes como mínimos de energía, denominadas **T1** y **T2**, Figura 5.16 y 5.17, respectivamente. Luego, a partir de las estructuras optimizadas se simuló los espectros IR teóricos de los trímeros de con estructura **T1** y **T2**. Nuevamente, para mayor claridad, se muestran los resultados de  $(\text{CHBr}_3)_3$  en la Tabla 5.9 y  $(\text{CDBr}_3)_3$  en la Tabla 5.10.

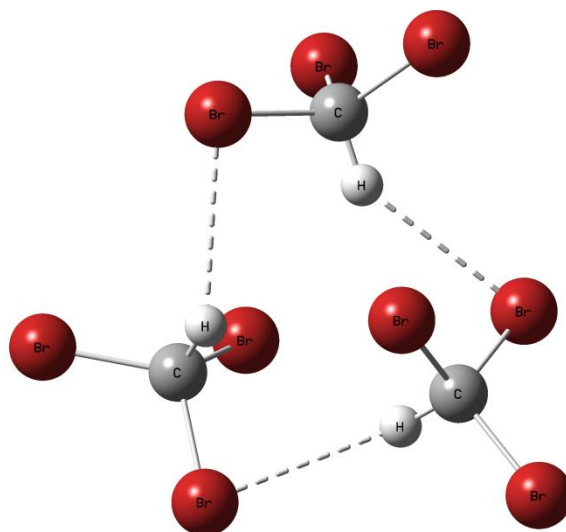


Figura 5.16. Estructura del trímero **T1** de menor energía, optimizada con el método B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

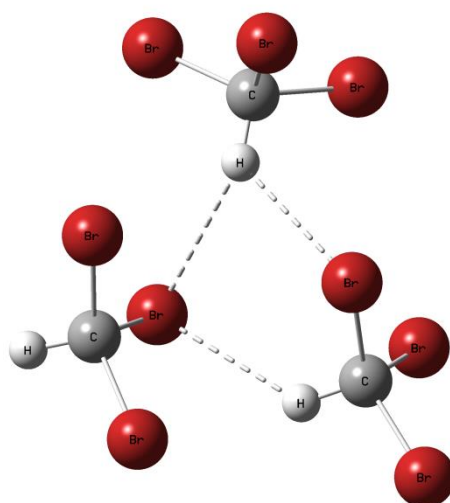


Figura 5.17. Estructura del trímero **T2**, optimizada con el método B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Tabla 5.7. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los dímeros  $(\text{CHBr}_3)_2$  **D1** y **D2** calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis las intensidades absolutas en Km/mol).

$\text{CHBr}_3$	$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D1</b>		$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D2</b>		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3183,0 (4,6)	3190,8 (29,3)	7,8	3193,3 (26,9)	10,3	$\nu$ (C–H)
	3179,5 (13,5)	–3,6	3183,4 (6,0)	0,4	
1165,2 (44,4)	1185,1 (39,8)	19,7	1183,3 (43,9)	17,4	$\delta$ (C–H)
	1175,0 (14,7)	9,2	1172,5 (7,3)	6,6	
	1173,2 (18,1)	7,3	1165,6 (28,7)	–0,3	
	1161,2 (62,6)	–4,7	1159,3 (59,2)	–6,6	
614,0 (127,8)	624,8 (169,7)	13,1	620,0 (225,7)	3,7	$\nu_{\text{as}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	622,7 (91,8)	6,4	618,9 (185,7)	7,5	
	609,3 (176,1)	–2,4	616,5 (1,2)	0,2	
	603,9 (27,9)	–12,4	602,6 (19,1)	–9,1	
524,1 (<1)	530,9 (2,3)	6,8	529,0 (1,9)	4,9	$\nu_{\text{s}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	524,2 (<1)	0,1	522,9 (1,9)	–1,2	
217,0 (<1)	217,7 (<1)	0,7	218,6 (<1)	1,6	“Umbrella” CBr <sub>3</sub>
	216,7 (<1)	–0,3	216,8 (<1)	–0,2	
148,7 (<1)	152,34 (<1)	3,5	150,5 (<1)		$\delta$ (C–Br)
	149,46 (<1)	0,6	149,9 (<1)		
	148,62 (<1)	–0,2	148,4 (<1)		
	147,83 (<1)	–1,0	148,4 (<1)		
	53,14 (<1)		47,7 (<1)		
	44,37 (<1)		45,7 (<1)		
	36,99 (<1)		29,0 (<1)		

CHBr <sub>3</sub>		(CHBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D1</b>		(CHBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D2</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	23,6 (<1)		24,9 (<1)			
	16,91 (<1)		14,3 (<1)			
	3,4 (<1)		3,5 (<1)			



Tabla 5.8. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los dímeros  $(\text{CDBr}_3)_2$  **D1** y **D2** calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis las intensidades absolutas en Km/mol).

CDBr <sub>3</sub>	(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D1</b>		(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D2</b>		Modo vibracional
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2343,4 (2,1)	2348,0 (13,2)	4,6	2349,7 (12,6)	6,3	$\nu$ (C–D)
	2340,6 (6,7)	–2,8	2343,8 (2,6)	0,4	
856,6 (62,6)	868,7 (76,1)	12,1	868,0 (73,0)	11,4	$\delta$ (C–D)
	862,2 (11,2)	5,6	860,3 (6,3)	3,7	
	860,8 (18,5)	4,2	856,3 (30,9)	–0,3	
	853,0 (92,6)	–3,6	850,9 (88,8)	–5,7	
597,3 (101,1)	606,0 (131,9)	8,7	601,0 (161,5)	3,7	$\nu_{\text{as}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	604,5 (58,5)	7,2	600,7 (149,7)	3,4	
	591,7 (167,3)	–5,6	598,6 (17,3)	1,3	
	586,0 (19,0)	–11,3	584,8 (16,8)	–12,5	
505,8 (<1)	512,4 (2,2)	6,6	510,6 (1,8)	4,8	$\nu_{\text{s}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	505,9 (<1)	0,1	504,7 (1,8)	–1,1	
216,5	217,2 (<1)	0,7	218,1 (<1)	1,6	“Umbrella” CBr <sub>3</sub>
	216,2 (<1)	–0,3	216,3 (<1)	–0,2	
148,4	152,1 (<1)	3,7	150,2 (<1)	1,8	$\delta$ (C–Br)
	149,2 (<1)	0,8	149,6 (<1)	1,2	
	148,4 (<1)	0	148,2 (<1)	–0,2	
	147,6 (<1)	–0,8	148,1 (<1)	–0,3	

CDBr <sub>3</sub>	(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D1</b>		(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>D2</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	53,0 (<1)		47,6 (<1)		
	44,2 (<1)		45,6 (<1)		
	36,9 (<1)		28,9 (<1)		
	23,5 (<1)		24,9 (<1)		
	16,9 (<1)		14,2 (<1)		
	3,4 (<1)		3,5 (<1)		

Tabla 5.9. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los trímeros  $(\text{CHBr}_3)_3$  **T1** y **T2** calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis las intensidades absolutas en Km/mol).

$\text{CHBr}_3$	$(\text{CHBr}_3)_3$ <b>T1</b>		$(\text{CHBr}_3)_3$ <b>T2</b>		Modo vibracional
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3189,8 (27,2)	6,3	3191,3 (21,5)	8,3	
3183,0 (4,6)	3180,4 (23,1)	-3,2	3187,4 (26,9)	4,4	$\nu$ (C-H)
	3178,2 (19,4)	-5,3	3183,0 (6,8)	0,0	
	1190,3 (36,0)	25,1	1188,2 (30,6)	23,0	
	1187,1 (10,7)	21,9	1183,1 (43,4)	17,9	
1165,2 (44,4)	1178,2 (11,9)	13,0	1178,2 (20,9)	13,0	$\delta$ (C-H)
	1174,0 (19,2)	8,8	1173,6 (8,6)	8,4	
	1172,7 (36,4)	7,5	1162,8 (29,0)	-2,4	
	1164,7 (65,3)	-0,5	1159,9 (55,1)	-5,3	
	627,4 (135,0)	13,4	625,4 (200,2)	11,4	
	625,1 (89,9)	11,1	621,4 (216,0)	7,4	
614,0 (127,8)	624,5 (170,3)	10,5	618,4 (104,1)	4,4	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
	614,6 (182,9)	0,6	613,1 (32,8)	-0,9	
	607,7 (32,2)	-6,3	608,5 (30,4)	-5,5	
	599,3 (38,6)	-14,7	602,0 (24,4)	-12,0	
	533,5 (2,7)	9,2	532,9 (4,0)	8,8	
524,1 (<1)	529,4 (2,0)	5,2	529,7 (<1)	5,6	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
	525,2 (<1)	0,9	523,4 (2,2)	-0,7	
	218,4 (<1)	1,4	219,1 (<1)	2,1	
217,0 (<1)	218,2 (<1)	1,1	218,6 (<1)	1,6	“Umbrella” $\text{CBr}_3$
	217,1 (<1)	0,1	217,7 (<1)	0,7	
	153,7 (<1)	5,0	152,2 (<1)	3,5	
148,7 (<1)	152,3 (<1)	3,6	150,3 (<1)	1,6	$\delta(\text{C-Br})$
	150,4 (<1)	1,6	150,0 (<1)	1,3	
	149,8 (<1)	1,1	149,6 (<1)	0,9	

CHBr <sub>3</sub>	(CHBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> T1		(CHBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> T2		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	149,3 (<1)	0,6	149,2	0,5	
	148,7 (<1)	0,0			
	63,3 (<1)		54,7		
	54,1 (<1)		49,3		
	51,1		47,5		
	46,4		43,8		
	42,2		42,5		
	39,4		35,0		
	31,3		33,6		
	27,2		30,3		
	26,4		25,1		
	24,7		22,5		
	19,2		16,4		
	15,4		7,7		

Tabla 5.10. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los trímeros  $(\text{CDBr}_3)_3$  **T1** y **T2** calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos  $\Delta v = v_{\text{agregado}} - v_{\text{monómero}}$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

CDBr <sub>3</sub>	(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>T1</b>		(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>T2</b>		Modo vibracional
	$\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	
2343,4 (2,1)	2346,8 (12,5)	3,4	2348,4 (10,1)	5,0	$\nu$ (C–D)
	2340,8 (9,0)	–2,6	2344,9 (12,6)	1,5	
	2339,2 (10,9)	–4,2	2343,6 (2,8)	0,2	
856,6 (62,6)	873,6 (69,6)	17,0	870,1 (36,7)	13,5	$\delta$ (C–D)
	868,1 (20,9)	11,5	867,5 (69,0)	10,9	
	865,5 (14,1)	8,9	863,7 (36,5)	7,1	
	861,1 (42,9)	4,5	861,3 (9,8)	4,7	
	859,4 (24,9)	2,8	854,4 (32,3)	–2,2	
	864,9 (96,4)	8,3	851,6 (87,1)	–5,0	
597,3 (101,1)	609,3 (71,4)	12,0	606,6 (156,4)	9,3	$\nu_{\text{as}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	606,6 (140,2)	9,3	603,1 (146,7)	5,8	
	605,8 (93,2)	8,5	600,5 (108,4)	3,2	
	597,3 (145,3)	0,0	595,1 (30,4)	–2,2	
	590,9 (45,0)	–6,4	591,4 (24,9)	–5,9	
	581,2 (31,4)	–16,1	584,1 (22,0)	–13,2	
505,8 (<1)	514,9 (2,5)	9,1	514,1 (3,7)	8,3	$\nu_{\text{s}}$ (CBr <sub>3</sub> )
	511,0 (1,9)	5,2	511,2 (<1)	5,4	
	506,9 (<1)	1,1	505,1 (2,0)	17,6	
216,5	218,0 (<1)	1,5	218,6 (<1)	1,9	“Umbrella” CBr <sub>3</sub>
	217,7 (<1)	1,2	218,1 (<1)	1,6	
	216,6 (<1)	0,1	217,2 (<1)	0,7	
148,4	153,5 (<1)	5,1	152,0 (<1)	3,6	$\delta$ (C–Br)
	152,0 (<1)	3,6	151,6 (<1)	3,2	
	150,1 (<1)	1,7	150,0 (<1)	1,6	
	149,5 (<1)	1,1	149,8 (<1)	1,4	

CDBr <sub>3</sub>	(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> T1		(CDBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> T2		Modo vibracional
$\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	
	149,1 (<1)	0,7	149,3 (<1)	0,9	
	148,5 (<1)	-0,1	148,9 (<1)	0,5	
	63,2 (<1)		64,6 (<1)		
	53,9 (<1)		49,2 (<1)		
	51,0 (<1)		47,4 (<1)		
	46,3 (<1)		43,7 (<1)		
	42,1 (<1)		42,5 (<1)		
	39,3 (<1)		34,9 (<1)		
	31,2 (<1)		33,6 (<1)		
	27,1 (<1)		30,2 (<1)		
	26,3 (<1)		25,0 (<1)		
	24,7 (<1)		22,5 (<1)		
	19,2 (<1)		16,4 (<1)		
	15,4 (<1)		7,7 (<1)		

En la Tabla 5.11 se muestra la comparación entre los distintos valores energía (E) y energía con corrección de punto cero ( $E^{ZP}$ ) obtenidos para los dímeros y trímeros de  $\text{CHBr}_3$  y su isotópologo deuterado  $\text{CDBr}_3$ . A partir de estas funciones termodinámicas, se puede concluir que es más favorable la estructura **D1** para el caso de los dímeros, y la estructura **T1** para los trímeros.

Tabla 5.11. Comparación de valores energía (E), energía con corrección de punto cero ( $E^{ZP}$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de los homoagregados de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p).

Complejo	E	$E^{ZP}$
$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D1</b>	-40746032,62	-40745938,17
$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D2</b>	-40746030,20	-40745935,91
$(\text{CDBr}_3)_2$ <b>D1</b>	-40746032,62	-40745956,38
$(\text{CDBr}_3)_2$ <b>D2</b>	-40746030,19	-40745954,10
$(\text{CHBr}_3)_3$ <b>T1</b>	-61119071,97	-61118929,042
$(\text{CHBr}_3)_3$ <b>T2</b>	-61119066,68	-61118924,05
$(\text{CDBr}_3)_3$ <b>T1</b>	-61119071,98	-61118956,39
$(\text{CDBr}_3)_3$ <b>T2</b>	-61119066,68	-61118924,05

### 5.3.2.3 Comparación de los resultados experimentales y teóricos de los homoagregados de $\text{CHBr}_3$ y $\text{CDBr}_3$

La asignación de las absorciones IR adicionales observadas en los espectros de matrices de bromoformo (normal y deuterado) a homoagregados se fundamentó en la evidencia experimental obtenida a partir de diferentes metodologías ya discutidas anteriormente. Las simulaciones teóricas son otra herramienta valiosa para confirmar la asignación de especies no reportadas en la literatura. En estos casos, se busca la reproducibilidad de los espectros IR experimentales a partir de cálculos computacionales, para ello se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- La similitud de los corrimientos de números de ondas ( $\Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monómero}}$ ). El sentido del desplazamiento es el parámetro más importante. De acuerdo a numerosos reportes en la literatura, así como a investigaciones previas del grupo, se sabe que los cálculos computacionales reproducen en general correctamente el sentido del corrimiento de las bandas, y en menor medida la magnitud del desplazamiento.
- La intensidad absoluta y relativa de las bandas de absorción.

Los valores teóricos de  $\Delta\nu$  para el estiramiento C–H o C–D no tuvieron similitudes con los experimentales en ninguno de los casos. El número de ondas de estos estiramientos en los haloformos se ha visto altamente influenciado por el medio en el que se encuentran, siendo un tema de estudio debatido por varios autores, y mencionados anteriormente en este Capítulo. Recientemente, Bhattacharya y colaboradores realizaron estudios teóricos a nivel DFT y MP2 empleando diferentes conjuntos de funciones base para estudiar la interacción intermolecular entre  $\text{CDCl}_3$  y éteres o cetonas. La predicción del espectro teórico fue similar en ambos casos, excepto en la región del estiramiento C–D. Los cálculos MP2 predijeron un  $\Delta\nu > 0$  para la interacción C–D $\cdots$ O de los complejos estudiados, mientras que los cálculos DFT predijeron un  $\Delta\nu < 0$ . Los resultados experimentales también presentaron discrepancias, obteniendo  $\Delta\nu > 0$  en fase gaseosa, y  $\Delta\nu < 0$  para matrices de Ar [24].

La comparación de la evidencia experimental con el estudio teórico realizado permite proponer la formación del dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$  y  $(\text{CDBr}_3)_2$  con estructura **D1** en las matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  (Tabla 5.12) y  $\text{CDBr}_3:\text{Ar}$  (Tabla 5.13), respectivamente. Sin embargo, en las matrices de  $\text{CDBr}_3:\text{Ar}$  después del *annealing* se observó que las bandas asignadas al dímero **D1** disminuyen su intensidad, al mismo tiempo que otro grupo de bandas incrementa su intensidad. Estas absorciones se asignaron al trímero  $(\text{CDBr}_3)_3$  **T1** (Tabla 5.14).



Tabla 5.12. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos asignados al dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$  calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++(d,p). Se muestran únicamente los valores con intensidades teóricas relevantes.

Matriz de Ar		B3LYP-D3/6-311++(d,p)		Modo vibracional
		$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D1</b>	$(\text{CHBr}_3)_2$ <b>D2</b>	
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3051,4	-12,1	7,8	10,3	$\nu(\text{C-H})$
3040,5	-23	-3,6		
1157,6	4,5	19,7	17,4	$\delta(\text{C-H})$
1150,7	-2,4	-4,7		
1146,7	-6,4		-6,6	
663,1	-3,2			$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
660,1	-6,2	-2,4	3,7	

Tabla 5.13. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos asignados al dímero  $(\text{CDBr}_3)_2$  calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++(d,p).

Matriz de Ar		B3LYP-D3/6-311++(d,p)		Modo vibracional
		$(\text{CDBr}_3)_2$ <b>D1</b>	$(\text{CDBr}_3)_2$ <b>D2</b>	
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2263,5	-17	<b>4,6/-2,8</b>	<b>6,3/0,4</b>	$\nu$ (C-D)
864,3	13,0	12,1	11,4	$\delta$ (C-D)
847,8	-3,5	-3,6	-5,7	
639,4	-4,8	-5,6	3,4	$\nu$ ( $\text{CBr}_3$ )

Tabla 5.14. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos asignados al trímero  $(\text{CDBr}_3)_3$  calculados con la aproximación B3LYP-D3/6-311++(d,p).

Matriz de Ar		B3LYP-D3/6-311++(d,p)		Modo vibracional
		Trímero <b>T1</b>	Trímero <b>T2</b>	
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2272,1	-8,4	3,4/-2,6/-4,2	5,0/1,5/0,2	$\nu(\text{C-D})$
2270,8	-9,7			
871,4	20,1	17,0	10,9	$\delta(\text{C-D})$
856,4	5,1	8,3	-5,0	
647,1	2,9	12,0/9,3/8,5	9,3/5,8/3,2	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
637,0	-2,9	-6,4	-2,2	

### 5.3.3 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3:\text{CO}$

El monóxido de carbono (CO) presenta alta reactividad en la tropósfera. Una de las fuentes de esta especie en la superficie de los océanos es la degradación fotoquímica de materia orgánica. El CO influye en las concentraciones de OH en la capa límite marina, debido a que ambas especies se encuentran involucradas en procesos fotoquímicos [31]. Por otro lado, estudios recientes muestran el incremento de CO relacionado a las cantidades de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  generadas en incendios forestales [32]. La interacción entre CO y haloformas del tipo  $\text{CHX}_3$  (X= F, Cl) ha sido investigada previamente. Los complejos intermoleculares  $\text{CHCl}_3:\text{CO}$  y  $\text{CHF}_3:\text{CO}$  fueron aislados en matriz de Ar, a partir de la mezcla del haloformo con CO en Ar, y estudiados mediante espectroscopia FTIR [7,11]. Comparando los espectros IR de los complejos con los de los monómeros aislados en idénticas condiciones, se encontró que el estiramiento C–H en los complejos experimenta un corrimiento hacia mayores números de ondas ( $\Delta\nu > 0$ ) respecto a esta vibración en los haloformas. Por otra parte, el modo normal asociado al estiramiento  $\text{C}\equiv\text{O}$  en el complejo se observa a mayores números de ondas con respecto al monómero en los complejos en los que la interacción se produce a través del átomo carbono del CO, y en sentido contrario cuando el átomo de oxígeno es el que interacciona. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha formado y estudiado los complejos moleculares entre cloroformo y CO por un método alternativo [33]. En lugar de mezclar los monómeros, como en el caso de los métodos reportados en la literatura, el complejo se aisló a partir de la fotólisis del cloruro del dicloroacetilo,  $\text{ClC(O)CHCl}_2$ , aislado en matriz de Ar. La fotólisis de esta molécula genera la extrucción de CO y la formación de cloroformo, que al permanecer en el mismo sitio de matriz interaccionan formando complejos. La principal diferencia con el método de mezcla de los monómeros es que es posible aislar complejos que no son los termodinámicamente más favorables. Es así que no solo se encontraron señales en los espectros IR atribuibles a las especies  $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  y  $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ , sino que además se propuso la formación de  $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ , energéticamente menos favorable que los anteriores. No se han encontrado reportes en la literatura sobre la formación experimental de complejos intermoleculares entre  $\text{CHBr}_3$  y CO.

Se estudiaron las especies  $\text{CHBr}_3$  y CO aisladas en matrices criogénicas de Ar. Para ello, se prepararon diferentes mezclas gaseosas de  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:200, 1:2:200 y 1:10:200. Cada una de las mezclas fue depositada sobre una ventana de CsI del equipo de matrices enfriada a temperatura constante entre 4–10 K, mediante la técnica de depósito por pulsos. Los espectros FTIR de las matrices resultantes se compararon con los espectros de los monómeros aislados en condiciones similares. Se pudieron detectar las bandas características del  $\text{CHBr}_3$ , así como también, las bandas en 3040,5 y

1146,7  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$ , (estas asignaciones fueron discutidas en la Sección 5.3.1). En cuanto a la molécula diatómica CO, se observó su única banda de absorción en 2138,2  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se vio ensanchada debido al solapamiento con otra banda, en 2136,7  $\text{cm}^{-1}$ , cuyo origen se discutirá más adelante. La sensibilidad de la técnica de matrices nos permitió detectar la señal del  $^{13}\text{CO}$  en 2091,1  $\text{cm}^{-1}$ . Estas asignaciones se encuentran en buen acuerdo con los datos de literatura [34]. Además, se tuvo en cuenta que estas bandas respeten la relación de intensidades  $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}$  (99:1), correspondientes a su abundancia natural. No se encontró evidencia experimental que sugiera la formación de dímeros o agregados de CO.

Por otra parte, se detectó la aparición de nuevas bandas que no pudieron ser asignadas a compuestos reportados en la literatura. Estas bandas se encontraron en las regiones de absorción del  $\text{CHBr}_3$ : 3050,0; 3048,7; 2268,0; 1163,0; 1160,2; 1158,3/1156,8; 1139,3; 670,4; 668,9 y 657,6  $\text{cm}^{-1}$ , y en la región del CO en 2147,6  $\text{cm}^{-1}$ , solapada con otras de baja intensidad en 2144,3 y 2139,4  $\text{cm}^{-1}$ , y un pequeño hombro en 2136,7  $\text{cm}^{-1}$ . Esta evidencia indica la posible formación de uno o más complejos entre  $\text{CHBr}_3$  y CO.

La coincidencia en el número de ondas de dos absorciones IR no implica que correspondan a la misma especie. Por lo tanto, es fundamental estudiar el comportamiento y las características de las bandas para realizar una correcta asignación. Se utilizó el estudio del comportamiento de las señales en función de la proporción de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  como una herramienta valiosa para las asignaciones. Se espera un aumento de las intensidades relativas de las señales asignadas al bromoformo complejado en relación a las correspondientes al bromoformo libre al incrementar la proporción de CO, según el principio de *Le Châtelier*. La Figura 5.18 muestra los espectros FTIR normalizados en la región de los modos vibracionales  $\nu(\text{C-H})$  y  $\nu(\text{CO})$  correspondientes a  $\text{CHBr}_3$  y CO, respectivamente. Las bandas encontradas en 3050,0; 1158,3; 668,9 y 660,1  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran muy cercanas, a las asignadas al dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$  (3050,0 y 660,1  $\text{cm}^{-1}$ ) y a sitios de matriz de  $\text{CHBr}_3$  (1158,9 y 669,1  $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, estas bandas no presentaron la misma relación de intensidades respecto a las demás absorciones del espectro IR de  $\text{CHBr}_3$ . El estudio del comportamiento y relación de intensidades de estas señales en los espectros de  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  permitió finalmente asignarlas a complejos entre  $\text{CHBr}_3$  y CO, probablemente en relación 1:1 debido a las proporciones utilizadas.

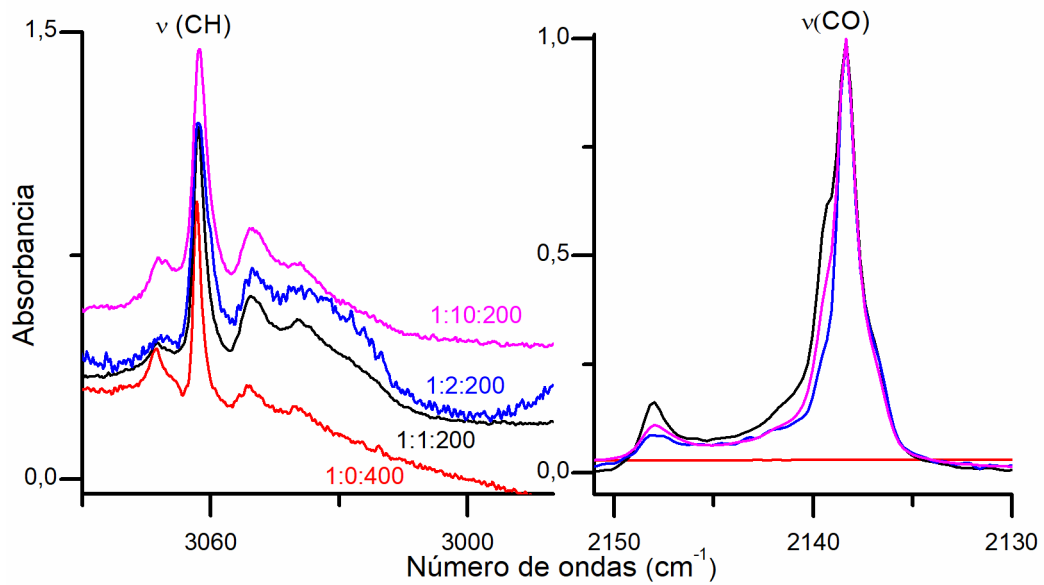


Figura 5.18. Espectros FTIR experimentales de  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  en proporciones 1:0:400 (rojo), 1:1:200 (negro), 1:2:200 (azul) y 1:10:200 (fucsia) normalizados respecto a la banda más intensa. Se muestra la región entre 3090–2980 y 2150–2130  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

### 5.3.3.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3:\text{CO}$

Se decidió estudiar el comportamiento fotoquímico de las matrices conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$ . La irradiación se realizó con una lámpara de arco en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) durante diferentes períodos de exposición (1, 2, 4, 7 y 12 minutos). Se siguió la evolución fotoquímica del sistema mediante espectroscopia FTIR, como puede observarse en la Figura 5.19 (en escala real). Los resultados mostraron una disminución en la intensidad de las bandas de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$ , mientras que las asignadas a los complejos  $\text{CHBr}_3:\text{CO}$  incrementaron (Tabla 5.15). Se identificaron tres grupos de estas bandas con diferente comportamiento fotoquímico (teniendo en cuenta que se respetaran las relaciones de intensidades entre ellas):

1. Las bandas del complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  se detectaron en 3050,0; **2147,6/2144,3**; 1163,9/1160,2 y 670,4  $\text{cm}^{-1}$  y fueron asignadas a los modos  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{C-H})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$ , respectivamente. Estas bandas se observaron inicialmente en la matriz y se intensificaron con la exposición a la luz UV-visible. Es importante destacar que las señales en 2147,6 y 2144,3  $\text{cm}^{-1}$  presentaron corrimientos hacia mayores números de ondas respecto al modo vibracional  $\nu(\text{CO})$ . Este comportamiento es característico de los complejos de  $\text{CO}$  donde la interacción está dada a través del átomo de  $\text{C}$  [7,33,35]. La banda en 2144,4  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a un sitio de matriz.
2. En el segundo grupo, se encontraron las bandas en 3048,7; 2136,7; **1158,3/1156,8** y 668,9  $\text{cm}^{-1}$ , con el mismo comportamiento fotoquímico entre sí. La señal en 2136,7  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo vibracional  $\nu(\text{CO})$ , presentó un corrimiento hacia el rojo ( $-1,7 \text{ cm}^{-1}$ ) característico de la interacción entre el  $\text{H}$  del  $\text{CHBr}_3$  y el  $\text{O}$  del  $\text{CO}$ . En la matriz inicial se detectó solapada con la absorción del  $\text{CO}$ , intensificando luego de la exposición a la luz UV-visible. Estas bandas se atribuyeron a la formación del complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ .
3. Finalmente, las bandas de absorción centradas en 2139,4; 1139,3 y 660,1/657,6  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron tentativamente a los modos  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{C-H})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$ , del complejo  $\text{CHBr}_2\text{Br}\cdots\text{CO}$ . En este complejo la interacción está dada entre el átomo de  $\text{Br}$  del  $\text{CHBr}_3$  y el  $\text{C}$  del  $\text{CO}$ , por lo cual es esperable que no se detecten corrimientos en el modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$ . En la región  $\nu(\text{CO})$ , el corrimiento hacia mayores números de ondas (1,2  $\text{cm}^{-1}$ ) es consistente con la interacción entre las especies a través del  $\text{C}$  del  $\text{CO}$ , como se mencionó anteriormente.

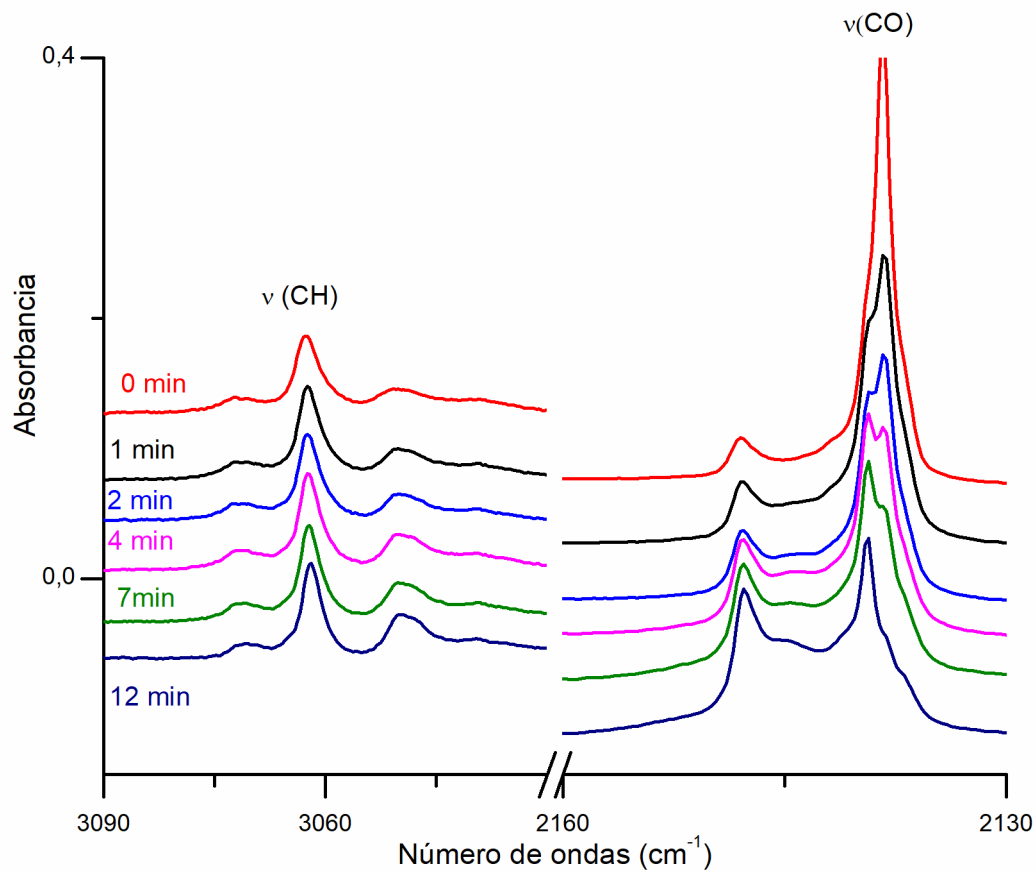


Figura 5.19. Espectros FTIR experimentales de la matriz conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  (1:10:200) después de distintos períodos de irradiación: 0, 1, 2, 4, 7 y 12 min (de arriba hacia abajo). Se muestra la región entre 3090–3030 y 2160–2130  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

Tabla 5.15. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales de matrices formadas a partir de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$ .

Matriz de Ar		Asignación tentativa		Ref.
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional	
3073 0	}	$\text{CHBr}_3$	$\nu$ C–H ( $\nu_1, A_1$ )	3063 <sup>a</sup>
3050,0		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu(\text{C–H})$	
3048 7		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\nu(\text{C–H})$	
3040,5		$(\text{CHBr}_3)_2$	$\nu(\text{C–H})$	
2277 6		$\text{CHBr}_3$	2 $\nu_4$	
2268 0	–9,6	$(\text{CHBr}_3)_2$	2 $\delta(\text{C–H})$	
2147,6	9,4	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu(\text{CO})$	
2144,3	6,1	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu(\text{CO})$	
2139,4	1,2	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	$\nu(\text{CO})$	
2138,2		$\text{CO}$	$\nu(\text{CO})$	2138,5 <sup>b</sup>
2136,7	–1,5	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\nu(\text{CO})$	
2091,1		$^{13}\text{CO}$	$\nu(^{13}\text{CO})$	2091,3 <sup>c</sup>
1331,2		$\text{CHBr}_3$	2 $\nu_5$	1331 <sup>a</sup>
1163,9	10,8	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\delta$ C–H	
1160,2	7,1	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\delta$ C–H	
1156 8	}	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\delta$ C–H	
1157 3				
1146,7	–6,9	$(\text{CHBr}_3)_2$	$\delta$ C–H	1153 <sup>a</sup>
1139,3	–13,8	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	$\delta$ C–H	
695,3		$\text{CHBr}_3$	$(\nu_2 + \nu_6)$	
670,4	4,2	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$	
668,9	2,7	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$	
662 0	}	$\text{CHBr}_3$	$\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_5, E$ )	667 <sup>a</sup>



Matriz de Ar		Asignación tentativa		Ref.
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional	
660,1	-6,1	(CHBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / CHBr <sub>3</sub> ⋯CO	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$	
657,6	-8,6	CHBr <sub>3</sub> ⋯CO	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$	
644,2		CDBr <sub>3</sub>	$\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_5$ , E)	644 <sup>a</sup>
542,2		CHBr <sub>3</sub>	$\nu_{\text{s}} \text{CBr}_3$ ( $\nu_2$ , A <sub>1</sub> )	542 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref [13]. <sup>b</sup> Ref [36]. <sup>c</sup> Ref [34].

### 5.3.3.2 Cálculos teóricos de los complejos 1:1 $\text{CHBr}_3:\text{CO}$

Se realizaron cálculos computacionales DFT (con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p)) como herramienta para la asignación de las bandas de los complejos  $\text{CHBr}_3:\text{CO}$ . En primer lugar se optimizaron las estructuras de los monómeros  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$ , y se simularon sus espectros IR teóricos (Tabla 5.16). Luego, se optimizaron las estructuras de los posibles complejos intermoleculares entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$ , teniendo en cuenta la posibilidad de que la interacción estuviera dada entre el H del  $\text{CHBr}_3$  con cualquiera de los dos átomos del  $\text{CO}$ , es decir  $\text{H}\cdots\text{C}$  o  $\text{H}\cdots\text{O}$ , o entre un átomo de Br del  $\text{CHBr}_3$  y el  $\text{CO}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{C}$  o  $\text{Br}\cdots\text{O}$  (Figura 5.20). En todos los casos se consideraron, por comparación con los complejos formados entre  $\text{CO}$  y  $\text{CHX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ), estructuras colineales entre el  $\text{CO}$ , el átomo que interacciona (H o Br) y el átomo de carbono del bromoformo. Por último, se simularon los espectros IR teóricos de los complejos a partir de sus geometrías optimizadas, obtenidos sin frecuencias imaginarias (Tabla 5.17). Los espectros IR simulados teóricamente predicen desplazamientos hacia mayores números de ondas en el modo  $\nu(\text{CO})$  de los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  y  $\text{Br}_2\text{HCB}\cdots\text{CO}$ . Por el contrario, en los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$  y  $\text{Br}_2\text{HCB}\cdots\text{CO}$  se obtuvo un desplazamiento hacia menores números de ondas. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 5.16. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los monómeros,  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$ , calculados a nivel DFT con la aproximación B3LYP/6311++G(d,p).

B3LYP/6-311++G(d,p) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Molécula	Modo vibracional
3198,3	$\text{CHBr}_3$	$\nu(\text{C-H})$
2211,8	$\text{CO}$	$\nu(\text{CO})$
1170,1	$\text{CHBr}_3$	$\delta(\text{C-H})$
622,2	$\text{CHBr}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
527,8	$\text{CHBr}_3$	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
219,0	$\text{CHBr}_3$	"Umbrella" $\text{CBr}_3$
150,5	$\text{CHBr}_3$	$\delta(\text{C-Br})$

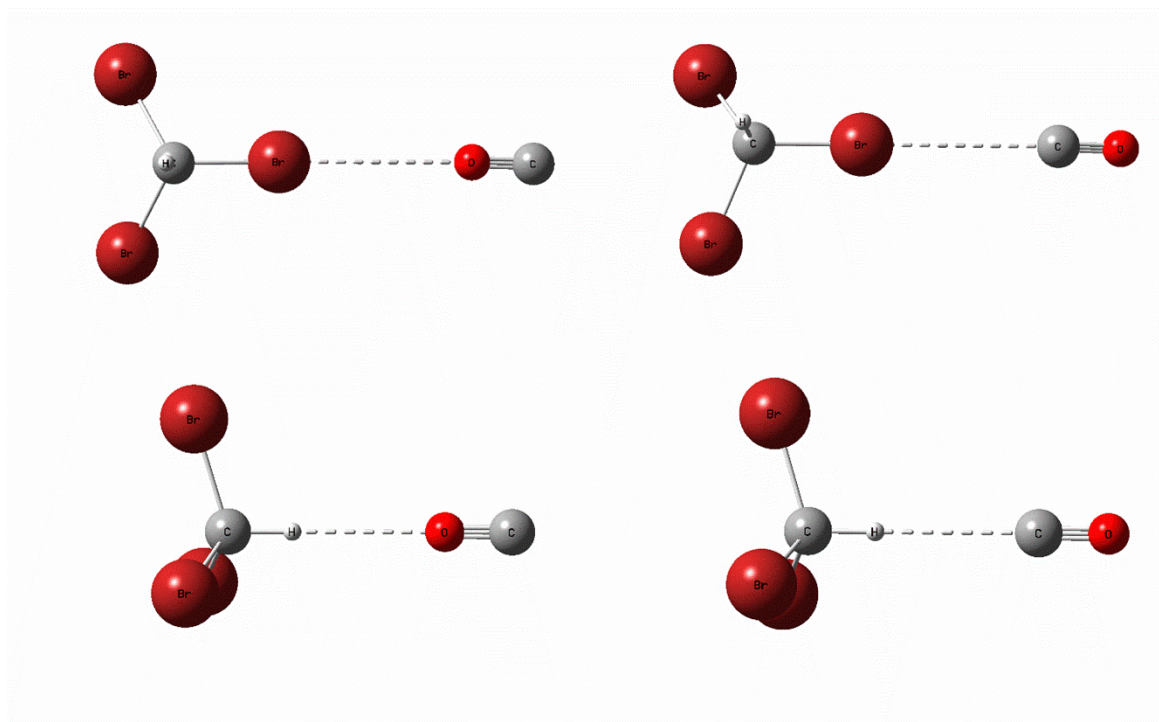


Figura 5.20. Estructuras optimizadas utilizando cálculos DFT (B3LYP/6311++G(d,p)) de los posibles complejos 1:1 CHBr<sub>3</sub>:CO.

Tabla 5.17. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los posibles complejos  $\text{CHBr}_3\text{:CO}$ , calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). Entre paréntesis se presentan las intensidades IR absolutas en  $\text{Km/mol}$ .

$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$		$\text{Br}_2\text{HCB r}\cdots\text{CO}$		$\text{Br}_2\text{HCB r}\cdots\text{OC}$		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3200,4 (43,2)	2,1	3210,5 (23,4)	12,2	3197,2 (4,0)	-1,1	3197,6 (4,3)	-0,7	$\nu$ (C-H)
2223,6 (101,8)	11,8	2204,0 (124,0)	-7,8	2216,5 (117,2)	4,7	2209,0 (121,9)	-2,8	$\nu$ (C $\equiv$ O)
1190,6 (49,4)	20,5	1180,3 (47,1)	10,2	1170,4(50,3)	0,3	1170,3 (48,6)	0,2	$\delta$ (C-H)
				1168,6 (43,9)	-1,5	1169,9 (43,7)	-0,2	
622,5 (121,9)	0,3	622,7(123,1)	0,5	624,9 (125,1)	-2,7	623,5 (130,7)	1,3	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
				620,1 (127,5)	-2,1	620,8 (126,8)	-1,4	
529,4 (2,6)	2,2	529,3 (1,8)	1,5	529,1 (< 1)	1,3	528,8 (< 1)	1,0	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
220,5 (< 1)	1,5	220,2 (< 1)	1,2	219,6 (< 1)	-0,6	219,4 (< 1)	0,4	"Umbrella" $\text{CBr}_3$
150,6 (< 1)	0,1	150,5 (< 1)	0,0	152,1 (< 1)	1,6	150,8(< 1)	0,3	$\delta$ (CBr)
75,0 (< 1)		45,9 (< 1)		150,6 (< 1)	0,1	150,6 (< 1)	0,1	
47,3 (< 1)		39,0 (< 1)		57,1 (< 1)		34,0 (< 1)		
11,0 (< 1)		11,4 (< 1)		56,6 (< 1)		31,2 (< 1)		
				36,0 (< 1)		23,8 (< 1)		
				9,3 (< 1)		7,7 (< 1)		
				7,9 (< 1)		6,3 (< 1)		

La Tabla 5.18 presenta los valores de energía (E), energía con corrección de punto cero ( $E^{ZP}$ ) y energía libre de Gibbs ( $G^\circ$ ) para las estructuras optimizadas de los complejos propuestos. Se puede observar que el complejo de menor energía es  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ , seguido de los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ ,  $\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$ ,  $\text{CHBr}_3\cdots\text{OC}$  y finalmente  $\text{CHBr}_3\cdots\text{OC}$ .

Tabla 5.18. Valores de energía (E), energía corregidas por la energía de punto cero ( $E^{ZP}$ ) y energía libre de Gibbs ( $G^\circ$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los complejos  $\text{CHBr}_3:\text{CO}$  calculadas a nivel DFT con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Complejo	E	$E^{ZP}$	$G^\circ$
$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	-54260169495,00	-54260007488,86	-54260296282,50
$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	-54260165295,00	-54260004787,73	-54260299432,50
$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	-54260163011,25	-54260002630,97	-54260306835,00
$\text{CHBr}_3\cdots\text{OC}$	-54260160727,50	-54260001514,69	-54260317230,00

Las evidencias experimentales permitieron asignar tentativamente las nuevas bandas de absorción IR a los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$  y  $\text{HCHBr}_3\cdots\text{OC}$ . En la Tabla 5.19 se presentan los valores de energías  $\Delta E^{S/Corr}$ ,  $\Delta E^{CP}$ , BSSE, GEOM,  $\Delta E$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y carga transferida (q) para estos complejos, que además, resultaron los más favorables energéticamente calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.19. Energías  $\Delta E^{S/Corr}$   $\Delta E^{CP}$  BSSE GEOM  $\Delta E$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y carga transferida (q) para los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  y  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$  calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$
$\Delta E^{S/Corr}$	-4,14	-2,55	-1,67
$\Delta E^{CP}$	-3,39	-1,72	-1,30
BSSE	-0,75	-0,84	-0,38
GEOM	0	$8,0 \times 10^{-3}$	0,02
$\Delta E$	-3,39	-1,72	-1,30
q (e)	-0,01	$-5,3 \times 10^{-4}$	$-5,1 \times 10^{-3}$

## 5.3.3.1.1 Análisis NBO

Las interacciones intermoleculares del complejo entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$  fueron analizadas en términos de la teoría “donor-aceptor” mediante cálculos NBO con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p), a partir de las estructuras optimizadas. En la Tabla 5.20 se presentan las interacciones más relevantes para las distintas estructuras propuestas. La interacción más importante en el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  resultó el efecto donador desde un orbital  $\text{lp}_\text{C}$  del átomo de C del  $\text{C}\equiv\text{O}$  hacia el enlace  $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$  del  $\text{CHBr}_3$ . Mientras que en el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ , la interacción orbital más importante estuvo dada por la transferencia de densidad electrónica desde el orbital enlazante  $\sigma(\text{CO})$  hacia el orbital  $\text{Ry}^*_\text{H}$ . Por otro lado, en el complejo  $\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$  la interacción  $\text{lp}_\text{C} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Br}}$  resultó más relevante, como puede verse en la Figura 5.21.

Tabla 5.20. Energías de interacción de segundo orden en términos NBO calculadas con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) para los complejos  $\text{CHBr}_3:\text{CO}$ .

Complejo molecular	Interacción orbital	Energía de interacción de segundo orden ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\text{lp}_\text{C} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$	-9,75
$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\sigma_{\text{CO}} \rightarrow \text{Ry}^*_\text{H}$	-6,32
	$\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$	-3,35
$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	$\text{lp}_\text{C} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Br}}$	-3,43
$\text{CHBr}_3\cdots\text{OC}$	$\sigma_{\text{CBr}} \rightarrow \text{Ry}^*_\text{O}$	-0,92
	$\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Br}}$	-0,71

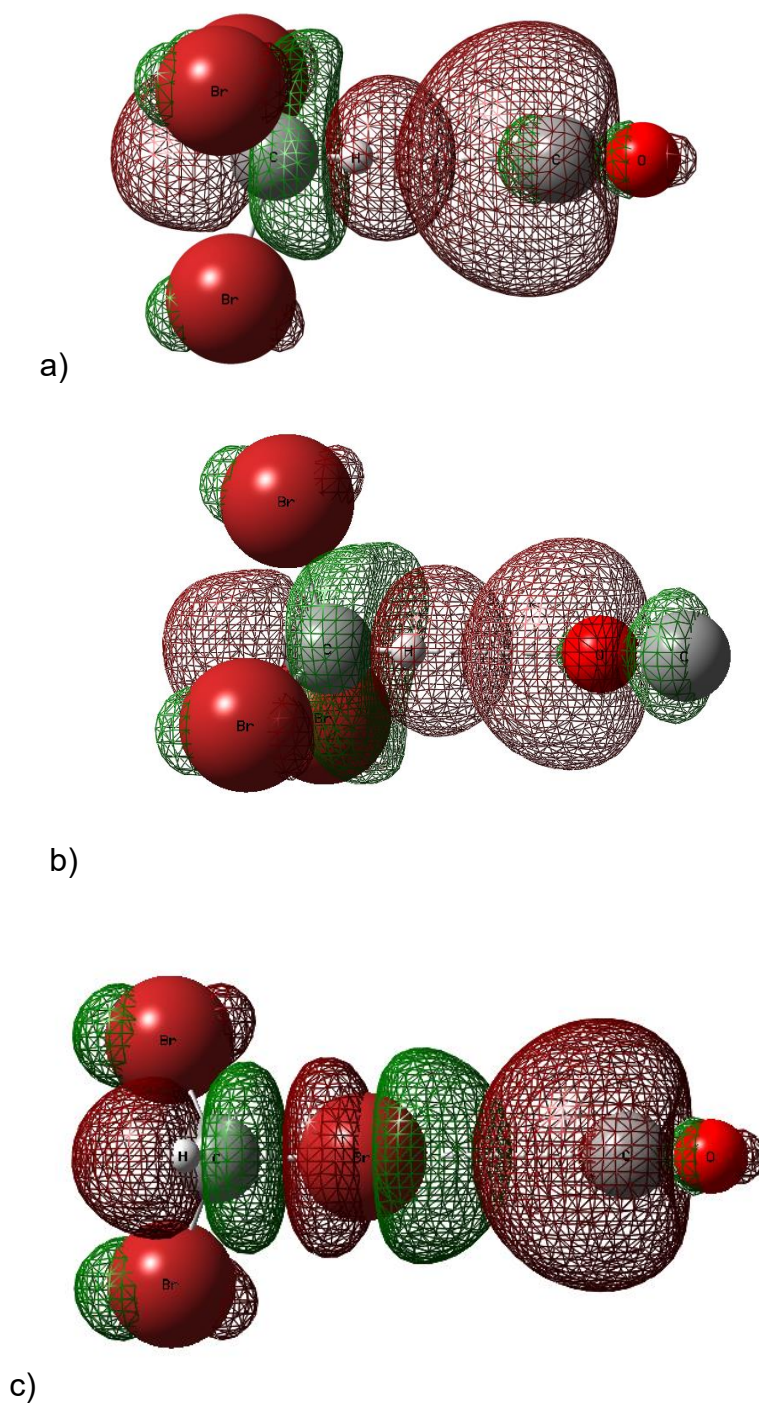


Figura 5.21. Representación esquemática de las interacciones orbitales más importantes: (a)  $lp_C \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  en  $Br_3CH \cdots CO$ , (b)  $lp_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  en  $Br_3CH \cdots OC$  y (c)  $lp_C \rightarrow \sigma^*_{C-Br}$  en  $HCB r_3 \cdots OC$ .



### 5.3.3.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales

Los cálculos computacionales empleando la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) predicen que el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  es la estructura de menor energía, seguido por  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ ,  $\text{HCBBr}_3\cdots\text{CO}$  y finalmente  $\text{HCBBr}_3\cdots\text{OC}$ . Estos resultados reproducen con buen acuerdo los resultados experimentales obtenidos mediante el aislamiento y fotoquímica de las especies  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$  en matrices criogénicas de Ar. Sin embargo, los corrimientos calculados para el estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$  no coinciden con los resultados observados experimentalmente. Esta inconsistencia también se ha encontrado en nuestro estudio de homoagregados de bromoformo (Sección 5.3.2) y en la bibliografía de agregados de otros haloformos, como se mencionó anteriormente.

A partir de las evidencias experimentales se propone la formación de los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$  y  $\text{HCBBr}_3\cdots\text{CO}$ , en buen acuerdo con los resultados teóricos. La comparación de los números de ondas experimentales y teóricos se puede observar en la Tabla 5.21.

Tabla 5.21. Comparación de los número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) de los complejos  $\text{CHBr}_3\cdot\text{CO}$ .

Matriz de Ar		B3LYP/6-311G++(d,p)			Asignación tentativa	
		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	$\text{HCBBr}_3\cdots\text{CO}$		
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional
3050,0	-13,6	2,1			$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu$ (C-H)
3048,7	-14,9		12,2		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	
2147,6	9,4	11,8			$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{O}$ )
2144,3	6,1				$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	
2139,4	1,2			4,7	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	
2136,7	-1,5		-7,8		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	
1163,9	10,8	20,5			$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\delta$ (C-H)
1160,2	7,1				$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	
1158,3	4,7		10,2		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	
1156,8	3,2				$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	
1139,3	-13,8			0,3/-1,5	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	
670,4	4,2	0,3			$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
668,9	2,7		0,5		$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$	
660,1/657,6	-6,1/-8,6			-2,7/-2,1	$\text{CHBr}_3\cdots\text{CO}$	

### 5.3.4 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3 \cdots \text{CH}_3\text{CN}$

El acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) es un compuesto orgánico volátil (VOC) tóxico. Esta sustancia posee interés desde el punto de vista interestelar, ya que se ha detectado en las lunas de Saturno y en la atmósfera de Venus. Su presencia en la atmósfera terrestre tiene fuentes de emisión naturales (plantas, hongos y bacterias) y antropogénicas. Estas últimas son las más importantes, principalmente a partir de la quema de biomasa, donde también se genera monóxido de carbono (CO). Entre sus aplicaciones industriales, se destaca su uso como solvente y en baterías de Li [37,38]. El tiempo de vida del  $\text{CH}_3\text{CN}$  en la atmósfera es de aproximadamente 6 meses a 1 año, por lo cual es muy utilizado como trazador para estudios atmosféricos. El complejo entre  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ , y entre sus isotopólogos deuterados, se ha aislado anteriormente en matrices criogénicas de Ar. En estas condiciones se detectó una nueva absorción IR en la región del modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHCl}_3$  hacia menores números de ondas [11]. Behera y colaboradores, investigaron estos complejos moleculares en fase gaseosa, y por el contrario, encontraron que se produjo un corrimiento del estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHCl}_3$  hacia el azul [12]. En ambos casos los resultados se encontraron respaldados por cálculos teóricos a nivel DFT y MP2, respectivamente.

De la misma manera que en los sistemas de estudio anteriores, se preparó la mezcla gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  (1:1:200). La mezcla fue depositada sobre una ventana de CsI del equipo de matrices, cuando ésta se encontraba a temperaturas cercanas a 10 K. El espectro FTIR de la matriz resultante fue comparado con el los espectros de los monómeros aislados en condiciones similares. A partir de este análisis, se detectaron las bandas características del  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  en la región del IR medio ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). La Tabla 5.22 presenta los números de ondas de una matriz de  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000. La asignación de las bandas IR fue realizada teniendo en cuenta los estudios previos acerca de sus homoagregados [39].

Tabla 5.22. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales correspondientes a una matriz formada a partir del depósito de  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  (1:1000).

Matriz de Ar		Asignación tentativa		Ref [39]
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional		
3004,8	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ( $\nu_5$ , E)		3004,8
2945,4	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ ( $\nu_1$ , $A_1$ )		2950,3
2409,0	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_3 + \nu_7$		2413,3
2292,7	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_3 + \nu_4$		2295,8
2288,6	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\nu_3 + \nu_4$		2292,5
2257,7	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu \text{CN}$ ( $\nu_2$ , $A_1$ )		2258,4
2255,7	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\nu \text{CN}$		2256,2
1448,9	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\delta \text{CH}_3$		1449,2
1445,4	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\delta \text{CH}_3$ ( $\nu_6$ , E)		1445,8
1406 4 } 1402 8 }	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_7 + \nu_8$		1405 9 } 1401 0 }
1375,8				$\text{CH}_3\text{CN}$
1042,0	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\rho \text{CH}_3$ ( $\nu_7$ , E)		1042,2
1038,2	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\rho \text{CH}_3$ ( $\nu_7$ , E)		1038,4
916,7	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu \text{CC}$ ( $\nu_4$ , $A_1$ )		916,9

Los espectros IR de la matriz conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  presentaron bandas de absorción que no pudieron ser asignadas a ninguna especie reportada previamente, y se asignaron tentativamente al complejo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  (Tabla 5.23). Una de ellas en  $3031,9 \text{ cm}^{-1}$ , la región del estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$  y del  $\nu(\text{CH}_3)$  del  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Esta banda presentó una importante intensificación, como se puede observar en la Figura 5.22, lo cual es característico del corrimiento hacia el rojo. Se corresponde con este resultado el corrimiento hacia menor energía ( $\Delta\nu = -31,2 \text{ cm}^{-1}$ ) del modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$ . Estos resultados experimentales indican que el complejo interacciona a través del átomo de H del  $\text{CHBr}_3$  y el de N de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , en acuerdo con los reportes de bibliografía para el complejo relacionado  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN}$ . En la región del modo vibracional  $\nu(\text{CN})$  no se detectaron nuevas bandas luego de la comparación del espectro IR de  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$ . Sin embargo, en el último caso la señal presentó un ensanchamiento (Figura 5.23). Una hipótesis para explicar este resultado es el

solapamiento de la vibración del acetonitrilo con una banda de muy baja intensidad; esta hipótesis se encuentra respaldada por cálculos computacionales como se discutirá en la Sección 5.3.4.1. También se observaron nuevas bandas en 1185/1171,4 y 668,9/662,0/660,0/657,1  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos vibracionales:  $\delta(\text{C-H})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$  de  $\text{CHBr}_3$ , respectivamente. Finalmente, se detectaron las señales en 1040,9 y 918,5  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los modos  $\delta(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{CC})$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La Figura 5.24 presenta los espectros de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  en matrices de Ar en la región del estiramiento  $\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$  de  $\text{CHBr}_3$ .

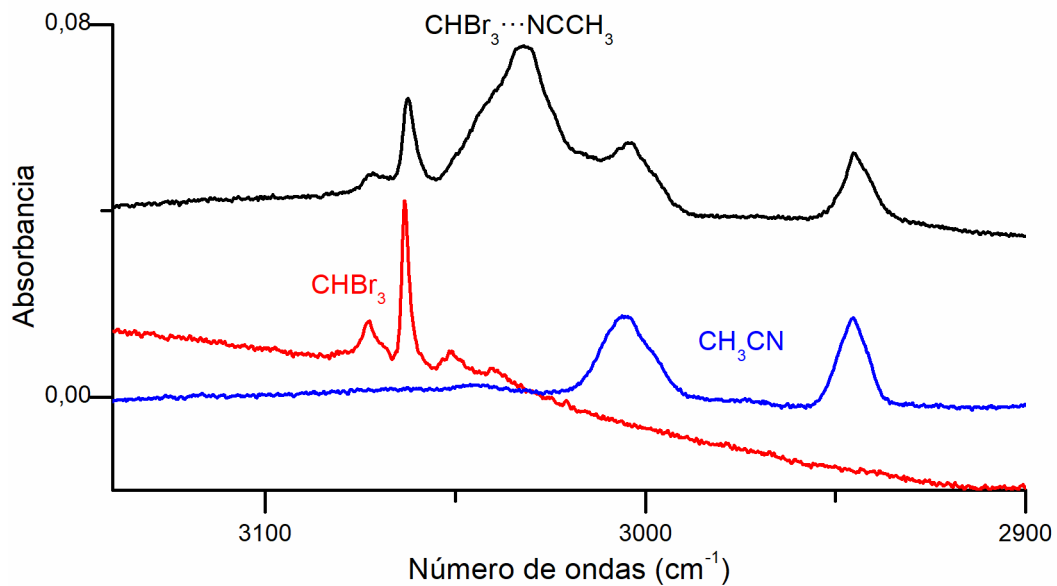


Figura 5.22. Espectros IR experimentales de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (rojo),  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (azul) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 (negro). Se muestra la región entre 3100–2900  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

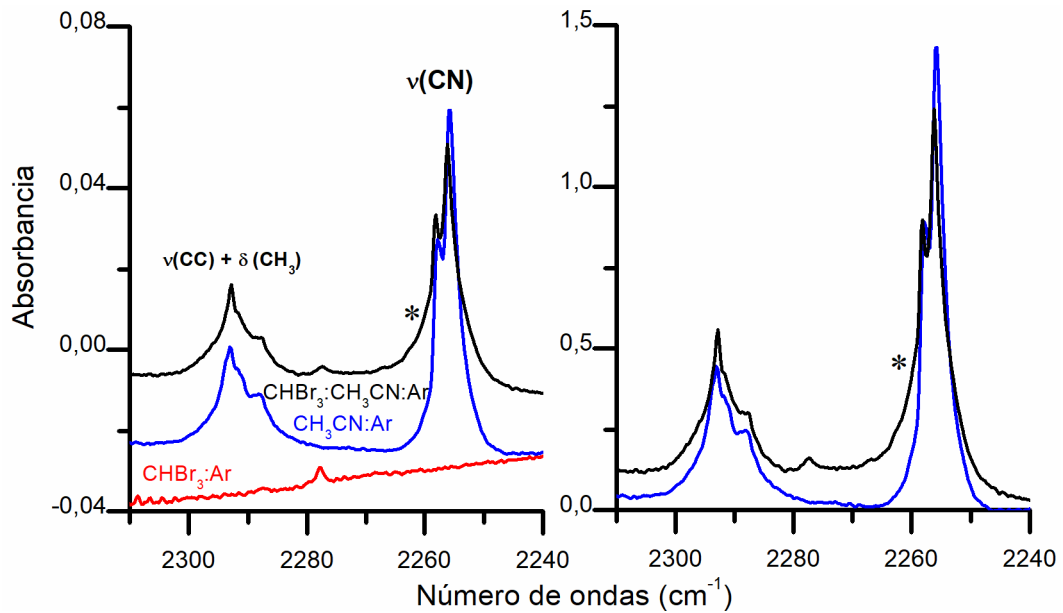


Figura 5.23. Espectros IR experimentales de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (rojo),  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (azul) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 (negro), en escala real (derecha) y normalizados respecto a la banda más intensa (derecha). Se muestra la región entre  $2310\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

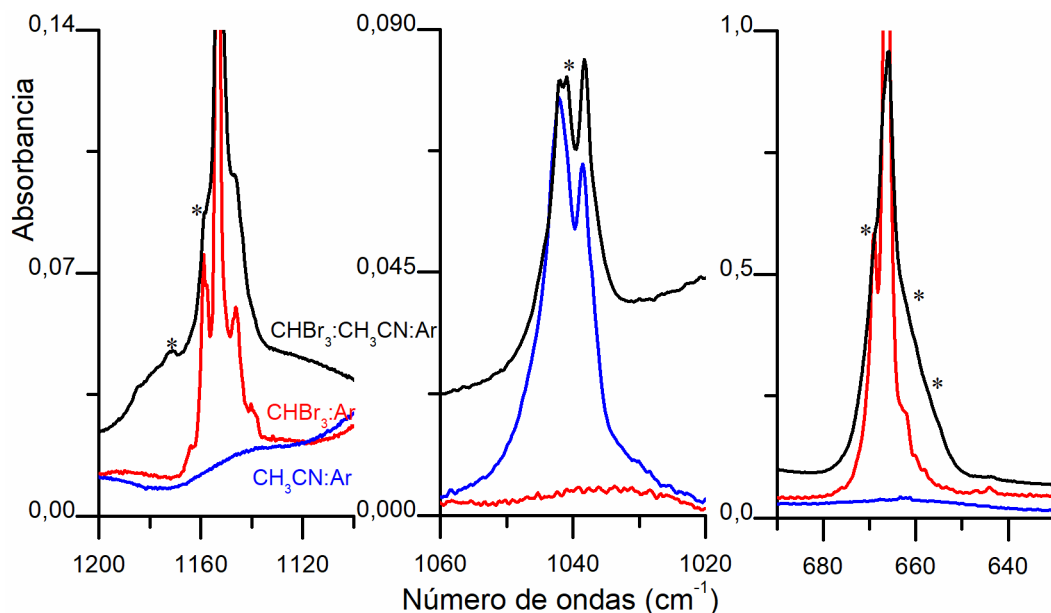


Figura 5.24. Espectros IR experimentales de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  1:1000 (rojo),  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  1:1000 (azul) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  1:1:200 (negro). Se muestra la región entre  $1200\text{--}1100$ ,  $1060\text{--}1020$  y  $690\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

Tabla 5.23. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales del complejo  $\text{CHBr}_3 \cdots \text{NCCH}_3$  formado a partir de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200.

Matriz de Ar		Asignación tentativa
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
3031,9	-31,2	$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
2259,5	1,1	$\nu(\text{CN})$
1185,0/1171,4	31,9/18,3	$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
1040,9	2,7	$\nu$ rock ( $\text{CH}_3$ )
918,5	1,6	$\nu_s(\text{CC})$
659,9/656,9/654,9	-6,3/-9,3/-11,3	$\nu_{as}(\text{CBr}_3)$

### 5.3.4.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3 \cdots \text{CH}_3\text{CN}$

Las matrices formadas a partir de las mezclas  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  se irradiaron con una lámpara de arco empleando  $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ , durante diferentes períodos de tiempo. Luego de cada exposición, se tomaron espectros FTIR para monitorear el comportamiento de las bandas de absorción IR. En el caso de la matriz conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$ , la exposición a luz UV-visible se realizó durante diferentes períodos de tiempo, hasta un tiempo máximo de 90 minutos.

El  $\text{CH}_3\text{CN}$  ya ha sido estudiado anteriormente en matrices de Ar. Toumi y colaboradores estudiaron la fotoevolución de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en matriz Ar, empleando una lámpara de flujo de hidrógeno con descarga de microondas ( $\lambda > 120 \text{ nm}$ ) detectaron como productos isoacetnitrilo y cianoacetileno [40]. Posteriormente, se reportaron estudios teóricos consistentes con la evidencia experimental mencionada [41]. De todas maneras, se decidió irradiar la matriz conteniendo acetnitrilo durante 15 segundos, 1, 2, 4 y 7 minutos, para poder usarlo como blanco en los estudios fotoquímicos de los complejos. La evidencia experimental obtenida en estas condiciones muestra el aumento de las bandas asignadas al dímero  $(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , al mismo tiempo que disminuyen las intensidades de absorción IR del monómero. Estas experiencias, con tiempos de irradiación cortos, nos permitieron obtener datos propios, y luego, utilizarlos para la comparación con los espectros de  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$ .

En los espectros FTIR de las matrices conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  se observó que la intensidad de absorción IR de las bandas asignadas al complejo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  incrementaron con el tiempo de irradiación, mientras que las de los monómeros disminuyeron. La Figura 5.25 presenta los espectros FTIR de  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  luego de diferentes tiempos de irradiación, en escala real. En la región del estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$ , aparecieron nuevas bandas en  $3045,0$  y  $3015,8 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a sitios de matriz del complejo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$ . En la región de  $\nu(\text{CN})$  del  $\text{CH}_3\text{CN}$  se observó el aumento de una pequeña banda hacia mayores números de ondas, con una intensidad baja. Para mayor claridad, en la Figura 5.26 se muestra la región del modo  $\nu(\text{CN})$  normalizada según la absorción más intensa. En esta figura puede observarse que incrementa la intensidad de una banda con corrimiento hacia el azul con respecto al monómero, con muy baja intensidad. La relación de intensidades de estas absorciones se encuentra respaldada por los cálculos teóricos, como se verá en la próxima Sección.



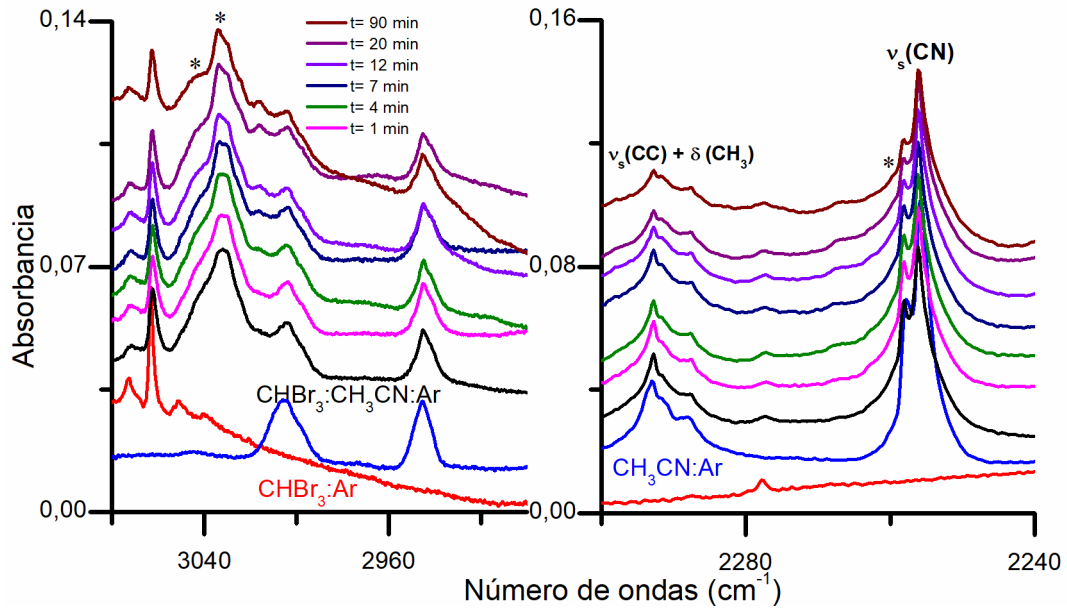


Figura 5.25. Espectros IR experimentales de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (rojo),  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (negro) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 luego de la exposición a luz UV-visible durante 0, 1, 4, 7, 12, 20 y 90 minutos (de abajo hacia arriba). Se muestra la región entre  $1180\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

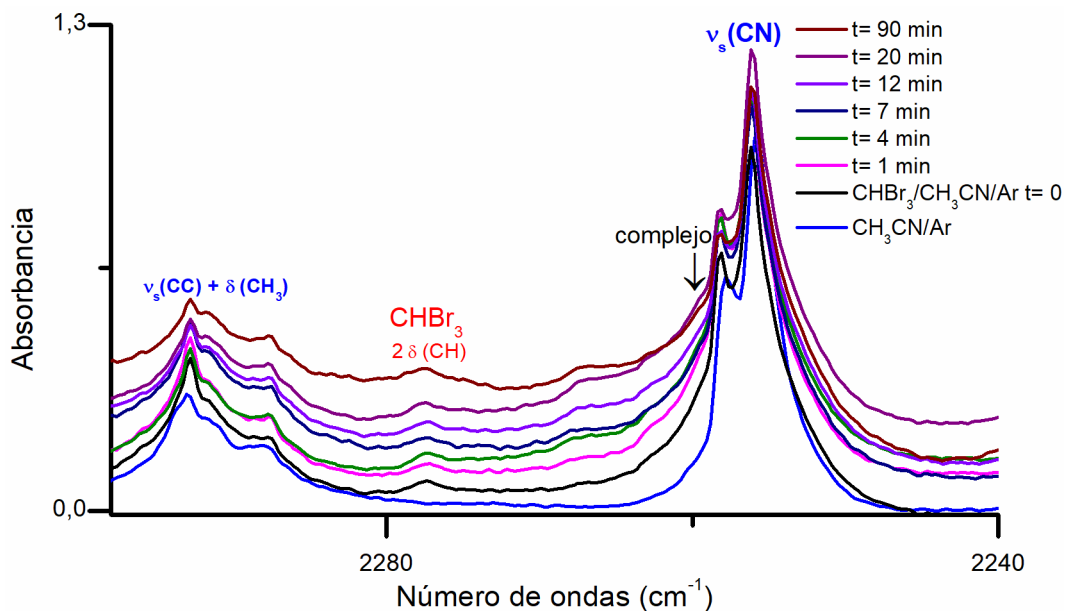


Figura 5.26. Espectros IR experimentales (normalizados según la absorción más intensa) de una matriz de  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  1:1000 (azul) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 transcurridos 0, 1, 4, 7, 12, 20 y 90 minutos de irradiación (de abajo hacia arriba). Se muestra la región entre  $1180\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

### 5.3.4.1 Cálculos teóricos complejo $\text{CHBr}_3 \cdots \text{CH}_3\text{CN}$

Los cálculos teóricos se realizaron con el software *Gaussian 09*, empleando la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). En primer lugar, se optimizaron las estructuras de los monómeros. En la Figura 5.27 se puede observar la estructura optimizada del  $\text{CH}_3\text{CN}$ . A partir de las estructuras optimizadas de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  se simularon sus espectros IR teóricos (Tabla 5.24 y 5.25, respectivamente).

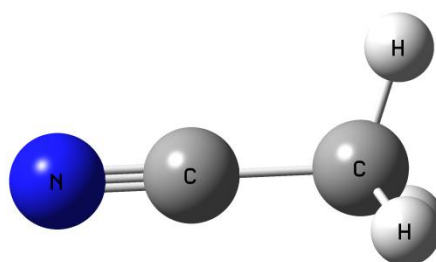


Figura 5.27. Estructura optimizada del  $\text{CH}_3\text{CN}$  con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).

Tabla 5.24. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de  $\text{CHBr}_3$  calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR	
	absoluta ( $\text{km/mol}$ )	Modo vibracional
3198,3	4,6	$\nu(\text{C-H})$
1170,1	43,0	$\delta(\text{C-H})$
622,2	128,4	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
527,8	< 1	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
219,0	< 1	"Umbrella" $\text{CBr}_3$
150,5	< 1	$\delta(\text{C-Br})$

Tabla 5.25. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de  $\text{CH}_3\text{CN}$  calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p). Las intensidades absolutas se expresan en  $\text{km/mol}$ .

B3LYP/6-311++G(d,p)		
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR absoluta	Modo vibracional
3115,8	1,3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3045,9	3,5	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2361,9	11,9	$\nu(\text{CN})$
1475,1	12,1	$\delta(\text{CH}_3)$
1411,8	3,0	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1061,6	2,2	$\nu$ rock ( $\text{CH}_3$ )
929,4	1,6	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$
382,4	< 1	$\delta(\text{CCN})$

Las evidencias experimentales sugieren que la interacción en el complejo ocurre entre el átomo de H del  $\text{CHBr}_3$  y el N del  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Por analogía con los datos de bibliografía del complejo  $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  se propuso la geometría lineal para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$ . La Figura 5.28 presenta la estructura optimizada del complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  perteneciente al grupo puntual de simetría  $\text{C}_3$ . La Tabla 5.26 presenta los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo  $\text{CHBr}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$  simulado teóricamente.

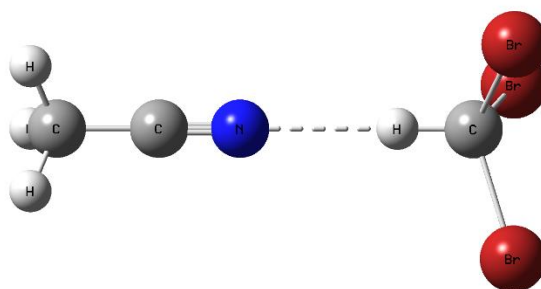


Figura 5.28. Estructura del complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  optimizada con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).

Tabla 5.26. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR absoluta (km/mol)	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
31178,0	205,0	-20,8	$\nu(\text{CH})$ en $\text{CHBr}_3$
3119,7	(< 1)	3,9	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3048,4	1,8	2,5	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2370,7	25,0	8,8	$\nu(\text{CN})$
1472,9	12,3	-2,2	$\delta(\text{CH}_3)$
1411,8	2,3	0	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1221,2	48,2	51,1	$\delta(\text{CH})$ en $\text{CHBr}_3$
1220,2	48,1	50,1	
1061,5	2,5	-0,1	$\nu$ rock ( $\text{CH}_3$ )
933,1	3,6	3,7	$\nu(\text{CC})$
618,4	125,8	-3,8	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
529,8	9,6	2,0	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
387,3	(< 1)	4,9	$\delta(\text{CCN})$
220,4	(< 1)	1,4	"Umbrella" $\text{CBr}_3$
150,6	(< 1)	0,1	$\delta$ ( $\text{CBr}_3$ )
67,9	(< 1)		
51,3	(< 1)		
51,1	(< 1)		
22,4	(< 1)		
11,7	(< 1)		
11,0	(< 1)		

La simulación teórica de los espectros IR del complejo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  se encontró en buen acuerdo con la evidencia experimental, incluso para el modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$ , a diferencia de algunos de los agregados estudiados anteriormente. Behera y colaboradores estudiaron teóricamente el complejo  $\text{CHCl}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$  en con métodos MP2 en buen acuerdo con los resultados en fase gaseosa ( $\Delta\nu_{\text{CH}} >$

0) [12], mientras que Ito obtuvo resultados consistentes para sus investigaciones en matrices criogénicas de Ar empleando métodos DFT ( $\Delta\nu_{\text{CH}} < 0$ ) [11]. Con el objetivo de comparar la predicción del corrimiento en el modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$ , se decidió realizar simulaciones del espectro IR empleando otras aproximaciones: B3LYP/6-311++G(3df,3pd), MP2/aug-cc-pVDZ y MP2/6-311G++(d,p). La Tabla 5.27 presenta los resultados de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades relativas y  $\Delta\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculados con los distintos métodos. Como puede verse, los cálculos utilizando el funcional híbrido B3LYP son los que se encuentran en mejor acuerdo los resultados obtenidos en matrices criogénicas de Ar.

En la introducción de este Capítulo, se describieron brevemente los fenómenos *red-shift* y *blue-shift*, para el análisis en estos términos se calcularon las distancias de enlace en el complejo y los monómeros. Por simplicidad, se tomaran como ejemplo los valores obtenidos mediante el método DFT (funcional B3LYP) y MP2, ambos con el conjunto de funciones base 6-311G++(d,p). Como puede verse en la Tabla 5.28, con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) se obtiene un  $\Delta R > 0$  ( $\Delta R = r_{\text{complejo}} - r_{\text{monómero}}$ ), es decir, un alargamiento en el enlace C-H de  $\text{CHBr}_3$  en el complejo respecto al monómero, consistente con el corrimiento hacia menores números de ondas observado en el espectro teórico y experimental, mientras que los enlaces CN y CC del  $\text{CH}_3\text{CN}$  se contraen ( $\Delta R < 0$ ). Por el contrario, los cálculos MP2 predicen un acortamiento en la longitud de todos los enlaces, lo cual conduce a corrimientos hacia mayores números de ondas. Estos resultados nos permiten confirmar la elección de la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) para el estudio teórico. La Tabla 5.29 presenta los valores de energías  $\Delta E^{\text{S/Corr}}$ ,  $\Delta E^{\text{CP}}$ , BSSE, GEOM y  $\Delta E$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para el complejo  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabla 5.27. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos calculados para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  con las aproximaciones B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd), MP2/aug-cc-pVDZ y MP2/6-311G++(d,p). Se presentan los valores con intensidades relativas mayores a 10 ( $I_{\text{IR}} > 10$ ).

Aproximación	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{IR}}$	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
B3LYP/6-311G++(d,p)	3178,0	100	<b>-20,3</b>	$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	2370,7	12,2	8,9	$\nu(\text{CN})$
	1221,2	23,5	51,5	$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3186,8	100	<b>-18,8</b>	$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	2371,1	11,4	8,6	$\nu(\text{CN})$
	1214,7	19,5	46,9	$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	1213,7	18,5	46,2	
	626,7	53,6	-6,5	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
	623,8	53,7	-4,4	
MP2/aug-cc-pVDZ	3201,9	100	<b>+8,1</b>	$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	1241,9	13,7	61,7	$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	686,7	29,6	-3,0	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
MP2/6-311G++(d,p)	3216,4	100,0	<b>+2,6</b>	$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	1251,9	26,2	52,9	$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
	690,3	44,8	-2,7	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$

Tabla 5.28. Parámetros geométricos para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) y MP2/6-311G++(d,p) ( $\Delta r = r_{\text{complejo}} - r_{\text{monómero}}$ ).

Aproximación	Enlace	r (Å)		$\Delta r$ (Å)
		Monómero	Complejo	
B3LYP/6-311G++(d,p)	C–H (CHBr <sub>3</sub> )	1,0810	1,0834	$2,4 \times 10^{-3}$
	CN	1,1527	1,1516	$-1,1 \times 10^{-3}$
	CC	1,4567	1,4552	$-1,5 \times 10^{-3}$
	N $\cdots$ H		2,2409	
MP2/6-311G++(d,p)	C–H (CHBr <sub>3</sub> )	1,0949	1,0948	$-0,1 \times 10^{-3}$
	CN	1,1856	1,1838	$-1,8 \times 10^{-3}$
	CC	1,4709	1,4697	$-1,2 \times 10^{-3}$
	N $\cdots$ H		2,0972	

Tabla 5.29. Energías  $\Delta E^{\text{S/Corr}}$ ,  $\Delta E^{\text{CP}}$ , BSSE, GEOM y  $\Delta E$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

$\Delta E^{\text{S/Corr}}$	$\Delta E^{\text{CP}}$	BSSE	GEOM	$\Delta E$
-16,11	-15,65	-1,25	-0,80	-14,85

### 5.3.4.1.1 Análisis NBO

La interpretación de las interacciones intermoleculares en el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  se realizó en términos de la teoría NBO. La energía de interacción de segundo orden ( $E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ) más importante para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  resultó la transferencia de carga desde el orbital no enlazante (lp) del átomo de N del  $\text{CH}_3\text{CN}$  al orbital vacío  $\sigma_{\text{C-H}}^*$  del  $\text{CHBr}_3$ , como se esquematiza en la Figura 5.29. El cálculo de esta energía con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) resultó ser de  $18,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y la energía transferida (q) de  $-0,0115 \text{ e}$  (Tabla 5.30).

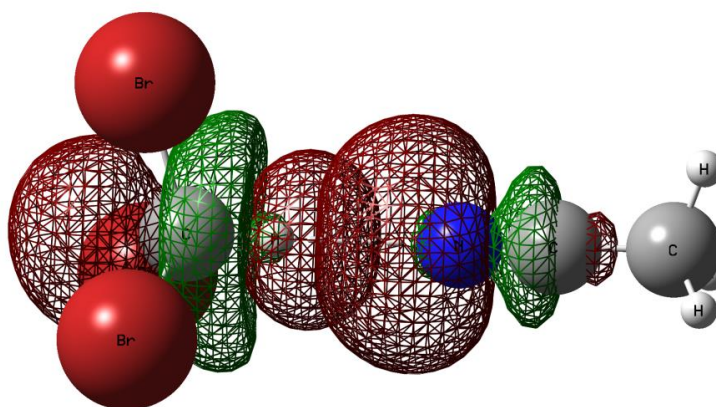


Figura 5.29. Representación esquemática de la interacción orbital más importante ( $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ ) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  calculada con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).

Tabla 5.30. Energías de interacción de segundo orden ( $E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ) en términos NBO y carga transferida (q) calculadas con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$ .

Interacción orbital	$E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	q (e)
$\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$	-18,91	-0,0115



### 5.3.4.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales

Las simulaciones teóricas calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) presentaron resultados consistentes con los obtenidos experimentalmente en matrices criogénicas de Ar, como puede observarse en la Tabla 5.31.

Tabla 5.31. Comparación de los número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos de los complejos  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  (calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p)).

Matriz de Ar		B3LYP/6-311G++(d,p)		Asignación tentativa
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
3031,9	-31,2	-20,8		$\nu(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
2259,5	1,1	8,8		$\nu(\text{CN})$
1185,0	31,9	51,1		$\delta(\text{C-H})$ en $\text{CHBr}_3$
1171,4	18,3	50,1		
1040,9	2,7	-0,1		$\nu$ rock ( $\text{CH}_3$ )
918,5	1,6	3,7		$\nu$ (CC)
659,9/656,9/654,9	-6,3/-9,3/-11,3	-3,8		$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$

### 5.3.5 Complejos de van der Waals $\text{CHBr}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$

El agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) es una de las sustancias más estudiadas en diversos campos, como el biológico, físico-químico y ambiental. Particularmente, el estudio de la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre haloformos y agua, a través del enlace C–H del haloformo como posible donador de protones y el átomo de O del  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ ), ha despertado gran interés. Estas interacciones han sido investigadas por su rol en diferentes fenómenos químicos y bioquímicos [42]. Estudios experimentales utilizando la técnica de matrices criogénicas de gases inertes han permitido aislar y caracterizar los complejos  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$  y  $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ . Los espectros FTIR mostraron corrimientos del modo vibracional  $\nu(\text{CH})$  hacia menores números de ondas para el complejo  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ , mientras que para  $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$  el corrimiento fue hacia mayores números de ondas [10,11]. Recientemente, Ramasami y Ford realizaron un estudio teórico, empleando métodos *ab initio*, de los complejos  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$  y  $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ , y en ambos casos predijeron corrimientos del modo vibracional  $\nu(\text{CH})$  hacia mayores números de ondas [5]. No se encontraron en la literatura reportes experimentales de complejos entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  es una de las pocas excepciones que presenta rotación cuando se encuentra aislada en matrices criogénicas de gases inertes. Por este motivo, el espectro IR del  $\text{H}_2\text{O}$  presenta numerosas absorciones vibrorrotacionales, que dependerán de las condiciones experimentales en las cuales se encuentre. Además, el  $\text{H}_2\text{O}$  puede formar diversos homo y heteroagregados, que han sido ampliamente estudiados en la literatura [43–46] y por nuestro grupo de investigación [47]. Se realizó una matriz de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 1:100 como blanco para el estudio posterior de complejos  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$ , las asignaciones propuestas para los espectros IR obtenidos se presentan en la Tabla 5.32.

Tabla 5.32. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales asignados al  $\text{H}_2\text{O}$  y sus agregados en una matriz formada a partir del depósito de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 1:100.

Matriz Ar		Asignación tentativa		Ref
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional		
3778,2	$\text{H}_2\text{O}$	vibrorrotación		3776 <sup>a</sup>
3754,4	$\text{H}_2\text{O}$	vibrorrotación		3756 <sup>a</sup>
3733,2	$\text{H}_2\text{O}$	(Q)		3733
3731,4	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2/(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$		3731,4 <sup>b</sup>
3724,1	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2$			3724,2 <sup>b</sup>
3712,3	$\text{H}_2\text{O}$			3711 <sup>b</sup>
3706,4	$(\text{H}_2\text{O})_2$			3708,7 <sup>b</sup>
3698,1	$(\text{H}_2\text{O})_3$			3700 <sup>a</sup>
3639,4	$\text{H}_2\text{O}$	(Q)		3638 <sup>a</sup>
3633,9	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2/(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$		3634 <sup>a</sup>
3573,1	$(\text{H}_2\text{O})_2$			3574 <sup>a</sup>
3566,3	$(\text{H}_2\text{O})_2\cdots\text{N}_2$			3566 <sup>a</sup>
3562,9	$(\text{H}_2\text{O})_3$			3517 <sup>a</sup>
1624,7	$\text{H}_2\text{O}$	vibrorrotación		1623 <sup>a</sup>
1612,1	$(\text{H}_2\text{O})_2$			1611 <sup>a</sup>
1602,2	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2/(\text{H}_2\text{O})_2$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$		1602 <sup>b</sup>
1599,7	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2$			1599,7 <sup>b</sup>
1598,4	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}_2$			1598,2 <sup>b</sup>
1593,2	$(\text{H}_2\text{O})_2$			1593 <sup>b</sup>
1590,9	$\text{H}_2\text{O}$			1590 <sup>b</sup>
	(Q)			

a. Ref.[44]. b. Ref. [43].

Se preparó una mezcla de  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:200 mediante técnicas manométricas estándares. Esta mezcla fue depositada a temperaturas cercanas a 10 K sobre la ventana interna (CsI) del equipo de matrices. El espectro FTIR obtenido se comparó con los espectros de los monómeros aislados en condiciones similares. El espectro FTIR de la matriz resultante mostró las bandas características de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . También se encontró evidencia de formación de los homoagregados  $(\text{CHBr}_3)_2$  y  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Adicionalmente, se observaron bandas, que no se encontraron presentes en los

espectros de los monómeros. En la región de absorción del  $\text{CHBr}_3$  aparecieron las bandas en  $3058,1$ ;  $1597,7$ ;  $1594,9$ ;  $1179,4$  y  $660,0 \text{ cm}^{-1}$ , como se puede observar en la Figura 5.30 en escala real. Por otro lado, en la región de absorción del  $\text{H}_2\text{O}$ , se observó la aparición de nuevas bandas de absorción en  $3727,2$ ;  $3637,9$ ;  $1597,7$  y  $1594,9 \text{ cm}^{-1}$ ; en la Figura 5.31 se presentan estas regiones de absorción, con las bandas normalizadas respecto a la más intensa, para una mejor visualización. Estas señales se asignaron tentativamente al complejo  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$  (Tabla 5.33). A diferencia de lo ocurrido en las matrices  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  (1:1:200) y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1:200), en la matriz  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  (1:1:200) se observó una relación de intensidades similar entre las bandas asignadas al homooagregado  $(\text{CHBr}_3)_2$  y las atribuidas al heteroagregado  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$ .

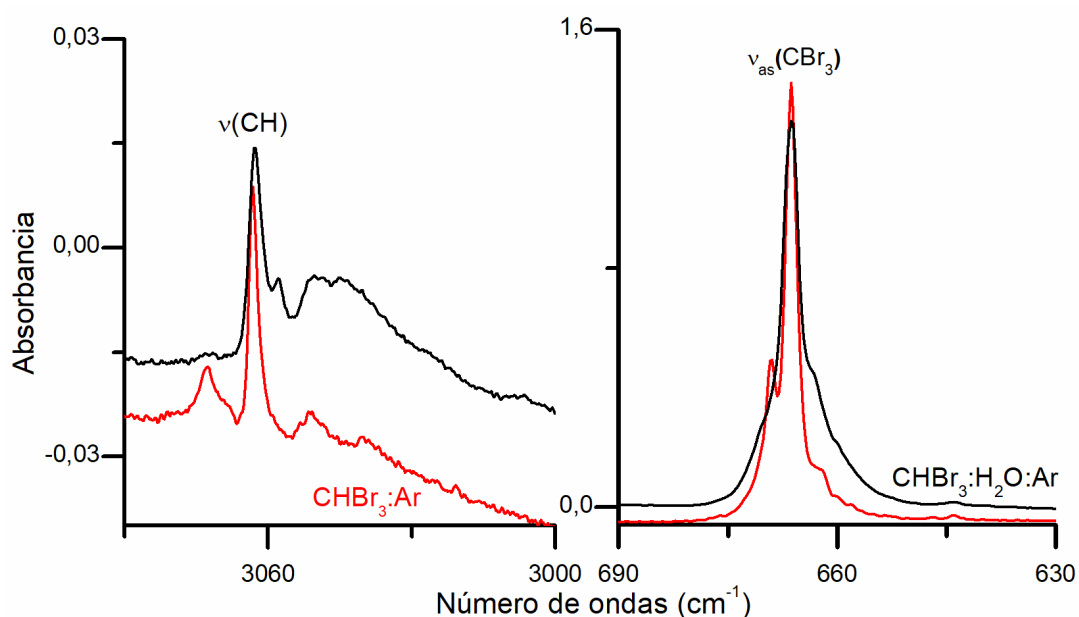


Figura 5.30. Espectros FTIR de matrices conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 (rojo) y  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 (negro) en la región entre  $3090\text{--}3000$  y  $690\text{--}630 \text{ cm}^{-1}$ . Espectros colectados con una resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.

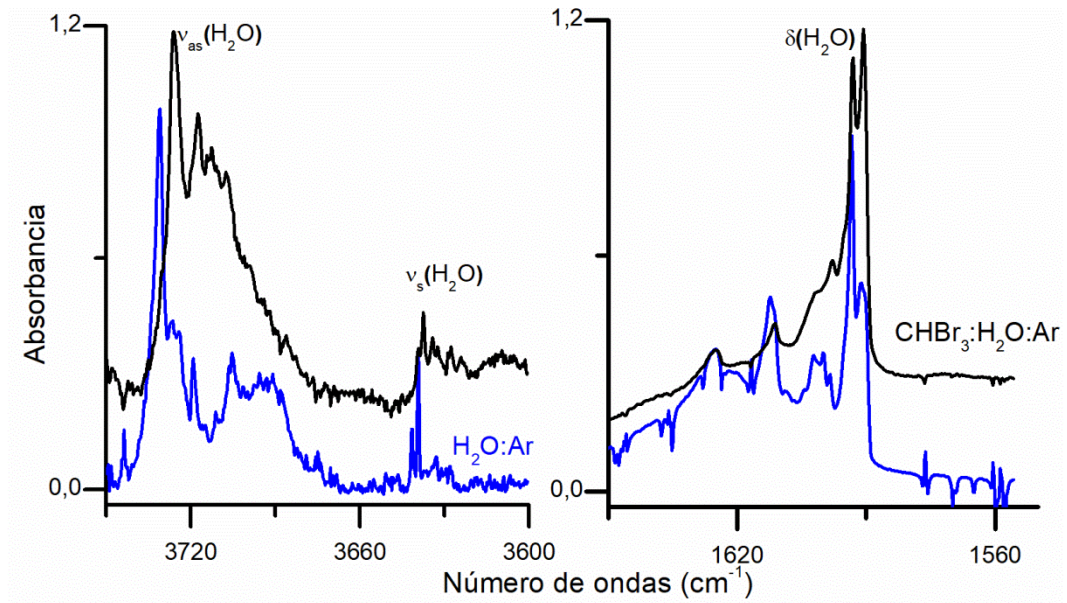


Figura 5.31. Espectros FTIR de matrices conteniendo H<sub>2</sub>O:Ar en proporción 1:100 (azul) y CHBr<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:Ar en proporción 1:1:200 (negro) en la región entre 3750–3600 y 1650–1550 cm<sup>-1</sup>. Los espectros se encuentran normalizados respecto a la banda más intensa. Espectros colectados con una resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 64 acumulaciones.

Tabla 5.33. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales asignadas a los complejos  $\text{CHBr}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{CHBr}_3)_2$  aislados en matriz Ar.

Matriz Ar		Asignación tentativa	
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional
3727,2	-6,0	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	
3717,9	-15,3	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$
3707,8	-25,4	$(\text{H}_2\text{O})_2$	
3637,9	-1,5	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	
3634,5	-3,5	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$
3058,1	-5,5	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	
3050,6	-13,0	$(\text{CHBr}_3)_2$	$\nu(\text{CH})$
3045,3	-18,3	$(\text{CHBr}_3)_2$	
2268,0	-9,6	$(\text{CHBr}_3)_2$	$2 \delta(\text{CH})$
1601,7	11,7	$(\text{H}_2\text{O})_2$	
1597,7	7,7	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	
1594,9	4,9	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1591,8	1,8	$(\text{H}_2\text{O})_2$	
1305,5	-28,2	$(\text{CHBr}_3)_2$	$2 \nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
1179,4	26,3	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	
1150,7/1146,7	-4,7/-6,4	$(\text{CHBr}_3)_2$	$\delta(\text{CH})$
663,3	0,1	$(\text{CHBr}_3)_2$	
660,0	-6,1	$\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{H}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$

### 5.3.5.1 Fotoquímica del complejo $\text{CHBr}_3 \cdots \text{OH}_2$

La matriz resultante del depósito de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  (1:1:200) se irradió con luz UV-visible en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) empleando una lámpara de arco. La irradiación se realizó durante 15 y 30 segundos y 1, 2, 4, 7, 12, 20, 30, 50 y 90 minutos. Luego de cada período se tomaron espectros FTIR para monitorear la evolución fotoquímica del sistema. Los resultados experimentales permitieron observar el aumento de la intensidad de absorción de las bandas correspondientes a los sitios de matriz de  $\text{CHBr}_3$  discutidos en la Sección 5.3.1. Adicionalmente, se observó el incremento en la intensidad de absorción IR de las bandas asignadas al complejo  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$  y al dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$ , en menor medida que el caso anterior. En la Figura 5.32 se puede observar la región de absorción del modo  $\nu(\text{C-H})$  del  $\text{CHBr}_3$  y de la deformación  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ . Los espectros se presentan normalizados respecto a la banda más intensa para una mejor visualización. El sitio de matriz correspondiente al modo  $\nu(\text{C-H})$  en  $3073,0 \text{ cm}^{-1}$  (panel izquierdo) no presentó una intensidad apreciable en la matriz inicial. Sin embargo, este sitio incremento su intensidad IR después de la exposición a la luz UV-visible, al igual que la banda en  $3058,1 \text{ cm}^{-1}$  asignada al complejo  $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{O}_2\text{H}$ . En la región del modo  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , también se observó una intensificación de las bandas asignadas a  $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{O}_2\text{H}$  (panel derecho).

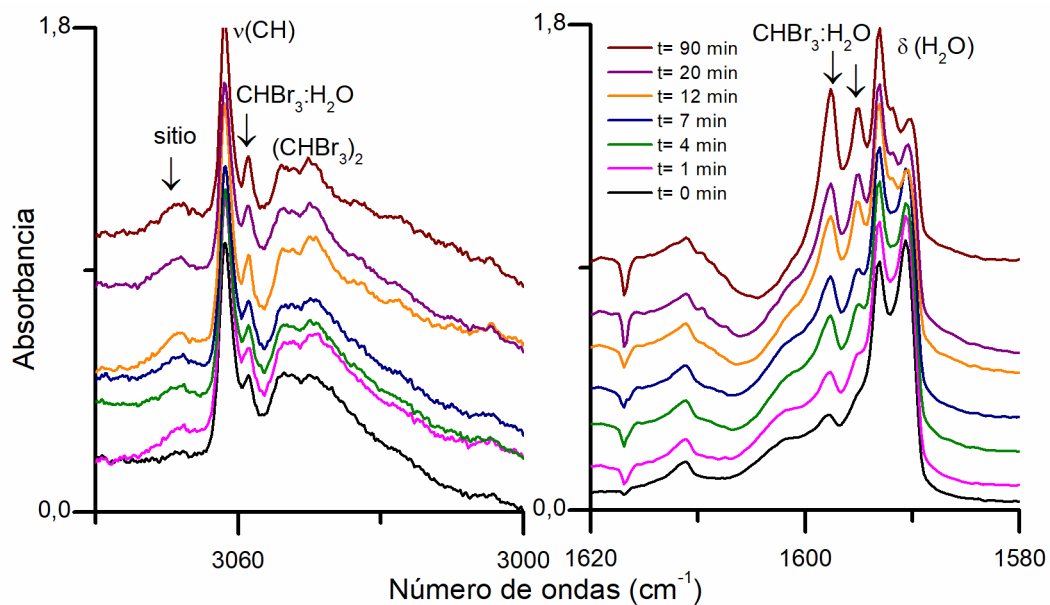


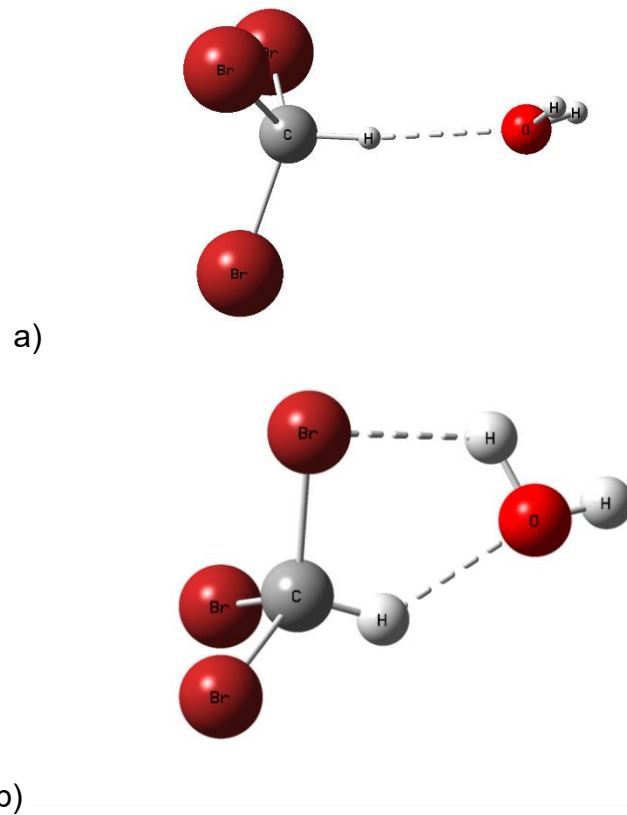
Figura 5.32. Espectros IR experimentales de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporción 1:1:200 luego de la exposición a luz UV-visible durante 0, 1, 4, 7, 12, 20 y 90 minutos (de abajo hacia arriba) en la región entre 3090–3000 y 1620–1580  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se encuentran normalizados respecto a la banda más intensa. Espectros colectados con una resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones.



### 5.3.5.1 Cálculos computacionales del complejo $\text{CHBr}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$

Ito y colaboradores estudiaron teóricamente el complejo  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$  empleando la aproximación B3LYP/6-311++G(3df,3pd). De esta manera, encontraron un único mínimo de energía correspondiente a una estructura con un ángulo  $\text{CH} \cdots \text{O}$  cercano a  $180^\circ$  [11]. En la literatura, se encontró una estructura análoga como mínimo de energía para el complejo  $\text{CHF}_3:\text{H}_2\text{O}$ , optimizada con el nivel de teoría MP2 en combinación con los conjuntos de funciones base 6-311++G(d,p) y aug-cc-pVDZ [8]. Posteriormente, Ramasami y colaboradores, reportaron tres mínimos de energía para el complejo  $\text{CHF}_3:\text{H}_2\text{O}$  1:1 con la aproximación MP2/aug-cc-pVXZ con  $X = \text{D}, \text{T}$ . La estructura de menor energía correspondió al complejo  $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ , seguida del complejo donde un átomo de H y uno de O del  $\text{H}_2\text{O}$  interaccionaron con átomos de H y F del  $\text{CHF}_3$ . En la tercera estructura, de mayor energía, dos átomos de F diferentes interaccionaron con dos átomos de H del  $\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, los autores encontraron la segunda estructura como el único mínimo de energía con la aproximación CCSD(T)/L1a\_3, y propusieron que las otras dos estructuras correspondían a “artefactos” generados por el pequeño tamaño de las bases empleadas [10].

Recientemente, se reportaron estudios teóricos con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ del complejo  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$  1:1. Los autores encontraron dos mínimos de energía: el mínimo global  $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ , con un ángulo  $\text{CHO}$  cercano a  $180^\circ$ , y la segunda estructura, donde la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  interaccionó a través del átomo de O y uno de H con el átomo de H y uno de Br del  $\text{CHBr}_3$ , respectivamente [5]. En la Figura 5.33, se pueden observar las dos estructuras propuestas para el complejo  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$  a partir de los estudios teóricos reportados previamente en la literatura [5,10,11]. A partir de las estructuras optimizadas de los monómeros, se optimizaron estas estructuras y posteriormente se simularon los espectros IR teóricos con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). Se encontró que la estructura a) fue la única que convergió sin frecuencias imaginarias, en buen acuerdo con el estudio teórico y en matrices de Ar realizado para el complejo  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ . La Tabla 5.34 presenta los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo  $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$  (perteneciente al grupo puntual de simetría  $\text{C}_s$ ) calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).



b)  
Figura 5.33. Estructuras propuestas para el complejo CHBr<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O a partir de las referencias [5,8,10,11].

Tabla 5.34. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  (correspondiente a la estructura representada en la Figura 5.33 a) calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). Se presentan las intensidades absolutas (Km/mol) y relativas.

B3LYP/6-311G++(d,p)		Intensidad IR absoluta	Intensidad IR relativa	Asignación
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Km/mol		Modo vibracional
3920,6	-3,3	76,7	30,7	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$
3817,5	-1,1	20,0	8,0	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$
3172,9	-25,4	153,4	61,5	$\nu(\text{CH})$
1619,6	17,1	78,4	31,4	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1238,2	68,1	42,7	17,1	$\delta(\text{CH})$
1216,7	46,9	47,2	18,9	
620,5	-1,7	135,2	54,2	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
617,6	-3,7	137,7	55,2	
531,5	3,7	5,8	2,3	$\nu_{\text{s}}(\text{CBr}_3)$
233,8		45,3	18,2	
221,7	2,7	<1	<1	"Umbrella" $\text{CBr}_3$
150,7	0,2	2,7	1,1	$\delta(\text{C-Br})$
150,1	-0,2	<1	<1	
128,3		249,5	100	
109,4		<1	<1	
32		14,9	6	
26,3		8,0	3,2	
5,4		4,2	1,7	

La Tabla 5.35 presenta los valores de energía (E) y energía con corrección de punto cero ( $E^{\text{ZP}}$ ) para las estructura optimizada del complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$ . Además se calcularon los valores de energía y errores involucrados:  $\Delta E^{\text{S/Corr}}$ ,  $\Delta E^{\text{CP}}$ , BSSE, GEOM,  $\Delta E$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , los resultados se presentan en la Tabla 5.36.

Tabla 5.35. Valores de energía (E), energía corregidas por la energía de punto cero ( $E^{ZP}$ ) y energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

E	$E^{ZP}$	$\Delta G^\circ$
-20573716,63	-54005726512,50	-54006018465,00

Tabla 5.36. Energías  $\Delta E^{S/Corr}$ ,  $\Delta E^{CP}$ , BSSE, GEOM y  $\Delta E$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p).

$\Delta E^{S/Corr}$	$\Delta E^{CP}$	BSSE	GEOM	$\Delta E$
-17,61	-14,90	-2,80	0,08	-14,77

### 5.3.5.1.1 Análisis NBO

Las interacciones orbitales para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  se interpretaron en términos NBO con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). La Figura 5.34 muestra una representación esquemática de la interacción orbital más importante. La energía de interacción de segundo orden ( $E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ) es de 18,37  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la transferencia de carga desde el orbital no enlazante (lp) del átomo de O del  $\text{H}_2\text{O}$  al orbital vacante  $\sigma_{\text{C-H}}^*$  del  $\text{CHBr}_3$ , como puede verse en la Tabla 5.37.

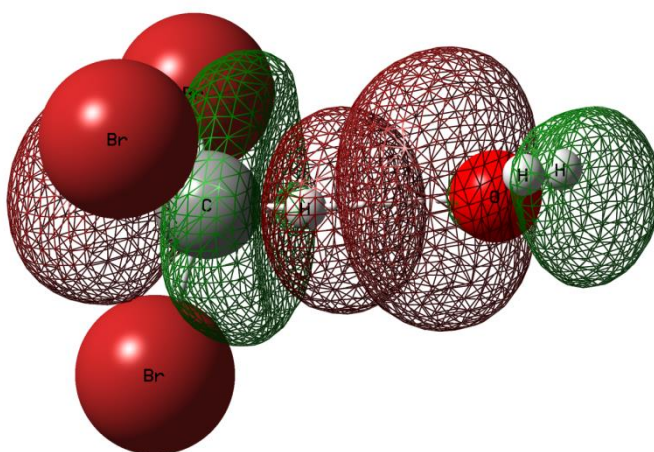


Figura 5.34. Representación esquemática de la interacción orbital más importante ( $\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ ) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  calculada con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p).

Tabla 5.37. Energías de interacción de segundo orden ( $E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ) en términos NBO y carga transferida ( $q$ ) calculadas con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$ .

Interacción orbital	$E_{i\rightarrow j}^{(2)}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$q$ (e)
$\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$	-18,37	$-8,4 \times 10^{-3}$

### 5.3.5.2 Comparación de cálculos teóricos y resultados experimentales

Los espectros IR simulados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p) reprodujeron con buen acuerdo los resultados experimentales en condiciones de matrices criogénicas. La Tabla 5.38 presenta una comparación de los resultados experimentales y teóricos.

Tabla 5.38. Comparación de los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos para el complejo  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  (calculados con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p)).

Matriz de Ar		B3LYP/6-311G++(d,p)	Asignación tentativa
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
3727,2	-6,0	-3,3	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$
3634,5	-3,5	-1,1	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$
3058,1	-5,5	-25,4	$\nu(\text{CH})$
1597,7	7,7	17,1	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1594,9	4,9		
1179,4	26,3	46,9	$\delta(\text{CH})$
660,0	-6,1	-1,7	$\nu_{\text{as}}(\text{CBr}_3)$
		-3,8	

## 5.4 Conclusiones

---

En este Capítulo se presentó el estudio del espectro experimental de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CDBr}_3$  en condiciones de matrices criogénicas de gases inertes. Para ello, se realizaron diferentes estudios del comportamiento de sus bandas de absorción IR mediante diversas estrategias experimentales: modificando el gas de matriz (Ar y  $\text{N}_2$ ), empleando diferentes proporciones de la mezcla  $\text{CHBr}_3\text{:Ar}$ , utilizando la técnica de *annealing* y la técnica de fotoquímica en matrices. De esta manera, se lograron asignar tentativamente las bandas de diferentes agregados moleculares  $(\text{CHBr}_3)_2$ ,  $(\text{CDBr}_3)_2$  y  $(\text{CDBr}_3)_3$ . Además, se propusieron posibles estructuras de estos homoagregados y se simularon los espectros teóricos utilizando la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p), obteniendo un buen acuerdo con los resultados experimentales.

Posteriormente, se estudiaron posibles complejos de van der Waals entre  $\text{CHBr}_3$  y sustancias de interés atmosférico. Se encontró evidencia experimental de la formación de los heteroagregados  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ ,  $\text{HCBBr}_3\cdots\text{CO}$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  y  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$ , en matriz de Ar. Mediante la técnica de fotoquímica en matrices criogénicas se observó que las bandas asignadas a estos heteroagregados incrementaron su intensidad de absorción IR con el tiempo de irradiación en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), lo cual resultó una herramienta adicional para nuestra asignación. Otra herramienta valiosa fueron los cálculos computacionales con la aproximación B3LYP/6-311G++(d,p). En primer lugar, se optimizaron las estructuras de los diferentes complejos intermoleculares. Luego, se simularon los espectros IR, que resultaron consistentes con la evidencia experimental y los datos de literatura. Además, el análisis NBO permitió interpretar la naturaleza de las interacciones entre las distintas especies.

Los espectros teóricos en la región del estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  de los haloformas han presentado desacuerdos en la literatura. En esta Tesis, también se encontraron diferencias entre la evidencia experimental y las simulaciones teóricas en dicha región. Este efecto ha sido atribuido a efectos de la matriz en la literatura. En el caso de los heteroagregados  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$  y  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$  los cálculos teóricos predijeron  $\Delta\nu > 0$ . Sin embargo, experimentalmente se observaron corrimientos hacia menores números de ondas en la señal correspondiente al estiramiento  $\nu(\text{CH})$  del  $\text{CHBr}_3$ , y con baja intensidad. Por este motivo, se estudió el comportamiento de sus señales en función de la proporción de CO empleada, como herramienta para confirmar las asignaciones propuestas.

Por otro lado, se predijo para los complejos  $(\text{CHBr}_3)_n$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  y  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  que el corrimiento del modo  $\nu(\text{CH})$  del  $\text{CHBr}_3$  ocurriría hacia

menores números de ondas, lo cual se corresponde con la evidencia experimental. El heteroagregado  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$  presentó una intensificación en este modo vibracional muy interesante y característico del fenómeno “*red-shift*”. Por este motivo, se decidió evaluar la reproducción de su espectro con otros métodos teóricos reportados en la literatura para el estudio de sistemas similares. Nuevamente, se encontró que la aproximación elegida es la que mejor reproduce los resultados obtenidos utilizando la técnica de aislamiento en matrices criogénicas de gases inertes.

Estos resultados se compararon con los obtenidos para matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{CS}_2:\text{Ar}$  y  $\text{CDBr}_3:\text{CS}_2:\text{Ar}$  en el marco de la Tesis de Licenciatura de Agustina Piccolini. Las mezclas se prepararon en proporciones 1:1:200, 1:2:200 y 2:1:200 en cada caso, con el objetivo de evaluar el comportamiento de las bandas asignadas a los heteroagregados con la proporción de los monómeros. Se encontró experimentalmente evidencia de la formación del complejo  $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCBBr}_3$ . El modo  $\nu(\text{C}-\text{H})$  en el complejo presentó corrimientos hacia menores números de ondas, en buen acuerdo con los resultados teóricos. Además este complejo posee la estructura más favorable energéticamente. En estas experiencias, se observaron las bandas características de los dímeros  $(\text{CHBr}_3)_2$  y  $(\text{CDBr}_3)_2$  y los sitios de matriz caracterizados en este Capítulo.



## 5.5 Referencias

---

- [1] Jeffrey, G. A. "An Introduction to Hydrogen Bonding: Book Reviews", **120**, (1998).
- [2] Hobza, P., Havlas, Z. "Blue-shifting hydrogen bonds", *Chem. Rev.* **100**, 4253–4264 (2000).
- [3] Matsuura, H., Yoshida, H., Hieda, M., Yamanaka, S.Y., Harada, T., Shin-Ya, K., Ohno, K. "Experimental Evidence for Intramolecular Blue-Shifting C-H...O Hydrogen Bonding by Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13910–13911 (2003).
- [4] Man, N. T. H., Nhan, P. L., Vo, V., Quang, D. T., Trung, N. T. "An insight into CH...N hydrogen bond and stability of the complexes formed by trihalomethanes with ammonia and its monohalogenated derivatives", *Int. J. Quantum Chem.* **117**, 25338 (2017).
- [5] Ramasami, P., Ford, T. A. "An ab initio study of some hydrogen-bonded complexes of chloroform and bromoform: red-shifted or blue-shifted hydrogen bonds?", *Theor. Chem. Acc.* **139**, (2020).
- [6] Herrebout, W. A., Melikova, S. M., Delanoye, S.N., Rutkowski, K. S., Shchepkin, D. N., Van Der Veken, B.J. "A Cryosolution Infrared Study of the Complexes of Fluoroform with Ammonia and Pyridine: Evidence for a C-H...N Pseudo Blue-Shifting Hydrogen Bond". *J. Phys. Chem. A* **109**, 3038-3044 (2005).
- [7] Sosulin, I.S., Tyurin, D.A., Feldman, V.I. "Radiation-Induced Transformation of CHF<sub>3</sub>...CO to the CF<sub>3</sub>...CO Complex: Matrix Isolation and Ab Initio Study", *J. Phys. Chem. A* **124**, 1954–1958 (2020).
- [8] Gopi, R., Ramanathan, N., Sundararajan, K. "Blue-shift of the C-H stretching vibration in CHF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O complex: Matrix isolation infrared spectroscopy and ab initio computations", *Chem. Phys.* **476**, 36–45 (2016).
- [9] Gopi, R., Ramanathan, N., Sundararajan, K. "Experimental evidence for the blue-shifted hydrogen-bonded complexes of CHF<sub>3</sub> with π-electron donors". *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectrosc.* **181**, 137–147(2017).
- [10] Sosulin, I.S., Tyurin, D.A., Feldman, V.I. "CHF<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O complex revisited: a matrix isolation and ab initio study". *Struct Chem.* **30**, 559–566 (2019).
- [11] Ito, F. "Matrix-isolation infrared studies of 1:1 molecular complexes containing chloroform (CHCl<sub>3</sub>) and Lewis bases: Seamless transition from blue-shifted to red-shifted hydrogen bonds". *J. Chem. Phys.* **137**, 14505 (2012).
- [12] Behera, B., Das, P. K. "Blue-Shifted Hydrogen Bonding in the Gas Phase CH/D<sub>3</sub>CN...HCCl<sub>3</sub> Complexes". **123**, 1830–1839 (2019).

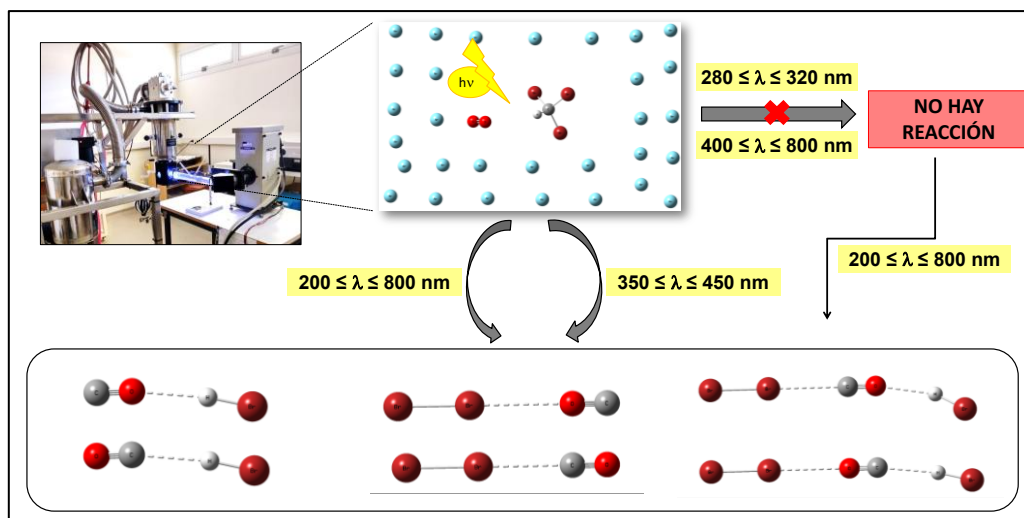
- [13] Lasson, E., Nielsen, C. J. "Reaction between atomic oxygen and bromomethanes studied by matrix isolation infrared spectroscopy", *Acta Chem. Scand.* **51**, 1–7 (1997).
- [14] Shishkina, S. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Semynozhenko, V. P., Bogashchenko T.Y. Lyapunov A.Y. Kirichenko T.I. "Halogen... $\pi$  interactions in the complexes of fluorenonophane with haloforms", *Struct. Chem.* **33**, 257–266 (2022).
- [15] Kagarise, R. E. "Solvent effects on infrared frequencies-IV. The effect of acetone on the C-D bands of some deuterated haloforms". *Spectrochim. Acta* **19**, 629–637 (1963).
- [16] Bürger, H., Cichon, J. "Schwingungsspektren und kraftkonstanten symmetrischer kreisel-VI:  $\text{HCBr}_3$ ,  $\text{DCBr}_3$ ,  $\text{HSiBr}_3$  und  $\text{DSiBr}_3$ ". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **27**, 2191–2197 (1971).
- [17] Ross, A. J., Hollenstein, H. A., Marquardt, R. R., Quack, M. "Fermi Resonance in the Overtone Spectra of the CH Chromophore in Bromoform". *Chem. Phys. Lett.* **156**, 455–462 (1989).
- [18] Mikulec, J., Černý Č. "I.r. spectra of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CHBr}_3$  in argon matrices". *Spectrochim Acta, Part A* **43**, 849–851 (1987).
- [19] Carver, T. G., Andrews, L. "Matrix infrared spectrum and bonding in the dibromomethyl radical". *J. Chem. Phys.* **50**, 4223–4234 (1969).
- [20] Meister, A. G., Rosser, S. E., Cleveland, F. F. "Substituted methanes. I. Raman and infra-red spectral data, assignments, and force constants for some tribromomethanes". *J. Chem. Phys.* **18**, 346–354 (1950).
- [21] Ault, B. S., Andrews, L. "Proton radiolysis of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$  at high dilution in argon during condensation at 15°K. Infrared spectra of the  $\text{CHX}_2^+$ ,  $\text{CHX}_2^-$ , and  $\text{CHX}_3^-$  molecular ions". *J. Chem. Phys.* **63**, 1411–1418 (1975).
- [22] Andrews, L., Wight, C. A., Prochaska, F.T., McDonald, S. A., Ault, B. S. "Vacuum-ultraviolet photoionization of bromoform and its chlorine substituted counterparts during condensation with argon at 15 K. Infrared spectra of the  $(\text{CHX}_2^+)X$  and  $X-\text{HCX}_2$  molecular ions". *J. Mol. Spectrosc.* **73**, 120–143 (1978).
- [23] Barnes, A. J. "Matrix isolation studies of hydrogen bonding e An historical perspective". *J Mol Struct.* **1163**, 77–85 (2018).
- [24] Bhattacharya, I., Sadhukhan, J., Biswas, S., Chakraborty, T. "Medium-Dependent Crossover from the Red to Blue Shift of the Donor's Stretching Fundamental in the Binary Hydrogen-Bonded Complexes of  $\text{CDCl}_3$  with Ethers and Ketones". *J. Phys. Chem. A* **124**, 7259–7270 (2020).
- [25] Paulson, S. L., Barnes, A. J. "Trihalogenomethane - base complexes studied by vibrational spectroscopy in low-temperature matrices". *J. Mol. Struct.* **80**,

- 151–158 (1982).
- [26] Banerjee, P., Bhattacharya, I. "Direct matrix isolation IR spectroscopic evidence of halogen bonding from a comparative study of complexes of  $\text{CBr}_4$  and  $\text{CCl}_4$  with acetone and formic acid", *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectrosc.* **250**, 119355 (2021).
- [27] Oswald, S., Coussan, S. "Chloroform-nitrogen aggregates: Upshifted CH and downshifted CCl stretching vibrations observed by matrix isolation and jet expansion infrared spectroscopy". *Low Temperature Physics.* **45**, 750–759 (2019).
- [28] Oram, B. K., Monu, Bandyopadhyay, B. "An IR spectroscopic investigation of blue shifting C–H...Cl hydrogen bonds in room temperature solution: Homomeric and mixed dimers of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ". *J. Mol. Struct.* **1295**, 136749 (2024).
- [29] Kryachko, E., Scheiner, S. "CH...F Hydrogen Bonds. Dimers of Fluoromethanes", *J. Phys. Chem. A* **108**, 2527–2535 (2004).
- [30] Sobanska, S., Houjeij, H., Coussan, S., Aupetit, C., Taamalli, S., Louis, F., Cantrel, L., Gregoire, A.C., Mascetti, J. "Infrared matrix-isolation and theoretical studies of interactions between  $\text{CH}_3\text{I}$  and water", *J. Mol. Struct.* **1236**, 130342 (2021).
- [31] Erickson III, D.J., Zepp, R.G., Atlas, E. "Ozone depletion and the air-sea exchange of greenhouse and chemically reactive trace gases", *Chemosph. Glob. Chang. Science.* **2**, 137–149 (2000).
- [32] Yurganov, L., Rakitin, V. "Two Decades of Satellite Observations of Carbon Monoxide Confirm the Increase in Northern Hemispheric Wildfires", *Atmosphere* **13**, 1–12 (2022).
- [33] Tamone, L.M., Picone, A.L., Romano, R.M. "New insights into the Ar-matrix-isolation FTIR spectroscopy and photochemistry of dichloroacetyl chloride,  $\text{ClC(O)CHCl}_2$ : Influence of  $\text{O}_2$  and comparison with gas-phase photochemistry", *J. Photochem. Photobiol.* **6**, 100019 (2021).
- [34] Abe, H., Yamada, K. "Spectroscopic identification of the  $\text{CO-H}_2\text{O}$  2-1 cluster trapped in an argon matrix", *J. Chem. Phys.* **121**, 7803–7812 (2004).
- [35] Romano, R. M., Della Védova, C.O., Downs, A.J., Tobon, Y.A., Willner, H. "New members of an old family: Isolation of  $\text{IC(O)Cl}$  and  $\text{IC(O)Br}$  and evidence for the formation of weakly bound  $\text{Br}\cdots\text{CO}$ ". *Inorg. Chem.* **44**, 3241–3248 (2005).
- [36] Schriver, A., Schriver-Mazzuoli, L., Chaquin, P., Bahou, M. "Infrared Spectra of Matrix-Isolated  $[\text{OC}\cdots\text{X}_2]$  and  $[\text{CO}\cdots\text{X}_2]$  Complexes ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and ab Initio Calculations", *J. Phys. Chem. A* **103**, 2624–2631 (1999).
- [37] Guan, H., Wang, X., Liu, X., Yuan, L., Li, J., Du, Z. "Mid-infrared laser

- absorption sensor for simultaneous trace detection of CH<sub>3</sub>CN, H<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> in the ambient air". *Sensors Actuators A Phys.* **349**, 114086 (2023).
- [38] Wu, C., Trounce, H., Dunne, E., Griffith, D.W.T., Chambers, S.D., Williams, A.G., Humphries, R.S., Cravigan, L.T., Miljevic, B., Zhang, C., Wang, H., Wang, B., Ristovski, Z. "Atmospheric concentrations and sources of black carbon over tropical Australian waters". *Sci. Total Environ.* **856**, 159143 (2023).
- [39] Freedman, T.B., Nixon, E.R. "Matrix isolation studies of methyl cyanide and methyl isocyanide in solid argon". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **28**, 1375–1391 (1972).
- [40] Toumi, A., Couturier-Tamburelli, I., Chiavassa, T., Piétri, N. "Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study". *J. Phys. Chem. A* **118**, 2453–2462 (2014).
- [41] Su, M. Der. "Photochemical isomerization reactions of acrylonitrile. A mechanistic study". *RSC Adv.* **8**, 5647–5651 (2018).
- [42] Nishio M. Hirota M. Umezawa Y. "The CH/π Interaction: Evidence Nature and Consequences". Wiley (1998).
- [43] Pardanaud, C., Vasserot, A.M., Michaut, X., Abouaf-Marguin, L. "Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593 cm<sup>-1</sup> structure of H<sub>2</sub>O trapped in argon matrices: Nitrogen impurities and the H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> complex", *J. Mol. Struct.* **873**, 181–190 (2008).
- [44] Bentwood, R.M., Barnes, A.J., Orville-Thomas, W.J. "Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy: Self-association of water". *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 391–404 (1980).
- [45] Ceponkus, J., Karlström, G., Nelander, B. "Intermolecular Vibrations of the Water Trimer, a Matrix Isolation Study". *J. Phys. Chem. A* **109**, 7859–7864 (2005).
- [46] Hirabayashi, S., Ohno, K., Abe, H., Yamada, K.M.T. "Infrared spectra of the water-nitrogen complexes (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> - (N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1-4) in argon matrices". *J. Chem. Phys.* **122**, 5647-5651 (2005).
- [47] Arango Hoyos, B. E. "Estudios fotoquímicos de contaminantes atmosféricos", Universidad Nacional de La Plata (2022).

# Capítulo 6

## Evolución fotoquímica del $\text{CHBr}_3$ en presencia de $\text{O}_2$



## Contenido

---

6.1 Introducción .....	215
6.2 Materiales y métodos .....	217
6.3 Resultados y discusión .....	218
6.3.1 Fotoquímica en fase gaseosa .....	218
6.3.1.1 Fotólisis del $\text{CHBr}_3$ .....	218
6.3.1.2 Fotoevolución de $\text{CHBr}_3$ en presencia de $\text{Cl}_2$ .....	222
6.3.1.3 Fotooxidación del $\text{CHBr}_3$ .....	224
6.3.1.4 Fotoevolución de $\text{Br}_2$ en presencia de $\text{CO}$ .....	229
6.3.1.5 Espectroscopia UV-visible .....	231
6.3.1.6 Mecanismo de reacción en fase gaseosa .....	234
6.3.2 Aislamiento de $\text{CHBr}_3$ y $\text{O}_2$ en matrices de Ar .....	235
6.3.3 Fotoquímica de matrices .....	237
6.3.3.1 Fotoquímica en la región visible ( $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) .....	238
6.3.3.2 Fotoquímica en la región $350 \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ .....	238
6.3.3.3 Fotoquímica en la región $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$ .....	240
6.3.3.4 Fotoquímica en el amplio espectro $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ .....	240
6.3.3.4.1 Matriz de $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ ¿y cloro? .....	243
6.3.4 Cálculos computacionales .....	245
6.3.5 Análisis del comportamiento cinético de las nuevas absorciones .....	251
6.3.6 Comparación de resultados experimentales y teóricos .....	254
6.4 Conclusiones .....	255
6.5 Referencias .....	258

## 6.1 Introducción

---

Como se mencionó en el **Capítulo 1**, las sustancias halogenadas con tiempos de vida largos, es decir, superiores a 6 meses, se denominan “LS” por sus siglas en inglés (*long life time substances*). La emisión antropogénica de estas sustancias se encuentra regulada debido a su capacidad para contribuir a la depleción del ozono ( $O_3$ ). El Protocolo de Montreal, al cual adhieren Argentina y otros 197 países, es uno de los acuerdos internacionales más importantes. Sin embargo, las emisiones de sustancias de vida muy corta, VSLS por sus siglas en inglés (*very short lived substances*), con tiempos de vida inferiores a 6 meses, no se encuentran reguladas. Al igual que las LLS, estas sustancias tienen una alta capacidad de agotamiento del  $O_3$ . La composición atmosférica de LLS y VSLS a partir de emisiones naturales está principalmente influenciada por los ciclos biogeoquímicos que ocurren en los océanos, los cuales involucran sustancias orgánicas y gases halogenados [1].

Los compuestos organoclorados de vida corta ( $^{Cl}VSLS$ ) se encuentran en concentraciones un orden de magnitud mayor en la atmósfera respecto a las sustancias organobromadas ( $^{Br}VSLS$ ). El comportamiento fotoquímico de ambos grupos de sustancias ha sido ampliamente estudiado en la literatura. Las  $^{Br}VSLS$  presentan relevancia atmosférica debido a que poseen entre 50 y 100 veces mayor capacidad de agotamiento de  $O_3$  respecto a las  $^{Cl}VSLS$  [2,3]. El bromoformo ( $CHBr_3$ ) es una de las sustancias organobromadas mayoritaria perteneciente al grupo de las VSLS. Esta sustancia, se puede encontrar en la estratósfera y la tropósfera con un tiempo de vida medio de ~26 días. La mayoría de VSLS, posee fuentes de emisión naturales y antropogénicas. En el caso del  $CHBr_3$ , mayoritariamente se produce en los océanos a partir de microorganismos marinos, algas y fitoplancton. En los últimos años diversos estudios han mostrado evidencia acerca de la relevancia que presenta la emisión antropogénica del  $CHBr_3$  y otras  $^{Br}VSLS$  [4]. Un estudio reciente, de Jia y colaboradores, destacó el incremento de la contribución del  $CHBr_3$  a partir de emisiones antropogénicas, principalmente debido al tratamiento de agua de lastre de barcos, refrigeración de plantas de energía termoeléctricas y efluentes de plantas de desalinación de agua salobre. Dicho estudio, estimó que las emisiones de  $CHBr_3$  estratosférico aumentaron hasta un 31,5% a nivel mundial, y un 70,5% en el hemisferio norte [5].

La radiación UV-C de mayor energía ( $\lambda \leq 280$  nm) se encuentra principalmente en la mesósfera, a altitudes superiores a 50 Km en la atmósfera. La luz UV-B ( $280 \leq \lambda \leq 320$  nm) y UV-A de menor energía presenta longitudes de onda entre 320 y 400 nm. Estas radiaciones de alta energía, producen daños en el ADN y son nocivas para los seres vivos [6–8]. El ozono se encuentra en mayor proporción en la estratósfera, por lo cual comúnmente se ha denominado “capa de ozono”, aunque también se encuentra en menor proporción en la tropósfera. El  $O_3$  junto al  $O_2$  filtran cerca del 90% de radiación dañina para los seres vivos [9].

En la atmósfera, la luz de diferentes energías desencadena diferentes procesos fotoquímicos, afectando la composición atmosférica. Kawakami y colaboradores estudiaron la fotoevolución del  $\text{CHBr}_3$  en fase líquida en presencia de  $\text{O}_2$ , empleando una lámpara de arco de Hg con longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 184,9 y 253,7 nm. Los autores, encontraron  $\text{Br}_2$ , HBr y óxidos de carbono como productos fotoquímicos [3]. Por otro lado, se estudió de forma teórica y experimental la evolución fotoquímica de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  en fase gaseosa, en presencia de radicales Cl y OH empleando radiación de 351 nm. En estas condiciones, se detectó la formación de  $\text{C(O)Br}_2$ , HCl, CO y Br [10,11].

En este Capítulo se estudió el efecto de la energía de la radiación incidente en los mecanismos de oxidación fotoquímica del  $\text{CHBr}_3$ . Para ello, se realizaron experiencias en fase gaseosa y en matrices criogénicas de Ar. Esta última técnica resulta sumamente adecuada para detectar intermediarios o la formación de complejos intermoleculares entre las especies involucradas en el mecanismo de reacción.



## 6.2 Materiales y métodos

---

Las muestras de  $\text{CHBr}_3$  se obtuvieron de fuentes comerciales (Purest), conteniendo trazas de etanol empleado como estabilizante. La purificación se realizó en línea de vacío mediante la técnica de destilación trampa a trampa, empleando temperaturas de  $-50$ ,  $-80$  y  $-196^\circ\text{C}$  ( $\text{N}_2$  líquido). Adicionalmente, se eliminaron completamente los gases disueltos de cada muestra, mediante varios ciclos de congelamiento con  $\text{N}_2$  líquido. Las muestras de  $\text{O}_2$  (Biogas) y  $\text{Br}_2$  (Carlo Erba) fueron empleadas sin ninguna purificación adicional. Se controló la pureza de los reactivos mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa.

Las experiencias de matrices se realizaron utilizando Ar (AGA) como gas inerte, previamente purificado haciéndolo pasar dos trampas en U, la primera conteniendo un tamiz molecular (zeolitas activadas a  $180^\circ\text{C}$  durante toda la noche), y la segunda trampa sumergida en un baño de  $-90^\circ\text{C}$ , con el objetivo de atrapar trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, las experiencias en fase gaseosa fueron realizadas empleando una celda en cruz construida en CEQUINOR (descrita en el [Capítulo 2](#)).

Se realizaron experiencias fotoquímicas tanto en fase gaseosa como en matrices criogénicas. En ambos casos se utilizó una lámpara de arco Xe (Hg) de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ), con potencias de 400 y 800 W. Adicionalmente, con el objetivo de simular las condiciones atmosféricas, se utilizó un filtro de vidrio y diferentes espejos dicróicos:

- En la región de  $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ , mediante la utilización de un filtro de vidrio con el objetivo de simular la radiación visible.
- En la región de  $350 \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ , comprendida en la radiación UV-A, empleando un espejo dicróico.
- En la región  $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$ , comprendida en la radiación UV-B, empleando un espejo dicróico.
- En la región  $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ , comprende regiones de la radiación UV-C, UV-B, UV-A y visible.

En todos los casos se utilizó un filtro de  $\text{H}_2\text{O}$  entre la lámpara y las ventanas de cuarzo de la celda o de la matriz, buscando de esta manera evitar el calentamiento de las mismas. La evolución fotoquímica del sistema en estudio fue monitoreada mediante espectroscopia FTIR en el región del IR medio ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) empleando resolución espectral de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  con un equipo Thermo Nicolet, y en la región del IR lejano  $600\text{--}180 \text{ cm}^{-1}$  con un equipo Nexus Nicolet.

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el software *Gaussian 09*, con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) y B3LYP-D3/6-311++G(d,p), para simular el espectro IR teórico de los posibles productos fotoquímicos y los complejos intermoleculares entre ellos.

## 6.3 Resultados y discusión

### 6.3.1 Fotoquímica en fase gaseosa

En este apartado se describirán los resultados experimentales obtenidos mediante diferentes experiencias fotoquímicas de  $\text{CHBr}_3$  y mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en fase gaseosa. Todas las sustancias fueron manipuladas en condiciones de vacío, empleando técnicas manométricas estándares. Las sustancias se colocaron en una celda en forma de cruz que posee dos ventanas de KBr o CsI transparentes a la radiación IR, y dos ventanas de cuarzo a través de las cuales se irradió con una lámpara de arco (como se describió en el [Capítulo 2](#), Sección 2.1.6.2). La evolución fotoquímica del sistema en estudio fue monitoreada *in situ*, es decir se tomaron espectros IR al mismo tiempo que se irradió la muestra. Por este motivo, los espectros se colectaron con 4 acumulaciones y resolución  $0,5\text{ cm}^{-1}$ .

#### 6.3.1.1 Fotólisis del $\text{CHBr}_3$

En primer lugar, se estudió la evolución fotoquímica de diferentes muestras de  $\text{CHBr}_3$ , previamente purificadas. Se cargó la presión de vapor de  $\text{CHBr}_3$  ( $\sim 4,0\text{ mbar}$  a  $20\text{ °C}$ ) en una celda en cruz. La Figura 6.1 presenta el espectro IR de la muestra sin irradiar ( $t = 0$ ), en la región entre  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Se observaron las bandas características del  $\text{CHBr}_3$ , estudiadas en detalle en el [Capítulo 5](#).

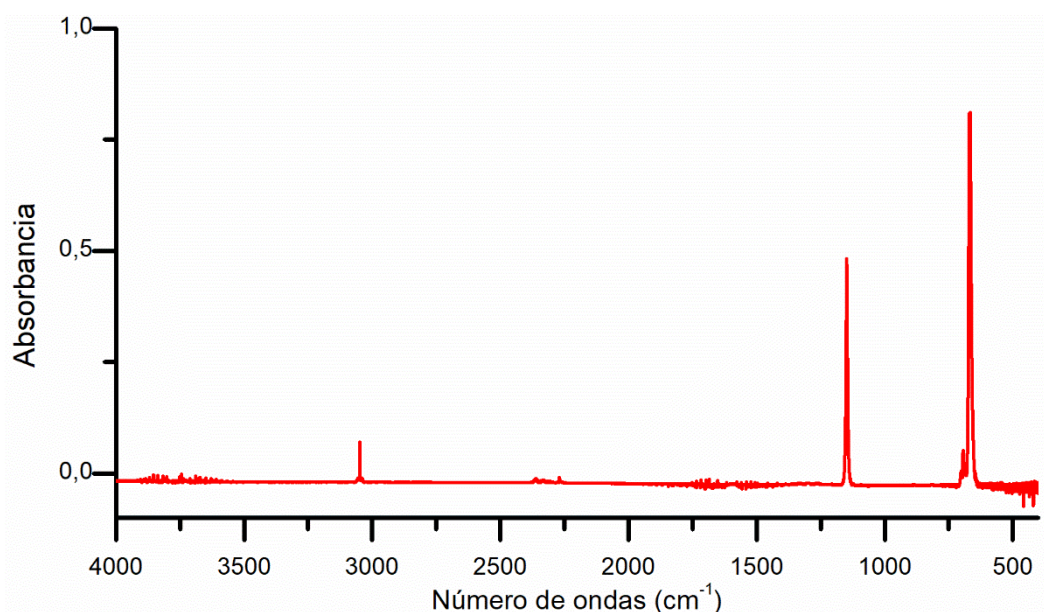


Figura 6.1. Espectro FTIR del  $\text{CHBr}_3$  en fase gaseosa ( $\sim 4,0\text{ mbar}$  a  $20\text{ °C}$ ), tomado con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

Posteriormente, se estudió la fotoevolución de diferentes muestras de  $\text{CHBr}_3$  en el rango visible del espectro electromagnético ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm), empleando un filtro de vidrio. La Figura 6.2 presenta los espectros IR obtenidos en una experiencia con un tiempo máximo de irradiación de 60 minutos. Como puede observarse, no ocurrió fotólisis del  $\text{CHBr}_3$  bajo estas condiciones. Las muestras de  $\text{CHBr}_3$  purificadas se conservaron en trampas expuestas a la luz visible, durante largos períodos de tiempo, y no se observó disminución en su grado de pureza. Este hecho se verificó mediante la obtención de sus espectros IR en fase gaseosa. De esta manera, podemos concluir que en estas condiciones no ocurre fotólisis de  $\text{CHBr}_3$ .

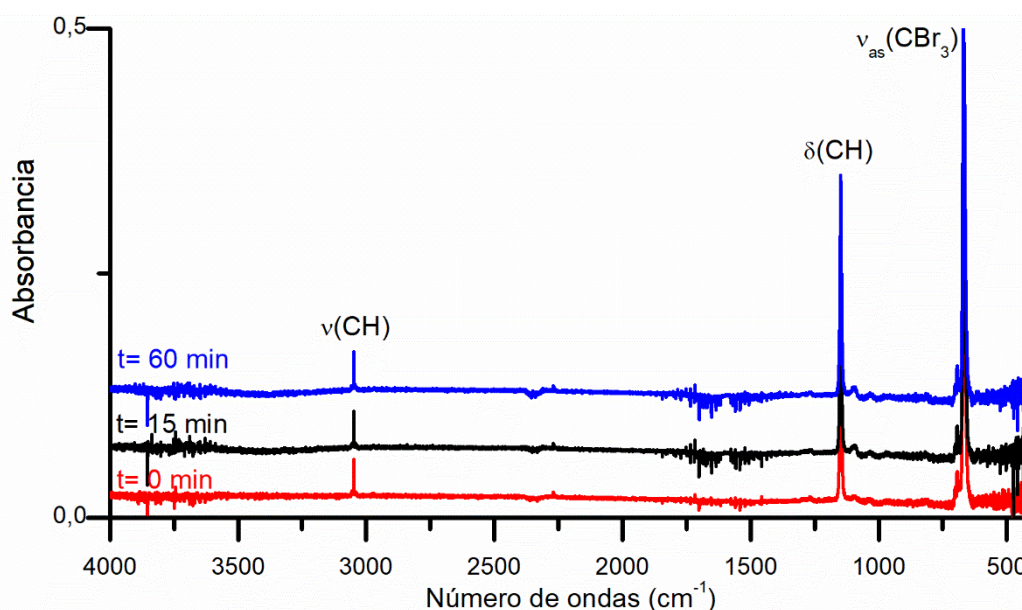


Figura 6.2. Espectros FTIR de una muestra gaseosa de  $\text{CHBr}_3$  ( $\sim 4,0$  mbar a  $20$  °C), después de la irradiación empleando luz con  $400 \leq \lambda \leq 800$  nm durante diferentes períodos de tiempo. Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5$   $\text{cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones en la región entre  $4000\text{--}400$   $\text{cm}^{-1}$ .

Se irradiaron diferentes muestras de  $\text{CHBr}_3$  empleando radiación con  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm. En todos los casos se observó la aparición de nuevas bandas de absorción vibrorrotacionales centradas en  $2142,9$   $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a CO. También se observaron las bandas en  $1826,5$ ;  $784,7$  y  $744,3$   $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a  $\text{C(O)Br}_2$  [10] y la disminución de las señales del  $\text{CHBr}_3$ . Adicionalmente, el mismo sistema en estudio se expuso a radiación de mayor energía ( $280 \leq \lambda \leq 320$  nm). En este caso, se observó que las bandas de CO y  $\text{C(O)Br}_2$  que aparecieron previamente, incrementaron su intensidad con el tiempo de irradiación. Finalmente, la celda en cruz se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm). Se observó que las bandas de absorción del  $\text{C(O)Br}_2$  disminuyeron totalmente mientras que aumentaron las de CO y HBr. Las bandas de  $\text{CHBr}_3$  disminuyeron durante toda la experiencia fotoquímica, como se puede observar en la Figura 6.3.

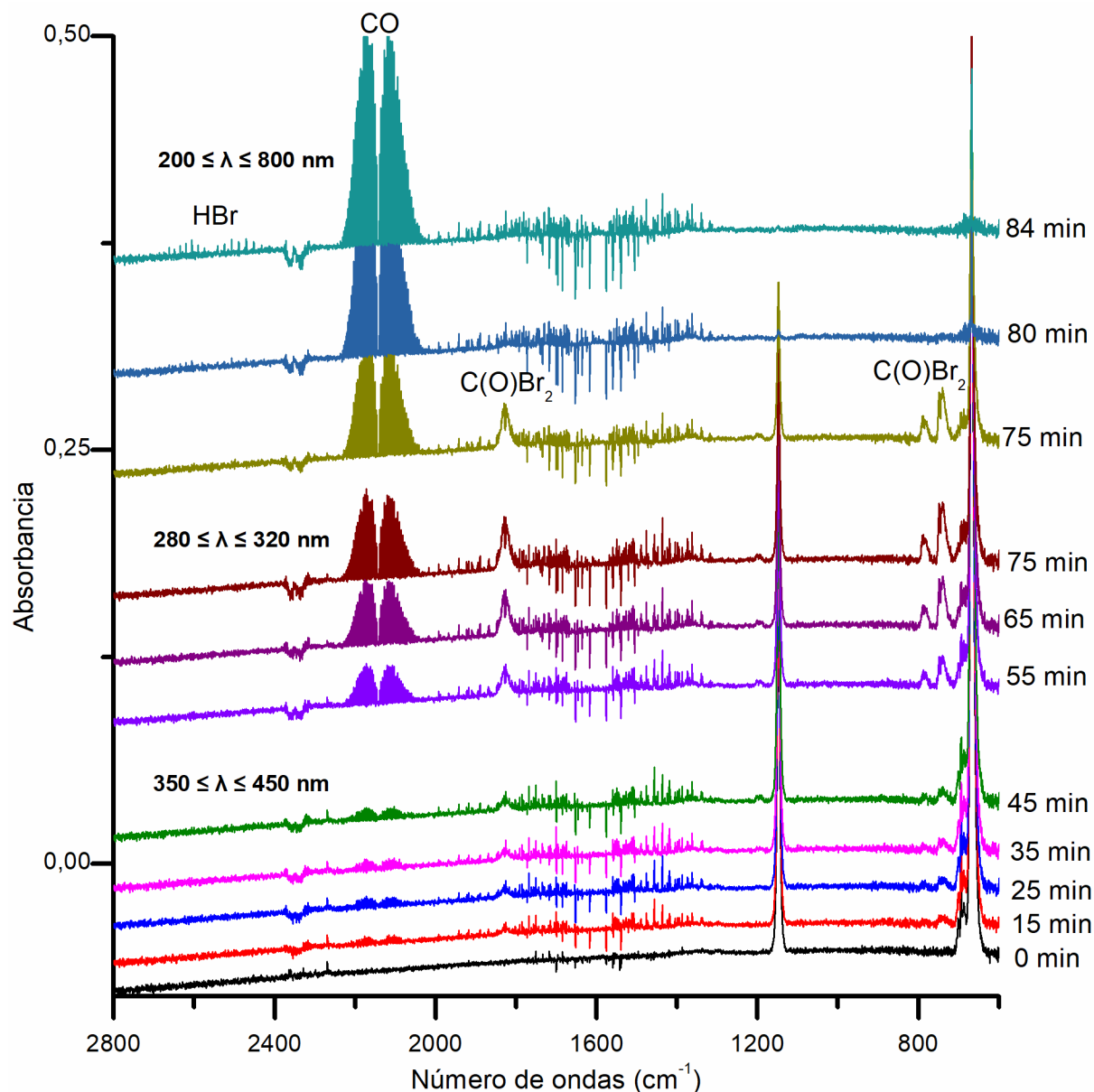


Figura 6.3. Espectros FTIR en la región entre  $2800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  de una muestra gaseosa de  $\text{CHBr}_3$  ( $\sim 4,0\text{ mbar}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) después de la exposición a luz UV-visible durante diferentes períodos de tiempo (de abajo hacia arriba). Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

Finalmente, una muestra de  $\text{CHBr}_3$  se irradió en el amplio espectro, sin haber sido irradiada en otra región anteriormente. De esta manera, se observó la aparición de las bandas de absorción características de HBr y CO, durante los primeros minutos. Se continuó irradiando hasta alcanzar las 4 horas. Luego de la primera hora de irradiación, aparecieron diversas bandas con alta intensidad en  $1264,2$ ;  $1196,2$ ;  $1093,2$  y  $815,1\text{ cm}^{-1}$ . No se observaron las bandas correspondientes al  $\text{C(O)Br}_2$  (Figura 6.4). Estas bandas podrían corresponder a fotoproductos generados a partir de la reacción entre en el sistema bajo estudio y las impurezas del arreglo experimental.

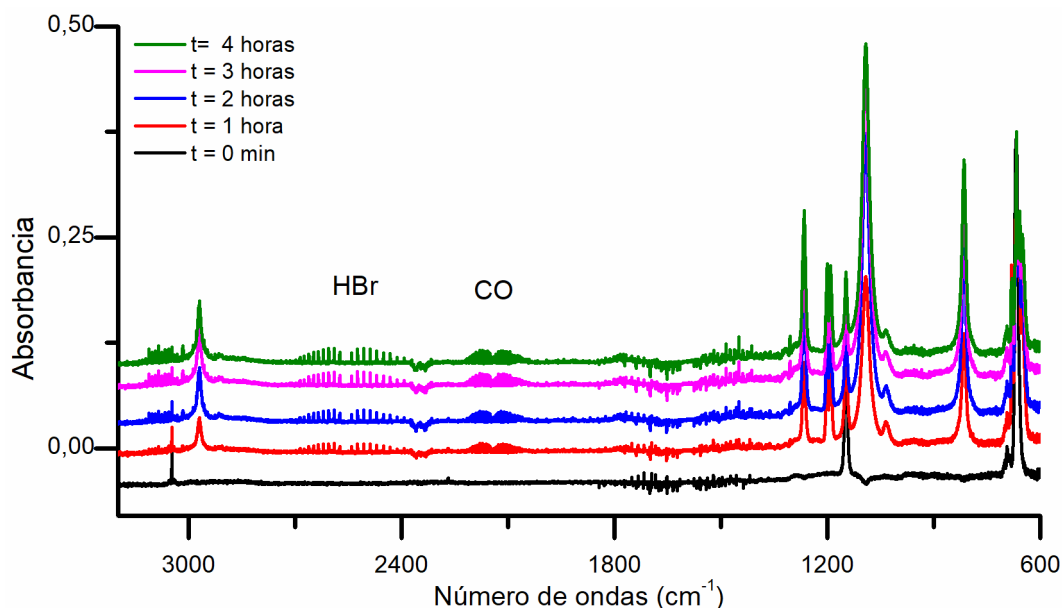


Figura 6.4. Espectros FTIR en la región entre  $3100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  de una muestra gaseosa de  $\text{CHBr}_3$  ( $\sim 4,0\text{ mbar}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) después de la exposición a luz UV-visible de amplio espectro durante diferentes períodos de tiempo (de abajo hacia arriba). Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

En una primera serie de experiencias de fotólisis, se encontraron diversos productos, entre ellos  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{HCl}$ . Se realizó una búsqueda bibliográfica y se encontraron mecanismos de  $\text{CHBr}_3$  que involucran átomos de cloro. Kamboures y colaboradores han reportado los productos  $\text{C(O)Br}_2$  y  $\text{HCl}$  a partir de la fotooxidación ( $\lambda = 351\text{ nm}$ ) del  $\text{CHBr}_3$ , en presencia de átomos de  $\text{Cl}$  [10]. Posteriormente, Krysztofiak y colaboradores describieron el mecanismo de reacción en fase gaseosa entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ , en presencia de los radicales  $\text{OH}$  y  $\text{Cl}$  mediante cálculos *ab initio* [11]. Entre los productos fotoquímicos propusieron  $\text{C(O)Br}_2$ ,  $\text{Br}$  y  $\text{CO}$ , en acuerdo con resultados teóricos previos [12]. Nuestros resultados podrían indicar la posible presencia de alguna impureza de  $\text{Cl}$  en el sistema de reacción. Se detectó que la grasa empleada para pegar las ventanas de cuarzo (Fastix®) de la celda en cruz, posee una sustancia clorada cuya función es actuar como germicida.

Todas las experiencias se repitieron en varias ocasiones, ajustando las variables experimentales. Los reactivos se purificaron como se describió en la Sección 6.2, y se verificó su pureza mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa. Además en las experiencias de matriz (Sección 6.3.2) se pudo corroborar la pureza de las muestras. La sensibilidad de la técnica de matrices y las características de sus espectros, permiten detectar impurezas activas en el IR incluso en cantidades trazas. Como se describió previamente, se lograron obtener espectros FTIR sin  $\text{HCl}$ . Sin embargo se observó la formación de  $\text{C(O)Br}_2$ , y  $\text{CO}$ , mientras disminuyen las bandas de  $\text{CHBr}_3$ . Estos resultados nos indican que se encontraron presentes impurezas con átomos de  $\text{O}$ . Una hipótesis que nos permite explicar los resultados observados en fase gaseosa, consiste en que el calor provocado por la radiación, a pesar de utilizar filtro de  $\text{H}_2\text{O}$ , permitió un aumento en la fluidez de la grasa

(halocarbon 600) empleada para pegar las ventanas transparentes al IR, y de esta manera ingresó aire a la celda en cruz. El ingreso de aire en estos experimentos es difícil de establecer debido a las condiciones de medida. Las especies mayoritarias del aire, nitrógeno y oxígeno moleculares, no pueden ser detectadas ya que son inactivas en el IR (moléculas diatómicas homonucleares), mientras que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O presentes en el aire son eliminados del espectro por medio de la compensación atmosférica del equipo. La medida de espectros sin esta herramienta tampoco resultó de utilidad, debido a que la presencia de aire (y por lo tanto de CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O) en el camino del haz no permiten distinguir la presencia de los mismos dentro de la celda.

Se puede concluir que en las condiciones experimentales, el CHBr<sub>3</sub> probablemente en presencia de aire, no reacciona fotoquímicamente en la región visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm). Este sistema, con luz de mayor energía  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm fotoevolucionó a CO y C(O)Br<sub>2</sub>. Sin embargo, no se detectó la formación de C(O)Br<sub>2</sub> con radiación de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), sino que los productos fotoquímicos en esta región fueron HBr y CO.

### 6.3.1.2 Fotoevolución de CHBr<sub>3</sub> en presencia de Cl<sub>2</sub>

Para corroborar la hipótesis anterior, es decir que los productos formados se debieron a la reacción entre el bromoformo y átomos de cloro, se preparó una mezcla CHBr<sub>3</sub>:Cl<sub>2</sub> en proporción 1:1. Se cargaron aproximadamente 3 mbar de cada sustancia en una celda en cruz. La mezcla no se protegió de la luz ambiente, y se colectó un espectro FTIR inicial (t = 0) que permitió detectar las bandas de absorción del CHBr<sub>3</sub>, HCl, y con leve intensidad la banda en 1826,5 cm<sup>-1</sup> correspondiente al C(O)Br<sub>2</sub>. Posteriormente, la mezcla se irradió con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm durante 30 minutos, lo que originó el crecimiento de las bandas de HCl (2887,2 cm<sup>-1</sup>) y de C(O)Br<sub>2</sub> (1826,5; 784,7 y 744,3 cm<sup>-1</sup>). Posteriormente, la misma mezcla se irradió durante 20 minutos adicionales con luz de  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm, con lo que se detectó la aparición de CO (2142,9 cm<sup>-1</sup>). Finalmente, empleando luz de  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm, se observó el incremento de las absorciones de HCl y CO, al mismo tiempo que disminuyeron las de C(O)Br<sub>2</sub> y CHBr<sub>3</sub>. Además, aparecieron las bandas vibrorrotacionales de HBr en 2561,1 cm<sup>-1</sup>, y las bandas centradas en 1196,0 y 654,9 cm<sup>-1</sup> correspondientes al CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. La banda en 654,9 cm<sup>-1</sup> se encontró parcialmente solapada con la del modo  $\nu_{as}$  CBr<sub>3</sub> del CHBr<sub>3</sub>. La aparición de C(O)Br<sub>2</sub> y CO indica el ingreso de alguna impureza con átomos de oxígeno, muy probablemente aire.

La Figura 6.5 presenta el espectro inicial (t = 0 minutos) y los espectros después de la exposición consecutiva a luz UV-visible de diferentes energías durante 60 minutos. De esta forma, se puede concluir que, en las condiciones experimentales empleadas, el CHBr<sub>3</sub> en presencia de Cl<sub>2</sub> (y probablemente aire) fotoevolucionó a C(O)Br<sub>2</sub> y HCl con luz de longitudes de onda entre  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm.

Mientras que con luz de amplio espectro se detectó la aparición de HCl, HBr y  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  como productos fotoquímicos, y la disminución de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{C(O)Br}_2$ .

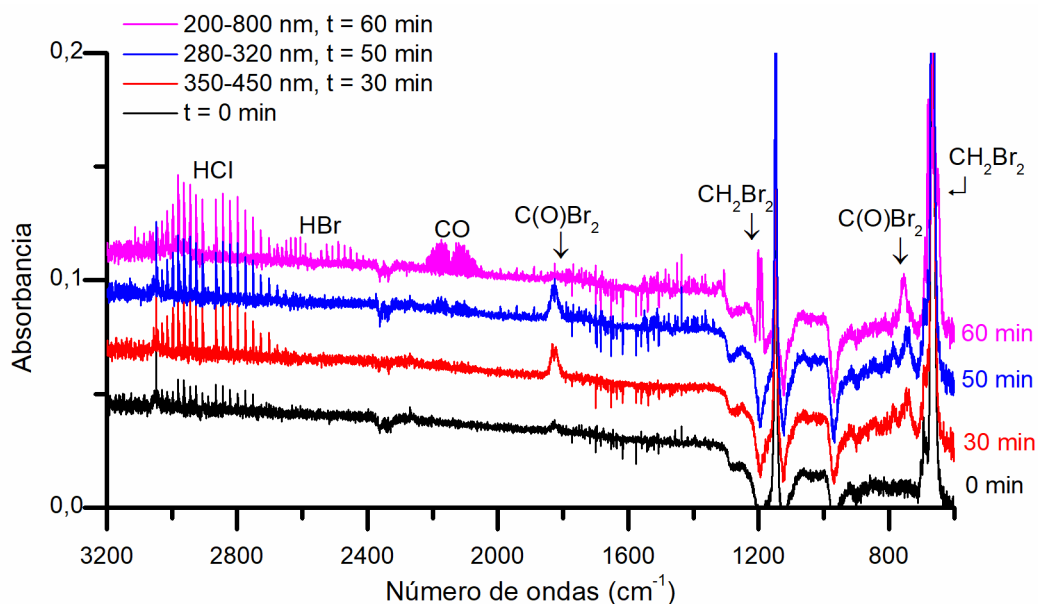


Figura 6.5. Espectros FTIR en la región entre  $3200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  de una muestra gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{Cl}_2$  (1:1) después de la exposición consecutiva a luz UV-visible de diferentes energías durante 60 minutos (de abajo hacia arriba). Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

### 6.3.1.3 Fotooxidación del $\text{CHBr}_3$

Se prepararon diferentes mezclas gaseosas de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ , mediante técnicas manométricas estándares, en proporciones 1:1 y 1:20. Las mezclas fueron cargadas en una celda en cruz. Posteriormente, se realizaron dos tipos de experiencias fotoquímicas que serán descritas a continuación:

- Exposición de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  a radiación UV-visible. Se utilizaron mezclas diferentes y se sometieron a radiación en una región de energía seleccionada. En todos los casos se irradió, como control final con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm) al finalizar la experiencia.
- Exposición de la muestra de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  a radiación UV-visible en diferentes regiones del espectro electromagnético en forma consecutiva, comenzando desde la región de menor energía hasta la de mayor energía, es decir:  $400 \leq \lambda \leq 800$ ,  $350 \leq \lambda \leq 450$ ,  $280 \leq \lambda \leq 320$  y  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm, respectivamente.

#### Fotólisis en la región visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$ nm)

Diferentes mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en proporciones 1:1 y 1:20 se colocaron en una celda en cruz. Luego, el sistema en estudio se irradió con luz visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm), al mismo tiempo que se tomaron espectros FTIR. No se observaron cambios en los espectros en ningún caso. En la Figura 6.6 se puede observar una experiencia fotoquímica de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) durante la exposición a luz visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm) por un tiempo máximo de 15 minutos. Los espectros FTIR permitieron observar únicamente las bandas de absorción correspondientes al  $\text{CHBr}_3$ .

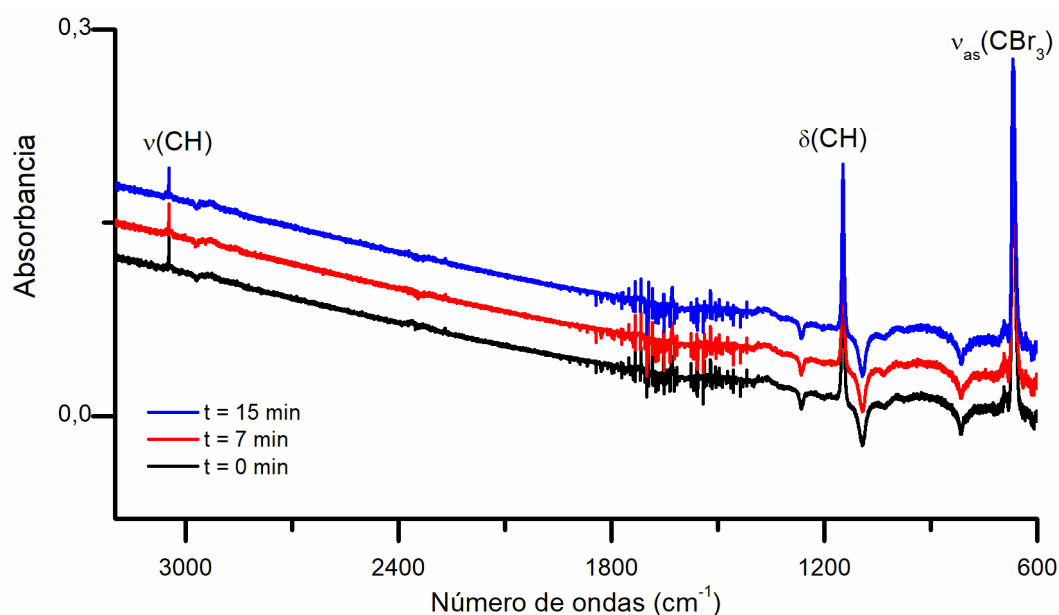


Figura 6.6. Espectros FTIR en la región entre  $3100\text{--}600$   $\text{cm}^{-1}$  de una muestra gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) después de la exposición a luz UV-visible ( $400 \leq \lambda \leq$



800 nm) durante diferentes períodos de tiempo (de abajo hacia arriba). Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

Debido a los inconvenientes experimentales descritos en la Sección anterior, se realizó un experimento adicional. Se preparó una mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:10) en un balón de 1 L, con el objetivo de seguir la fotoevolución en tiempos largos de exposición a la luz ambiente. Este balón se mantuvo bajo la exposición solar diurna y se tomaron periódicamente espectros IR durante 1 mes, no se observó la aparición de productos fotoquímicos. Los espectros mostraron únicamente las bandas de absorción del  $\text{CHBr}_3$ , como se puede ver en la Figura 6.7.

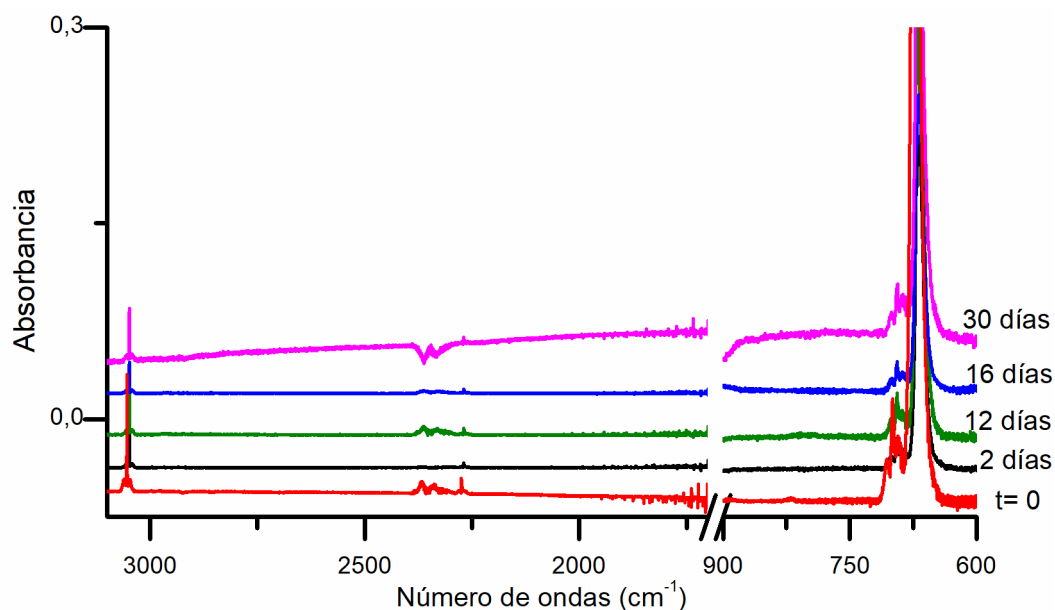


Figura 6.7 Espectros FTIR de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:10) después de la exposición en diferentes períodos de tiempo a luz visible. Espectros colectados con resolución espectral de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones en la región entre  $3100\text{--}1700$  y  $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

Luego de 30 días, se cargaron aproximadamente 4 mbar de la mezcla en una celda en cruz. Se colocó exceso de grasa en las ventanas de cuarzo, y se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$ ) durante 30 minutos. Se observó la aparición de bandas de HCl y CO con las estructuras vibrorrotacionales característica centradas en  $2894,2\text{ cm}^{-1}$ , y  $2142,9\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, a diferencia de las experiencias de la Sección anterior, se observó la aparición de las bandas en  $1826,5$ ;  $784,7$  y  $744,3\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{C(O)Br}_2$ .

#### Fotólisis en la región UV-A, UV-B y UV-C

Se estudió el efecto de la energía de la radiación sobre diferentes mezclas gaseosas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en proporciones 1:1 y 1:20. En primer lugar, las mezclas fueron expuestas a radiación con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450\text{ nm}$ . Los espectros IR presentaron nuevas bandas de absorción vibrorrotacionales centradas en  $2561,1$  y  $2142,9\text{ cm}^{-1}$

asignadas a los productos fotoquímicos HBr y CO, respectivamente. Además aparecieron otras bandas centradas en 1826,5; 784,7 y 744,3  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al  $\text{C(O)Br}_2$ . Posteriormente, las mismas mezclas gaseosas se irradiaron con luz de  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm. En estos casos, se observó que las bandas de HBr, CO y  $\text{C(O)Br}_2$  aumentaron su intensidad. Finalmente, se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm). Con esta energía de radiación, se observó disminución total de las bandas de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{C(O)Br}_2$ , al mismo tiempo que incrementaron las de HBr y CO.

En la Figura 6.8 se observa la evolución fotoquímica de una mezcla de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20), que se irradió con luz de diferentes rangos de longitudes de ondas, de menor a mayor energía. Se irradió durante 1 hora con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm. En estas condiciones aparecieron las bandas correspondiente a HBr, CO y  $\text{C(O)Br}_2$  con baja intensidad. Estas señales incrementaron su intensidad luego de la exposición a luz de  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm. Finalmente, luego de 7 minutos de irradiación con energía de  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm disminuyeron totalmente las bandas de  $\text{C(O)Br}_2$  y aumentaron las de HBr y CO. Se presenta un acercamiento de las regiones de absorción del  $\text{C(O)Br}_2$  en la Figura 6.9, debido a su baja intensidad. En una primera experiencia además se observó la aparición de HCl, al igual que en las experiencias de fotólisis del  $\text{CHBr}_3$ , mostró una dependencia con el arreglo experimental de la celda en cruz.

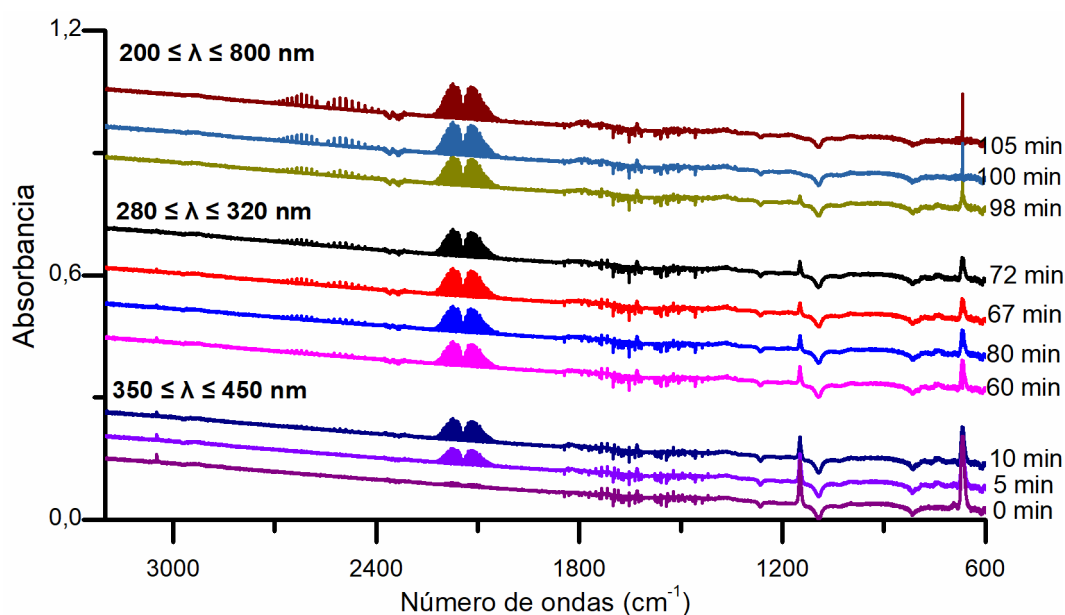


Figura 6.8. Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) luego de la exposición a la irradiación con luz UV–visible con diferentes rangos de longitudes de ondas, en la región entre 3100–600  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron tomados con resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

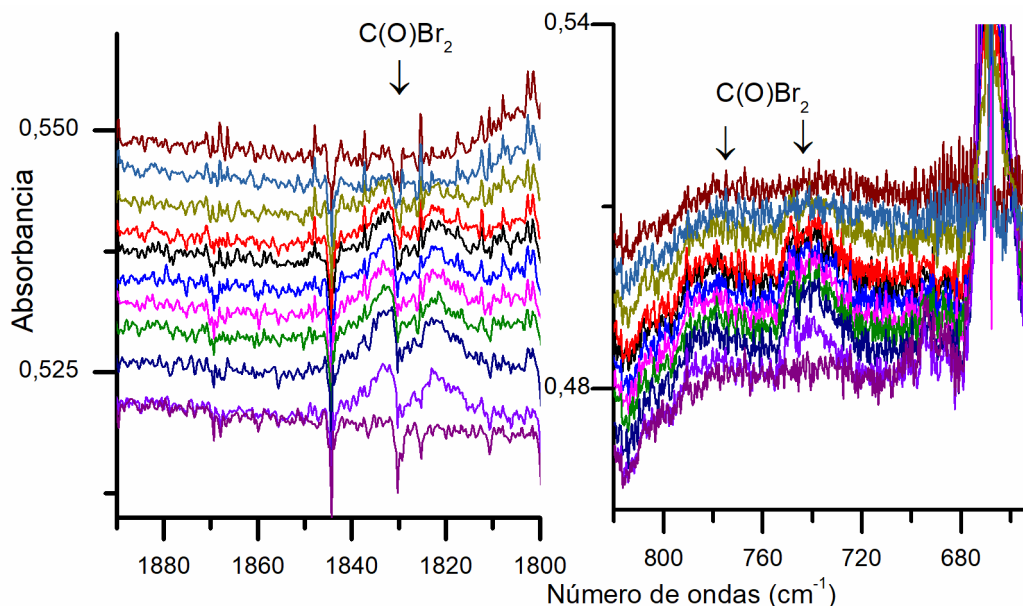


Figura 6.9. Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) luego de la exposición a la irradiación con luz UV–visible con diferentes rangos de longitudes de ondas (de abajo hacia arriba), en la región entre 1890–1800 y 820–650  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron tomados con resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

### Fotólisis en la región UV-B

Se prepararon mezclas gaseosas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en proporciones 1:1 y 1:20. Cada mezcla se colocó en una celda en cruz, y se irradió con luz con energías en la región de  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm. Los espectros FTIR tomados en estas condiciones nos permitieron detectar la aparición de las bandas de HBr, CO y  $\text{C(O)Br}_2$ , como se puede observar en la Figura 6.10. Adicionalmente, se observaron bandas de un fotoproducto en 2972, 1266, 1092 y 815  $\text{cm}^{-1}$  a partir de los 45 minutos de exposición a la luz. Sin embargo, estas bandas no se observaron en todas las experiencias, probablemente son productos de la mezcla de reacción con el material de la celda. La intensidad de las bandas de  $\text{C(O)Br}_2$  aparentemente no presentan una dependencia con el tiempo de irradiación, sino con las condiciones del arreglo experimental. Es decir, se mantuvieron las condiciones de preparación de la muestra y de exposición a la luz, sin embargo, se obtuvieron relaciones diferentes entre reactivos y productos (como se puede ver, por ejemplo, en las Figuras 6.9 y 6.10).

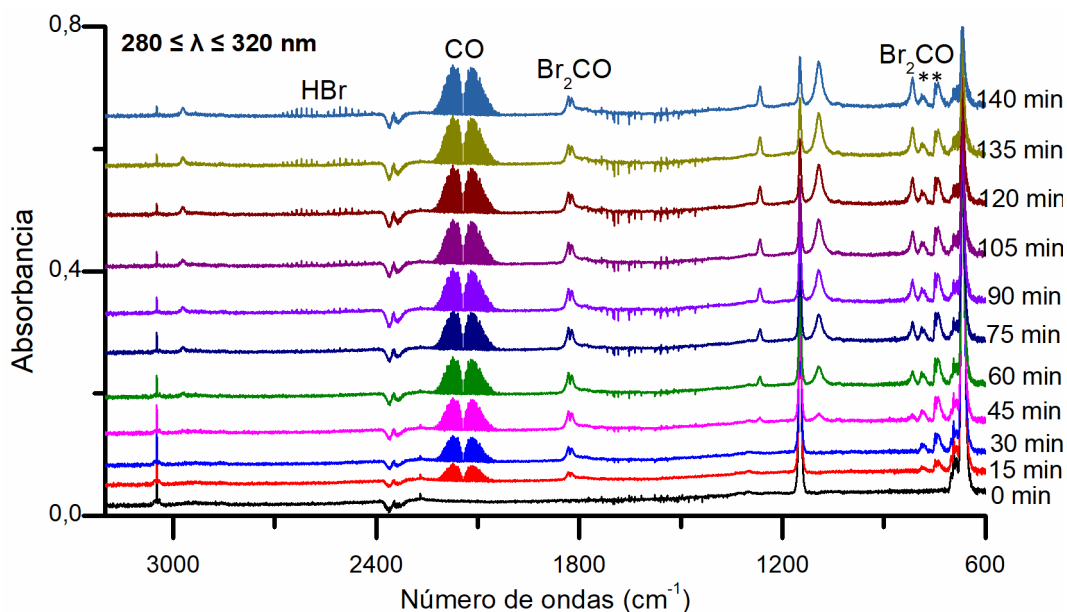


Figura 6.10. Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) luego de la exposición a luz UV–visible ( $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$ ), en la región entre  $3100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

#### Fotólisis con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ).

Diferentes mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:1 y 1:20) se expusieron a luz UV-visible de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ). En estos casos se observó la disminución de las bandas de  $\text{CHBr}_3$  al mismo tiempo que incrementaron las absorciones de HBr y CO, como se puede ver en la Figura 6.11. No se observó la aparición de HCl, sin embargo, se observó la aparición de las bandas de  $\text{C(O)Br}_2$  con muy baja intensidad como intermediario en algunas de las experiencias realizadas.

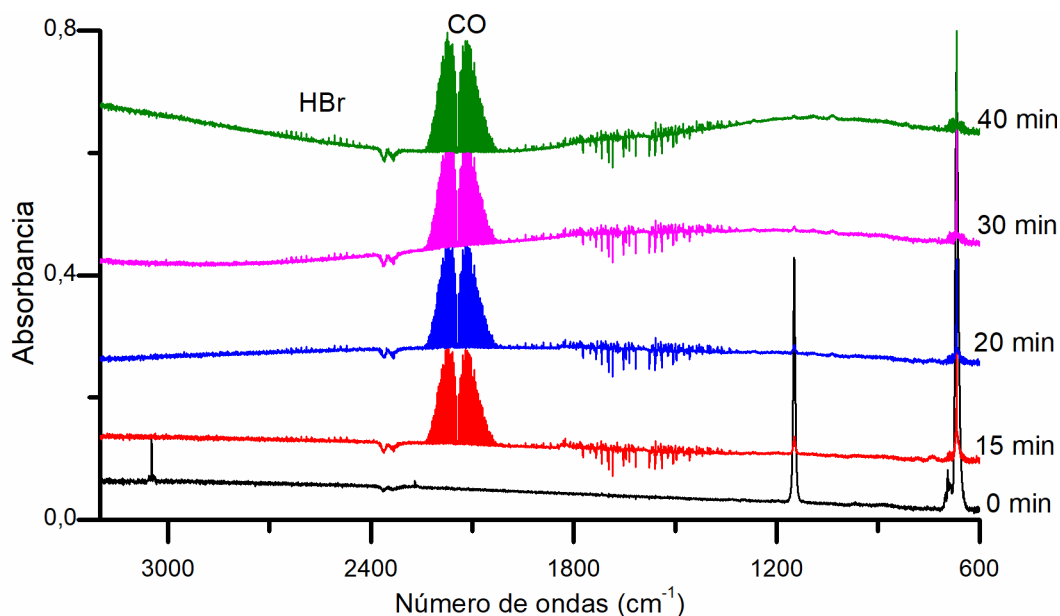


Figura 6.11. Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20) después de la exposición a luz UV–visible de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ), en la región entre  $3100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros fueron tomados con resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 4 acumulaciones.

Los datos experimentales presentados sugieren que la reacción fotoquímica de mezclas conteniendo  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  evolucionan a la formación de HBr y CO en todos los casos. El  $\text{C(O)Br}_2$  es un producto fotoquímico cuyo comportamiento se encontró relacionado con distintos factores: la energía incidente, la proporción de  $\text{O}_2$  y la configuración experimental de la celda en cruz. Además, los resultados experimentales sugieren que átomos de Cl se encuentran involucrados en el mecanismo de reacción, como ha sido establecido en la literatura mencionada anteriormente. A partir de la evidencia experimental obtenida en la Sección anterior, no se puede descartar la presencia de alguna impureza que no absorba en el IR.

#### 6.3.1.4 Fotevolución de $\text{Br}_2$ en presencia de CO

Nuestros estudios de la fotevolución de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  permitieron detectar la formación de CO y HBr. La literatura también propone al  $\text{Br}_2$  como fotoproducto en presencia de radicales Cl. Se decidió estudiar el comportamiento fotoquímico de la mezcla  $\text{Br}_2:\text{CO}$  en nuestras condiciones experimentales.

Una mezcla de  $\text{Br}_2:\text{CO}$  en proporción 1:1 se colocó en una celda en cruz, y luego se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) durante 50 minutos. En la Figura 6.12 se presentan algunos de los espectros obtenidos. En el espectro inicial ( $t = 0$ ) se observó únicamente la banda vibrorrotacional del CO (centrada en  $2142,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Luego de los 6 minutos de irradiación, se observó la aparición de la banda vibrorrotacional centrada en  $2887,2 \text{ cm}^{-1}$  asignada a HCl. Finalmente, transcurridos

35 minutos de exposición a la luz, se presentó otra banda vibrorrotacional  $2561,1 \text{ cm}^{-1}$ , asignada al HBr. La evidencia experimental indica nuevamente la participación de átomos de Cl en el mecanismo de reacción, y por lo tanto, la participación de impurezas conteniendo átomos de H y Cl. No se observaron cambios significativos en la intensidad de absorción del CO. Además, teniendo en cuenta la intensidad de absorción del HCl, en comparación a las experiencias anteriores, estos resultados sugieren que es necesaria la presencia de  $\text{CHBr}_3$  en la mezcla de reacción para la obtención de  $\text{C(O)Br}_2$ .

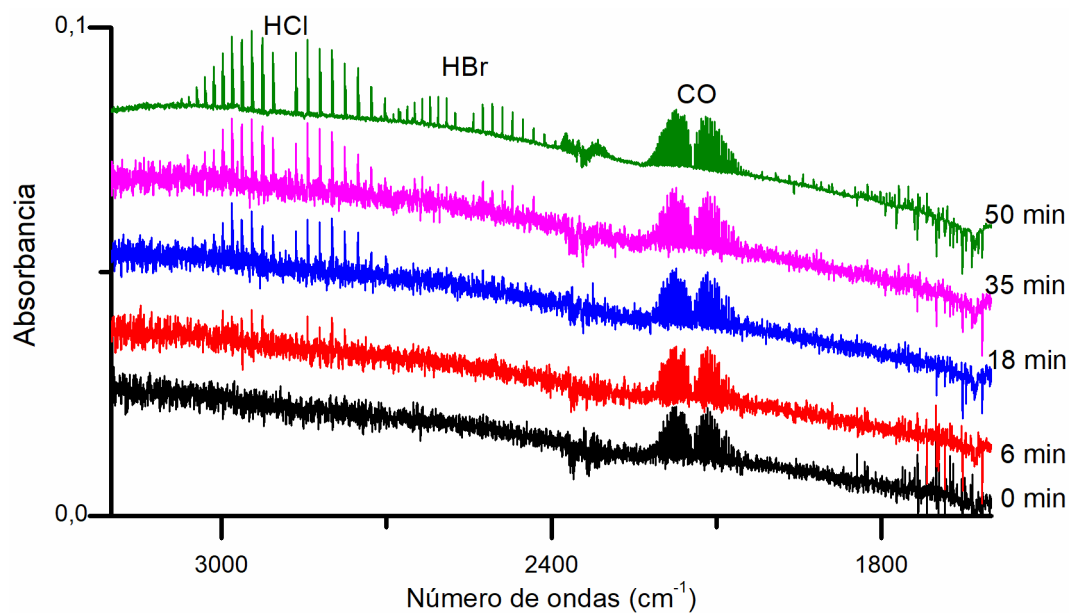


Figura 6.12. Espectro FTIR de la mezcla gaseosa de  $\text{Br}_2$  y CO. el tiempo de irradiación aumenta de abajo ( $t = 0 \text{ min}$ ) hacia arriba ( $t = 60 \text{ min}$ ).

### 6.3.1.5 Espectroscopia UV-visible

En todas las experiencias fotoquímicas, excepto en las que se empleó luz visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm), apareció un sólido adherido a las ventanas de KBr o CsI. Este film delgado presentó coloración naranja, y no se observó sobre las ventanas de cuarzo. Se propone como hipótesis que podría deberse a una reacción con las ventanas de CsI o KBr. Luego de finalizar la irradiación en cada experiencia, la celda en cruz fue evacuada por un tiempo muy breve con vacío estático para eliminar las especies más volátiles. El espectro FTIR tomado a continuación no presentó ninguna diferencia. Adicionalmente, se tomó un espectro UV-visible de la celda, a través de sus ventanas de KBr. La Figura 6.13 presenta los espectros UV-visibles en la región entre 200 y 500 nm de la celda en cruz, tomados a través de sus ventanas de KBr antes y después de exponer una muestra de  $\text{CHBr}_3$  a la radiación de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm). Se detectó el máximo de absorción en 212 nm.

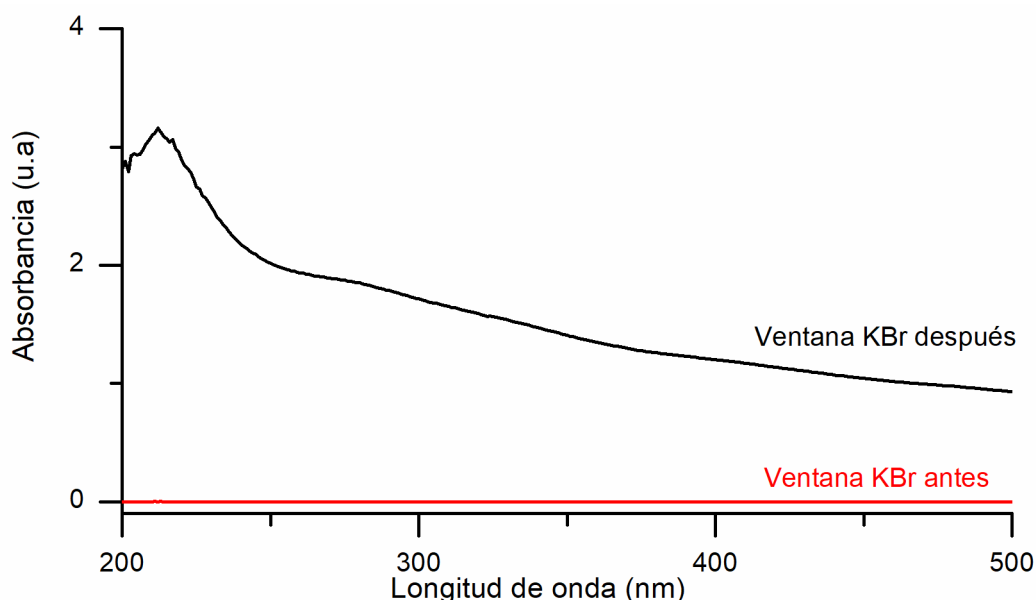


Figura 6.13. Espectros UV-visibles de la celda en cruz, tomados a través de sus ventanas de KBr antes (rojo) y después (negro) de la experiencia fotoquímica de  $\text{CHBr}_3$ . Se muestra la región entre 200 y 500 nm.

De forma análoga, se tomaron los espectros UV-visibles de los fotoproductos de las reacciones fotoquímicas de las mezclas  $\text{CHBr}_3:\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2:\text{CO}$ , como se puede ver en la Figura 6.14. El espectro UV-visible de las ventanas empleadas para la reacción fotoquímica irradiando en el amplio espectro UV-visible de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{Cl}_2$  presentó tres máximos: el más intenso en 210 nm, seguido de dos máximos cercanos a 280 y 360 nm. En el caso de la experiencia fotoquímica de  $\text{Br}_2:\text{CO}$ , los máximos se encontraron 280 y 360 nm con muy baja intensidad.

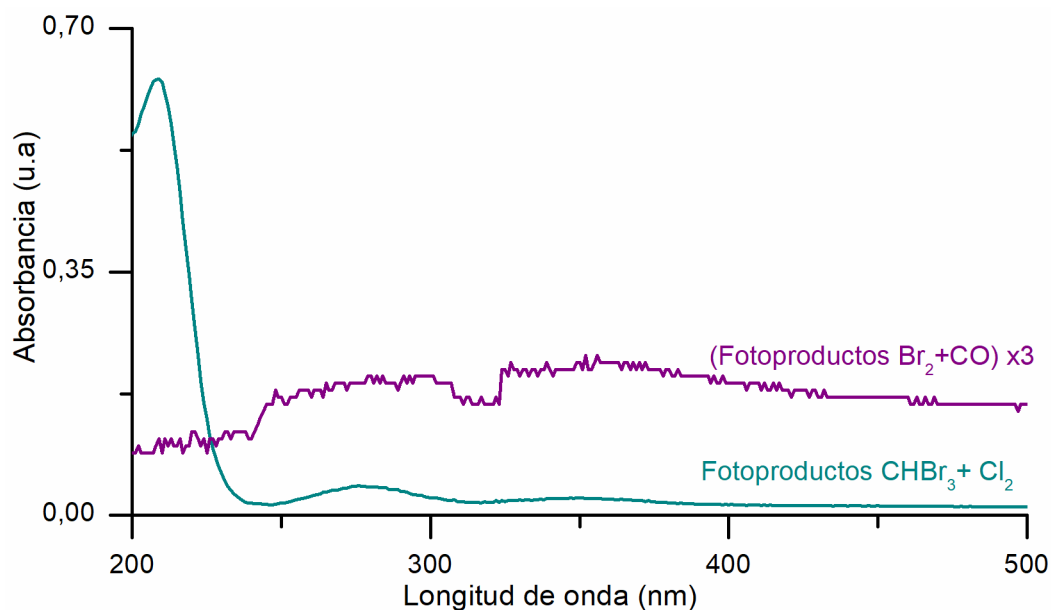


Figura 6.14. Espectros UV-visibles de la celda en cruz, tomados a través de sus ventanas de KBr después de la experiencia fotoquímica en el amplio espectro de la mezcla conteniendo  $\text{CHBr}_3:\text{Cl}_2$  (verde), y  $\text{Br}_2:\text{CO}$  (violeta). Se muestra la región entre 200 y 500 nm.

Otra estrategia empleada para coleccionar espectros UV-visible del sólido coloreado consistió en cargar isopropanol puro y sin gases disueltos en la celda en cruz, en condiciones de vacío. Luego, con el líquido dentro de la celda, se solubilizó la sustancia adherida a las ventanas. Posteriormente, se coleccionó un espectro UV-visible empleando una celda de cuarzo para líquidos. Los espectros obtenidos de esta manera se presentan en la Figura 6.15. Este procedimiento se realizó en la celda en cruz utilizada para irradiar con luz de amplio espectro una muestra de  $\text{CHBr}_3$ . En este caso se encontraron máximos de absorción en 225, 290 y 358 nm en el espectro UV-visible. De forma similar, se observaron máximos de absorción en 280 y 348 nm para la solución obtenida al disolver el sólido adherido a las ventanas de KBr de la celda en cruz después de irradiar una mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  (1:20).

Se realizó una búsqueda bibliográfica de los posibles productos fotoquímicos, con absorciones en estas regiones. Se propone como hipótesis la formación de HOBr en solución. Este es un producto que ha sido reportado a partir de la reacción entre  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en solución acuosa, presentando coloración amarilla-naranja. El espectro UV-visible del HOBr reportado en la literatura presenta dos absorciones con máximos cercanos a 280 y 350 nm [13].



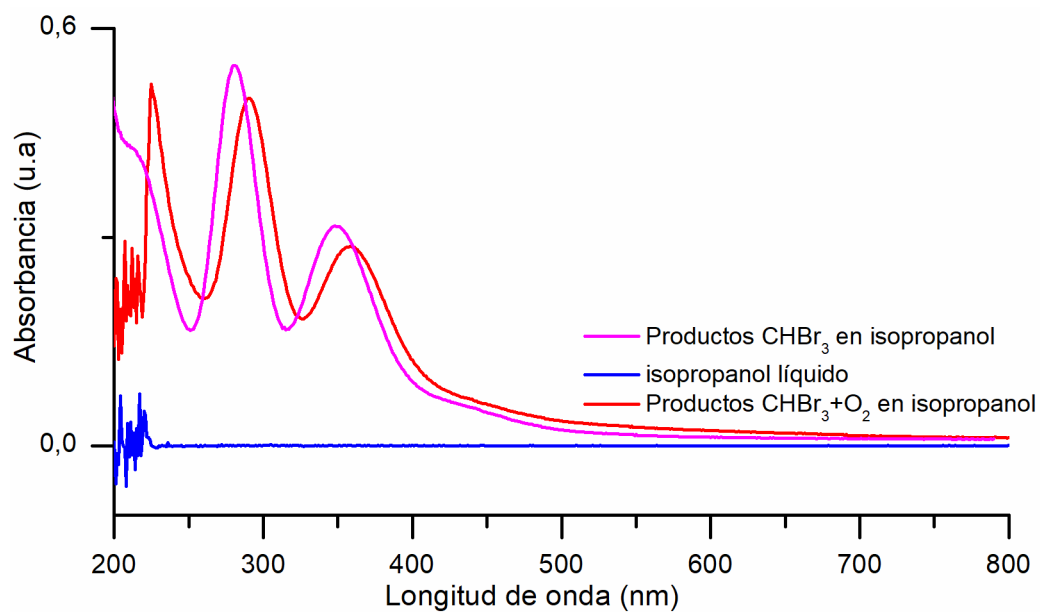


Figura 6.15. Espectros UV–visible de los productos coloreados disueltos en isopropanol. Se muestra la región entre 200 y 800 nm.

### 6.3.1.6 Mecanismo de reacción en fase gaseosa

En la Figura 6.16 se presenta un esquema de las reacciones en fase gaseosa abordadas en esta Sección. A lo largo de este apartado se discutió la probable participación de átomos de Cl y aire en el mecanismo propuesto. No se descarta la formación de  $\text{Br}_2$  como producto fotoquímico, ya que es inactivo en el IR. Es importante destacar que el arreglo experimental utilizado ha sido empleando en Tesis anteriores por nuestro grupo de investigación. De la misma manera, se obtuvieron resultados favorables para otros sistemas bajo estudio, como por ejemplo, la reacción fotoquímica entre tricloetileno o sulfuro de dialilo y oxígeno molecular [14,15]. Sin embargo, en el caso de  $\text{CHBr}_3$ , los resultados experimentales obtenidos indican una alta reactividad con la grasa empleada. No se evidenció la formación de HCl en todos los casos, lo cual sugiere que no se requieren cantidades elevadas de Cl en el mecanismo de reacción. Nuestro grupo continúa buscando una solución alternativa, como por ejemplo, una grasa inerte con las características adecuadas o la adaptación del material de vidrio para prescindir del uso de grasas.

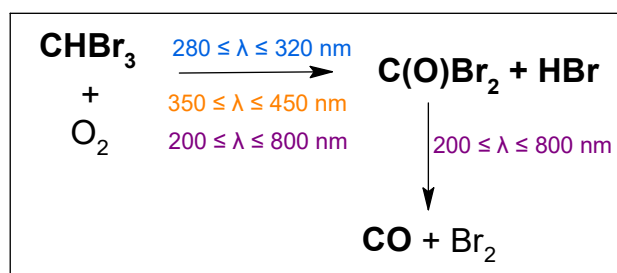


Figura 6.16. Esquema de reacción propuesto a partir de los resultados experimentales para la reacción entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  en fase gaseosa, en nuestras condiciones experimentales.

### 6.3.2 Aislamiento de $\text{CHBr}_3$ y $\text{O}_2$ en matrices de Ar

Se prepararon diferentes mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:400, así como también con exceso de  $\text{O}_2$  (1:20:400). Las mezclas  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  se depositaron sobre una ventana enfriada de Csl del equipo de matrices mediante la técnica de depósitos por pulsos a temperatura constante entre 4 y 10 K. En todos los casos, la matriz resultante presentó únicamente las bandas características del monómero  $\text{CHBr}_3$  y dímero  $(\text{CHBr}_3)_2$ , manteniendo la relación de intensidades que se observaron en los espectros de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$ . En este punto, debido a la sensibilidad de la mezcla frente a impurezas, es importante destacar la posibilidad de distinguir la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  en condiciones de matrices o en estado sólido (como consecuencia del depósito de estas sustancias por fuera de la matriz). Las bandas en el primer caso, se encontrarán agudas y definidas, mientras que en estado sólido se suelen presentar más anchas y con corrimientos hacia el rojo. La Tabla 6.1 presenta las asignaciones, que ya se discutieron en el **Capítulo 5**. No se encontró evidencia experimental de la formación de complejos intermoleculares entre las especies aisladas,  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ , como puede observarse en la Figura 6.17.

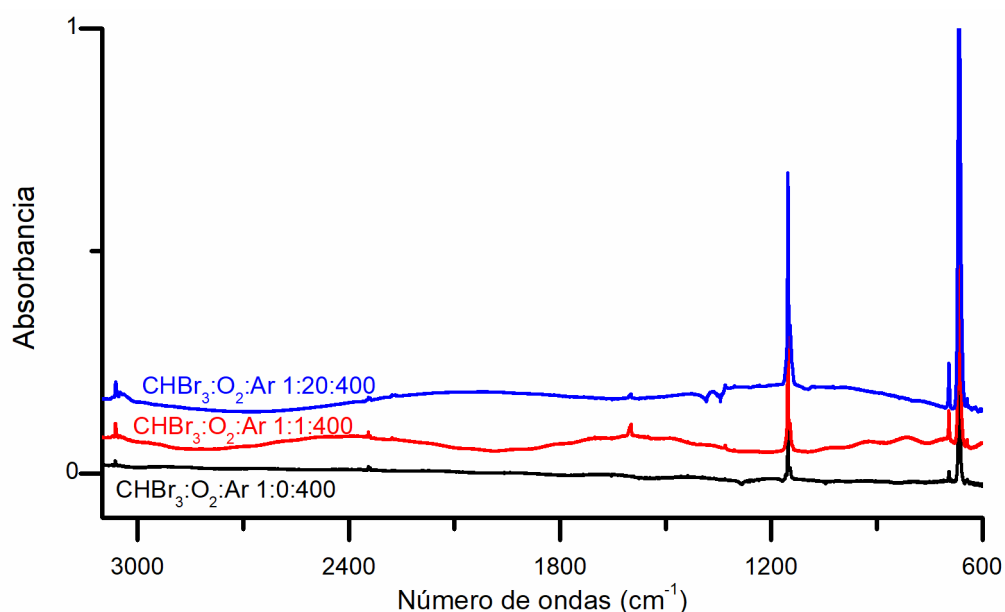


Figura 6.17. Espectros FTIR de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporción 1:0:400 (negro), 1:1:400 (rojo), 1:20:400 (azul) inmediatamente después de 5 depósitos. Los espectros fueron colectados con resolución  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones, se muestra la región entre  $3100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 6.1. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de matrices formadas a partir del depósito de  $\text{CHBr}_3\text{:O}_2\text{:Ar}$  en proporciones 1:1:400 y 1:20:400.

CHBr <sub>3</sub>				Asignación tentativa
Fase gaseosa		Matriz de Ar		
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [16]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [17]	Descripción
3048	3050	3073,0 } 3063 6 }	3063	$\nu$ C–H ( $\nu_1$ , A <sub>1</sub> )
2270		2277,6		2 $\nu_4$
		1331,2	1331	2 $\nu_5$
1148		1158,9 } 1157,3 } 53 }	1153	$\delta$ C–H ( $\nu_4$ , E)
694	695	695,3	695	$\nu_2 + \nu_6$
668	669	669,1 } 666 2 } 662,0 }	667	$\nu_{\text{as}}$ CBr <sub>3</sub> ( $\nu_5$ , E)
545	542	542,7	542	$\nu_{\text{s}}$ CBr <sub>3</sub> ( $\nu_2$ , A <sub>1</sub> )

### 6.3.3 Fotoquímica de matrices

Las matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:1:400 y 1:20:400) que inicialmente presentaron solo las bandas de  $\text{CHBr}_3$ , se irradiaron con luz UV-visible en diferentes regiones del espectro electromagnético, de forma similar a las experiencias en fase gaseosa ( $400 \leq \lambda \leq 800$ ,  $350 \leq \lambda \leq 450$ ,  $280 \leq \lambda \leq 320$  y  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm). Luego de distintos períodos exposición a la luz, se tomaron espectros FTIR con el objetivo de monitorear la evolución fotoquímica. Los espectros tomados en la región del IR lejano ( $600\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ ) no se presentarán debido a que no se detectaron nuevas absorciones.

Lasson y Nielsen estudiaron la evolución fotoquímica de  $\text{CHBr}_3$  y oxígeno atómico en matrices de Ar [17]. Sus experimentos se realizaron mediante el codepósito de  $\text{CHBr}_3:\text{Ar}$  y  $\text{O}_3:\text{Ar}$ . La mezcla de  $\text{O}_3:\text{Ar}$  se irradió con una lámpara de arco, empleando  $\lambda \leq 280$  nm y  $\lambda \leq 320$  nm para obtener átomos de  $\text{O}(^1\text{D})$  y  $\text{O}(^3\text{P})$ , respectivamente. De esta manera, los autores encontraron como especies intermediarias  $\text{HC(O)Br}$  y  $\text{C(O)Br}_2$ , y como productos finales  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{Br}_2$ . Por otro lado, Clark y colaboradores investigaron diferentes compuestos organohalogenados y su evolución fotoquímica frente a  $\text{O}_3$  en matrices de Ar. Los autores encontraron que la mezcla  $\text{CHBr}_2\text{Cl}:\text{O}_3:\text{Ar}$  empleando energía de  $\lambda > 240$  nm, condujo a la formación de  $\text{HC(O)Br}$ ,  $\text{HC(O)Cl}$  y  $\text{C(O)BrCl}$  como intermediarios de reacción. Finalmente, se detectaron complejos entre los productos  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{BrCl}$  y  $\text{Br}_2$  ( $\text{C(O)HCl}\cdots\text{BrX}$ ,  $\text{C(O)HBr}\cdots\text{XCl}$ ,  $\text{C(O)BrCl}\cdots\text{HX}$ ,  $(\text{OC})(\text{HCl})(\text{Br}_2)$ ,  $(\text{OC})(\text{HBr})(\text{Cl}_2)$  y  $(\text{OC})(\text{BrCl})(\text{HX})$  con  $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [18]. Además, obtuvieron resultados análogos en las investigaciones de  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  y  $\text{CH}_2\text{ICl}$  frente a  $\text{O}_3$  [19]. En estos trabajos, los autores proponen la posible migración de átomos de oxígeno (O), así como de moléculas  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ , por lo cual no consideran la formación de  $\text{CO}_2$  ni su participación en los complejos intermoleculares. Este fenómeno ha sido investigado anteriormente en matrices criogénicas [20,21].

En la literatura se encontraron reportes de complejos intermoleculares entre los posibles productos fotoquímicos  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{Br}_2$ . Andrews y colaboradores, estudiaron el complejo entre  $\text{HBr}:\text{CO}$  en matrices de Ar, a partir del depósito de sus monómeros. Las bandas de absorción IR del complejo se encontraron centradas en  $2520,1$  y  $2152,8\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al complejo lineal  $\text{OC}\cdots\text{HBr}$  [22]. En la Tesis de la Dra. A. Lorena Picone se aisló  $\text{HBr}$  en matriz de Ar y se estudió mediante espectroscopias FTIR y Raman, reportándose la banda de absorción IR  $\nu$   $\text{HBr}$  en  $2556,5\text{ cm}^{-1}$  [23]. Nuestro grupo de investigación también estudió la formación de complejos entre  $\text{CO}$  y  $\text{Br}_2$  en matrices de Ar, a partir del depósito de sus monómeros. De esta manera, se detectaron las bandas de absorción IR del modo vibracional  $\nu$   $\text{CO}$  en  $2144,3$  y  $2132,8\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los complejos  $\text{Br}_2\cdots\text{CO}$  y  $\text{Br}_2\cdots\text{OC}$ , respectivamente [24].

### 6.3.3.1 Fotoquímica en la región visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$ nm)

En primer lugar, una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:1:400) se irradió empleando luz visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm) durante 12 minutos. Los espectros IR no presentaron cambios, observándose únicamente las bandas del monómero y dímero de  $\text{CHBr}_3$  descritas en la Sección anterior. Se decidió no irradiar tiempos más prolongados, ya que no se encontró evidencia de reacción fotoquímica con luz de esta energía. Posteriormente, esta matriz se irradió con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm, como se describirá a continuación.

### 6.3.3.2 Fotoquímica en la región $350 \leq \lambda \leq 450$ nm

La matriz formada a partir de 5 depósitos de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:1:400), se expuso a luz visible y luego se irradió con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm durante 78 minutos, con potencia de 400 W. Se observó la aparición de bandas en la región del CO centradas en 2146,9; 2138,3 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$ . También se presentaron bandas en la región del modo  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$ . Una de ellas en 2339,0  $\text{cm}^{-1}$ , otra banda con menor intensidad en 2341,6  $\text{cm}^{-1}$  y una pequeña banda satélite hacia mayores números de ondas centrada en 2349,0  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente, se irradiaron 25 minutos adicionales, empleando potencia de 800 W. Las nuevas bandas incrementaron su intensidad. Finalmente, se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm) durante 15 minutos. El espectro final mostró evidencia de la pérdida de condición de matriz, lo que ocurre cuando la ventana alcanza temperaturas de 35 K o superiores, y se pierde el Ar de la matriz. Se observaron las bandas de  $\text{CHBr}_3$  y CO, con corrimientos hacia el rojo y más anchas, características del estado sólido de las sustancias.

La experiencia fotoquímica se repitió con la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporciones 1:20:400. Al igual que en el caso anterior, se realizaron 5 depósitos sobre la ventana de CsI a 10 K. La matriz resultante se irradió inicialmente con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm durante 15 y 30 segundos, y 1, 2, 4, 12, 20, 30, 50 y 90 minutos. A partir de los 12 minutos se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción en la región del CO. Estas bandas se encontraron en 2152,8; 2146,9/2145,9; 2144,2; 2138,3 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 6.18, panel izquierdo). Las absorciones presentaron mayor intensidad respecto a la matriz con proporción 1:1:400. Adicionalmente, aparecieron bandas en la zona de absorción del  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$ . Se observó una banda en 2339,0  $\text{cm}^{-1}$  asignada al monómero de  $\text{CO}_2$  en buen acuerdo con la literatura (2339,1  $\text{cm}^{-1}$ ) [25], incrementando su intensidad con el tiempo de exposición a la luz. Se observó una pequeña banda satélite en 2349,0  $\text{cm}^{-1}$  después de tiempos largos de irradiación ( $t > 30$  min). Se observó además la aparición de dos hombros en el modo vibracional  $\nu_{\text{as}} \text{CBr}_3$  (660,6 y 659,0  $\text{cm}^{-1}$ ), lo cual es consistente con el modo  $\delta \text{CO}_2$ .

Antes de finalizar la experiencia, se irradió con luz en la región de amplio espectro durante 15 minutos. El espectro FTIR, mostró que las bandas que aparecieron en la región de CO aumentaron su intensidad. Se observaron, con intensidades muy bajas, dos bandas en la región del HBr, en  $2525,9$  y  $2520,2$   $\text{cm}^{-1}$ . Por último, se realizó la técnica de *annealing*, midiendo el espectro FTIR cuando la matriz se encontró a temperatura  $\sim 10$  K nuevamente. Las bandas en  $2525,9$  y  $2520,2$   $\text{cm}^{-1}$  se detectaron nuevamente. En cuanto a la región del CO se presentaron únicamente tres bandas en  $2166,3$ ;  $2144,5$  y  $2138,3$   $\text{cm}^{-1}$  (Figura 6.18, panel derecho). Las bandas correspondientes al modo  $\nu_{\text{as}}$   $\text{CO}_2$  no se modificaron apreciablemente luego del *annealing*, y no guardaron relación de intensidades con las bandas en la región de  $\nu$  HBr o  $\nu$  CO.

La desaparición de la banda en  $2136,6$   $\text{cm}^{-1}$  luego del *annealing*, nos indica que se podría tratar de un sitio de matriz o un complejo de alta energía. El comportamiento similar de las bandas en  $2525,9$  y  $2520,2$   $\text{cm}^{-1}$  y de  $2144,5$   $\text{cm}^{-1}$ , sugiere que podrían estar asociadas a una misma especie. Sin embargo, la señal en  $2144,5$   $\text{cm}^{-1}$  presentó un ancho de banda considerable, por lo cual podría estar compuesta por bandas solapadas.

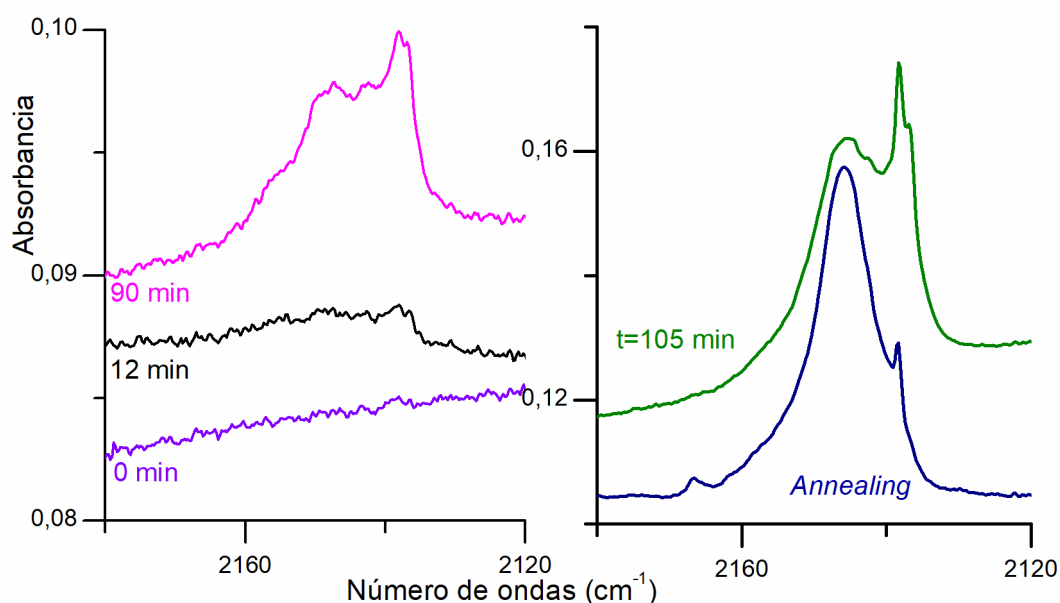


Figura 6.18. Espectros FTIR de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:20:400) en la región entre  $2180$ – $2120$   $\text{cm}^{-1}$  colectados con resolución de  $0,5$   $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones, izquierda: luego de la exposición a luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  nm durante 0 (violeta), 12 (negro) y 90 minutos (rosa). Derecha: exposición a 15 minutos adicionales a luz de  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm ( $t = 105$  min, verde) y después del *annealing* (azul).

### 6.3.3.3 Fotoquímica en la región $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$

Las matrices de Ar conteniendo  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  se irradiaron con luz de mayor energía, con longitud de onda en la región de  $280 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$ , durante 90 minutos. Se observaron únicamente las bandas de  $\text{CHBr}_3$ . Por este motivo, se decidió irradiar la matriz resultante con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) durante 35 minutos adicionales. Se observó la aparición de bandas en la región de absorción del CO. Al igual que en el caso anterior, estas bandas se centraron en 2146,9; 2139,9; 2138,3 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, se realizó un *annealing*, que consistió en incrementar la temperatura de la matriz hasta alcanzar los 30 K, para luego enfriar nuevamente la ventana de la matriz a  $\sim 4 \text{ K}$ . El espectro final presentó las bandas de absorción IR del modo  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$  en 2344,7/2343,4/2341,6/**2339,0**  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de  $\nu \text{CO}$ , las bandas se encontraron en 2144,5 y 2138,3  $\text{cm}^{-1}$  con muy baja intensidad. No se observaron señales en la región del HBr, lo cual es esperable debido a la relación de intensidades de estas bandas con respecto a las absorciones en la zona de CO.

### 6.3.3.4 Fotoquímica en el amplio espectro $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$

Una matriz formada a partir del depósito de la mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:400 sobre una ventana enfriada de Csl a  $\sim 10 \text{ K}$  fue irradiada con luz de amplio espectro, es decir con longitud de onda comprendida entre 200 y 800 nm, durante 90 minutos empleando una potencia de 400 W. Posteriormente, se continuó la irradiación con potencia de 800 W, hasta alcanzar 165 minutos de exposición a la radiación. La evolución de la matriz se siguió mediante espectroscopia FTIR. De esta manera, se observó la aparición de nuevas bandas de absorción en la región del HBr,  $\text{CO}_2$  y CO. En la región de absorción del HBr aparecieron señales IR en 2574,2 y 2520,2  $\text{cm}^{-1}$ , con leve intensidad. En la región del CO, aparecieron bandas centradas en 2152,8; 2146,9/2145,9; 2144,2; 2142,2/2139,9; 2138,3 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$ .

De manera análoga se realizó una matriz en proporción 1:20:400, la cual fue luego irradiada durante 90 minutos con 400 W. Posteriormente, se fotolizó durante 40 minutos adicionales con 800 W de potencia, alcanzando los 185 minutos finales de irradiación. Nuevamente, se observó la aparición de bandas que no corresponden a los monómeros, en las regiones de absorción de los modos vibracionales  $\nu \text{HBr}$ ,  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$  y  $\nu \text{CO}$ , como puede verse en la Figura 6.19. En la región del  $\nu \text{HBr}$  se encontraron en 2574,2; 2543,8/2535,9; 2525,9; 2520,2 y 2498,4  $\text{cm}^{-1}$ . En la zona de  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$ , se detectó la banda del monómero  $\text{CO}_2$ , en 2339,0  $\text{cm}^{-1}$ , así como también dos hombros en 2343,4/2341,6  $\text{cm}^{-1}$  y una pequeña banda satélite en 2349,0  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de absorción del CO, las nuevas señales se encontraron en 2152,8; 2146,9; 2144,2; 2139,9; 2138,3 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$ .



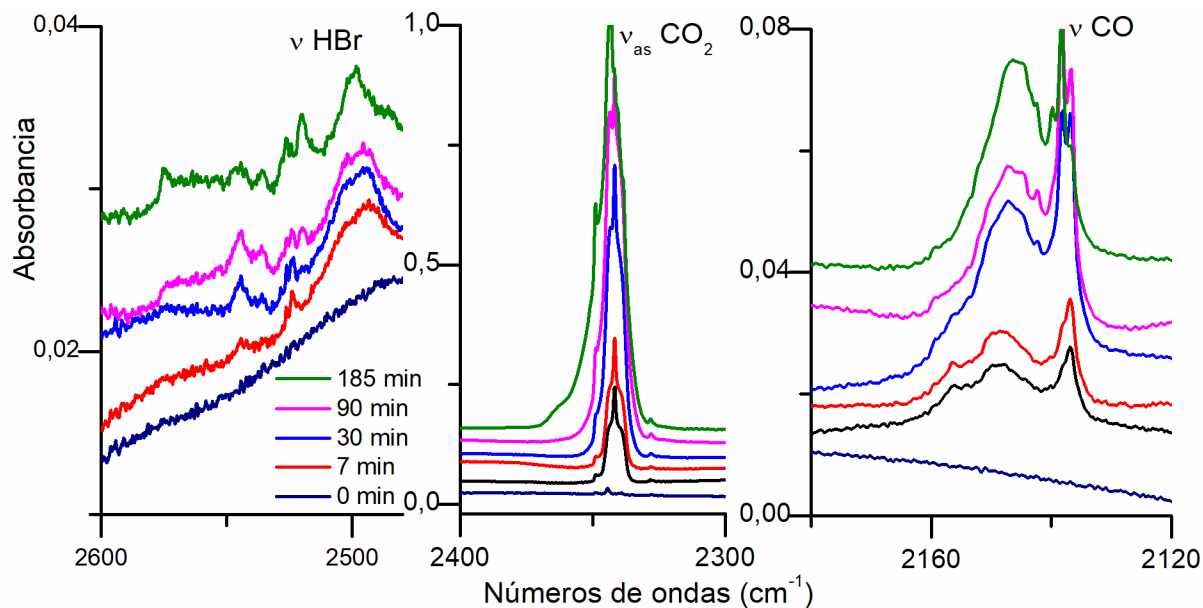


Figura 6.19. Espectros FTIR de una matriz formada a partir de la mezcla gaseosa  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:20:400), luego de distintos períodos de irradiación empleando luz de  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm (colectados con resolución  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones). Se muestra la región entre 2600–2480, 2400–2300 y 2180–2130  $\text{cm}^{-1}$ .

### Migración de átomos de O

En la bibliografía se han reportado diferentes estudios acerca de la posible migración de átomos de O, moléculas de  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  [20,21], y de CO (a  $\sim 30$  K) [26–28]. En la región de absorción del modo  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$  se detectó una única banda ancha, compuesta por bandas solapadas en  $2343,4/2341,6/2139,0 \text{ cm}^{-1}$ . El comportamiento de estas bandas no pudo relacionarse al de ninguna otra absorción, por lo cual se propone su asignación a diferentes sitios de matriz del  $\text{CO}_2$  libre generado por la migración de átomos de O:



Estudios previos lograron detectar dos sitios de matriz diferentes del monómero  $\text{CO}_2$  en  $2344,7$  y  $2339,1 \text{ cm}^{-1}$  [25]. La banda satélite en  $2149,0 \text{ cm}^{-1}$  aparece con exposición de la matriz a la luz UV-visible y presentó muy baja intensidad. Su comportamiento tampoco pudo ser relacionado con el de ninguna banda en la región de los modos  $\nu \text{HBr}$  o  $\nu \text{CO}$ , no descartándose la posibilidad de la formación de un complejo intermolecular. En la bibliografía se encontraron datos del complejo  $\text{CO}_2:\text{Br}_2$  aislado en matriz de He a partir del depósito de sus monómeros, con la banda del modo  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$  en  $2349 \text{ cm}^{-1}$  [29].

Por otro lado, se detectó una banda en  $1038,0 \text{ cm}^{-1}$ , luego de la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro durante largos períodos de tiempo ( $t > 90$  min), como

se puede ver en la Figura 6.20. Se propone tentativamente la asignación de esta banda al modo vibracional  $\nu_{as}$   $O_3$ , en buen acuerdo con los datos de literatura [30,31]. La formación de esta especie puede explicarse a partir de la migración de átomos de O entre diferentes sitios de matriz, como se mencionó anteriormente.

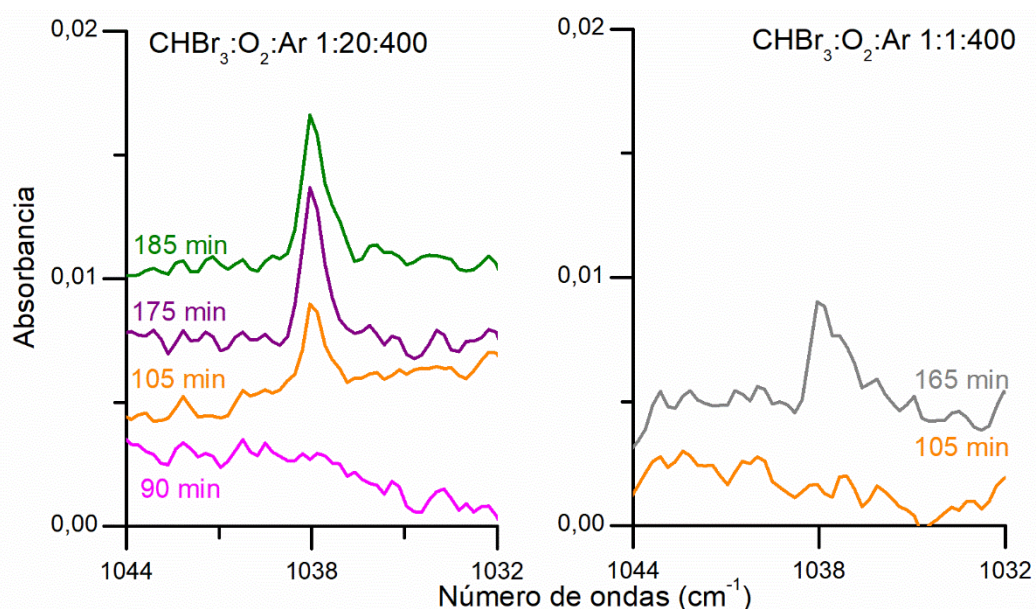


Figura 6.20. Espectros FTIR de una matriz formada a partir de la mezcla gaseosa  $CHBr_3:O_2:Ar$  (1:20:400), luego de distintos períodos de irradiación empleando luz de  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm (colectados con resolución  $0,5$   $cm^{-1}$  y 32 acumulaciones). Se muestra la región entre  $1044-1032$   $cm^{-1}$ .

### 6.3.3.4.1 Matriz de $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ ¿y cloro?

En una experiencia previa a las descritas en la Sección 6.3.2, se preparó una mezcla de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:20:400) y se colocó en un balón evacuado en línea de vacío durante aproximadamente 3 horas. El balón había contenido anteriormente tricloroetileno. La mezcla se expuso a la luz del ambiente antes de realizar los depósitos. El espectro FTIR de la matriz resultante mostró las señales correspondientes a  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{C(O)Br}_2$  y  $\text{CO}_2$  como se puede ver en la Figura 6.21. No se observaron bandas en la región del  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  o  $\text{CO}$ . Sin embargo, no se puede descartar la presencia de  $\text{Cl}$ , que puede haber actuado como catalizador de la reacción.

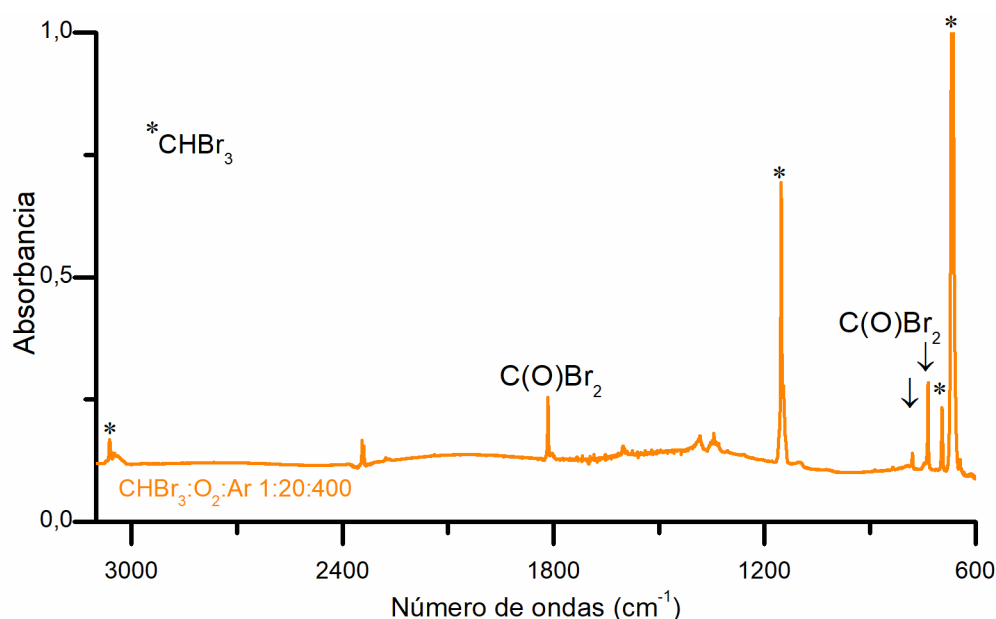


Figura 6.21. Espectro FTIR de una matriz de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  contaminada en proporción 1:20:400 inmediatamente después del depósito. Los espectros fueron colectados con resolución  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones, se muestra la región entre  $3100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ .

Se realizaron diversas experiencias de matrices posteriormente con un nuevo balón, reservado únicamente para los ensayos de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ . En ningún caso se detectó  $\text{C(O)Br}_2$ . En las experiencias descritas en la Sección anterior, se estudió la evolución de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  bajo la exposición a la luz ambiente. No se encontró evidencia de reacción en las condiciones experimentales empleadas. También se discutió la sensibilidad de las reacciones en fase gaseosa frente a impurezas, incluso en cantidades trazas. El  $\text{C(O)Br}_2$  es un producto conocido de la reacción fotoquímica entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  en presencia de  $\text{Cl}$  [7,10,12].

La matriz resultante, se irradió con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ), con potencia de 400 W, durante diferentes períodos de tiempo hasta alcanzar los 90 minutos. Las bandas de absorción de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{C(O)Br}_2$  disminuyeron su intensidad y, al mismo tiempo, se observó la aparición de bandas de absorción en la zona del  $\text{CO}$

en 2144,6, 2141,9, 2138,2 y 2136,6  $\text{cm}^{-1}$ . En la región del modo  $\nu$  HBr se observaron señales en 2525,9 y 2520,2  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados son consistentes con los observados en fase gaseosa.

Luego de realizar el *annealing*, las bandas en la región del  $\nu$  HBr aumentaron su intensidad levemente, y se detectaron dos bandas adicionales en 2509,7 y 2498,4  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, en la región del  $\nu$  CO se observó la aparición de una banda en 2166,3  $\text{cm}^{-1}$ , una banda más intensa en 2144,5  $\text{cm}^{-1}$  y con menor intensidad la banda en 2138,3  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al CO sin complejar. Este comportamiento fue similar al observado en las matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ , aunque en ningún caso se detectó la presencia inicial o como producto fotoquímico de  $\text{C(O)Br}_2$ .

En la región del modo  $\nu_{\text{as}}$   $\text{CO}_2$  se detectaron inicialmente dos absorciones con muy baja intensidad en 2344,3 y 2339,2  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a dos sitios de matriz diferentes del monómero  $\text{CO}_2$ . Luego de la irradiación, de estas bandas incrementaron su intensidad y aparecieron otras dos solapadas en 2343,0 y 2341,3  $\text{cm}^{-1}$  y una banda satélite en 2349,0  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última desapareció como consecuencia del *annealing*, las otras bandas no modificaron significativamente su relación de intensidades.

### 6.3.4 Cálculos computacionales

Se propusieron diferentes complejos intermoleculares entre los posibles productos fotoquímicos HBr, CO y Br<sub>2</sub>, a partir de los datos reportados en la bibliografía [18,19,22,29,32–35]. En primer lugar se optimizaron las estructuras de los monómeros, y a partir de estas estructuras se simularon los espectros IR teóricos. La Tabla 6.2 presenta los números de ondas teóricos de los monómeros con métodos MP2 y DFT.

Tabla 6.2. Números de ondas (cm<sup>-1</sup>) teóricos de los monómeros HBr, CO y Br<sub>2</sub> calculados con la aproximación MP2, B3LYP y B3LYP-D3, y el conjunto de funciones base 6-311G++(d,p). Entre paréntesis se muestran las intensidades IR absolutas en Km/mol.

	MP2	B3LYP	B3LYP-D3
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>HBr</b>	2736,3 (8,5)	2598,3 (5,6)	2633,8 (5,9)
<b>CO</b>	2123,3 (36,8)	2211,8 (89,2)	2211,7 (89,2)
<b>Br<sub>2</sub></b>	329,7 (0)	311,0 (0)	308,0 (0)

Los complejos moleculares Br<sub>2</sub>:CO ya han sido estudiados experimentalmente en matrices de Ar, a partir del depósito de sus monómeros. Según los datos de bibliografía, se detectaron las absorciones correspondientes a Br<sub>2</sub>⋯CO en 2144,1 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu$  (CO)= +5,9 cm<sup>-1</sup>) y a Br<sub>2</sub>⋯OC en 2132,8 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu$  (CO)= -5,5 cm<sup>-1</sup>) [24,36]. La elección de la aproximación para continuar con los cálculos teóricos se realizó en base a la comparación de los resultados teóricos con las diferentes aproximaciones y la evidencia experimental encontrada en la literatura. La Tabla 6.3 y 6.4 presentan la comparación de los números de ondas (cm<sup>-1</sup>) teóricos para los complejos Br<sub>2</sub>⋯OC y Br<sub>2</sub>⋯CO, respectivamente. Se decidió continuar el estudio teórico con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p), debido al buen acuerdo con los datos experimentales y su bajo costo computacional. A continuación se presentan las estructuras que convergieron sin presentar frecuencias imaginarias.

Tabla 6.3. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de  $\text{Br}_2\cdots\text{OC}$  calculados con las aproximaciones MP2, B3LYP B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base 6-311G++(d,p). Entre paréntesis se muestran las intensidades IR absolutas en  $\text{Km/mol}$ .

MP2/6-311G++(d,p)		B3LYP/6-311G++(d,p)		B3LYP-D3/6-311G++(d,p)		Ref. [24,36]
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2131,4 (39,1)	+8,1	2224,9 (119,5)	+13,1	2224,9 (116,8)	+13,2	+5,9
325,64 (1,2)		303,1 (3,5)		304,5 (2,5)		

Tabla 6.4. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de  $\text{Br}_2\cdots\text{CO}$  calculados con las aproximaciones MP2, B3LYP B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base 6-311G++(d,p). Entre paréntesis se muestran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ .

MP2/6-311G++(d,p)		B3LYP/6-311G++(d,p)		B3LYP-D3/6-311G++(d,p)		Ref. [24,36]
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2121,0 (55,3)	-2,3	2206,2 (129,0)	-5,6	2206,2 (135,3)	-5,7	-5,5
329,61 (< 1)		310,6 (< 1)		310,5 (< 1)		

La Figura 6.22 presenta las estructuras optimizadas de los complejos 1:1 entre Br<sub>2</sub> y CO. Los resultados teóricos predicen un corrimiento hacia el azul para el complejo 1:1 donde la interacción se dio entre el átomo de Br del Br<sub>2</sub> y el átomo de C del CO. Por otro lado, se predijeron corrimientos hacia el rojo para el complejo cuando la interacción se dio a través del átomo de O del CO. Estos resultados son consistentes con la evidencia experimental y los reportes de la literatura, que se mencionaron anteriormente. La Tabla 6.5 presenta los números de ondas (cm<sup>-1</sup>) simulados teóricamente.

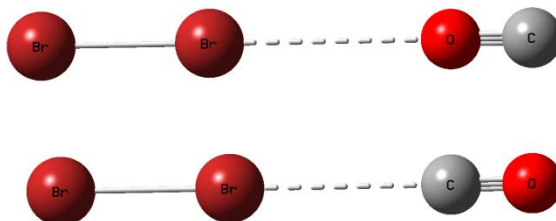


Figura 6.22. Estructuras optimizadas de los posibles complejos entre el Br<sub>2</sub> y CO con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Tabla 6.5. Números de ondas (cm<sup>-1</sup>) teóricos de los posibles complejos Br<sub>2</sub>:CO 1:1 calculados la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis se muestran las intensidades IR absolutas en Km/mol).

Br <sub>2</sub> ···CO		Br <sub>2</sub> ···OC		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
2224,9 (116,8)	13,2	2206,2 (135,3)	-15,5	$\nu$ CO
304,5 (2,5)	-3,5	310,5 (< 1)	2,5	$\nu$ Br <sub>2</sub>
96,3 (< 1)		56,2 (< 1)		
58,9 (2,1)		43,9 (< 1)		
22,0 (< 1)		17,5 (< 1)		

De manera similar, se optimizaron las estructuras de los complejos entre HBr y CO, como se muestra en la Figura 6.23. En el complejo CO···HBr, la estructura de menor energía presentó un ángulo (COH) de 167,1° y una distancia intermolecular (O···H) de 2,4134 Å. Por otro lado, en el complejo OC···HBr, la estructura de menor energía presentó un ángulo (OCH) de 172,3° y una distancia (C···H) de 2,4758 Å. Las estructuras con interacción a través del átomo de Br no condujeron a mínimos de energía. Los cálculos teóricos predicen un coeficiente de absorptividad teórico para HBr muy bajo en relación al de CO, en acuerdo con la evidencia experimental. Los espectros IR teóricos de los complejos HBr:CO predijeron una intensificación de las bandas de absorción del modo  $\nu$  HBr, como se puede ver en la Tabla 6.6.

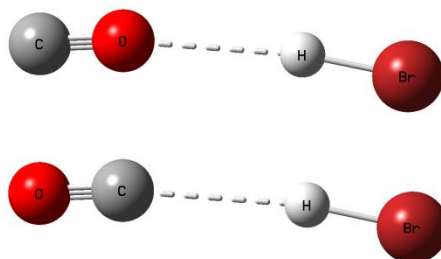


Figura 6.23. Estructuras optimizadas de los posibles complejos entre el HBr y CO con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Tabla 6.6. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los posibles complejos HBr:CO 1:1, calculados la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis se muestran las intensidades IR absolutas en Km/mol).

CO...HBr		OC...HBr		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2652,8 (48,8)	9,8	2643,6 (53,2)	-42,3	$\nu$ HBr
2202,2 (123,0)	-9,2	2205,6 (124,6)	16,6	$\nu$ CO
183,4 (27,0)		178,1 (24,0)		
145,5 (19,0)		134,9 (19,8)		
68,0 (< 1)		66,2 (< 1)		
31,2 (< 1)		35,4 (< 1)		

Se optimizaron las estructuras de posibles complejos 1:1:1 entre los productos fotoquímicos propuestos:  $\text{Br}_2$ , CO y HBr. Las geometrías iniciales se propusieron por analogía con sistemas similares estudiados previamente [18,19], teniendo en cuenta los resultados teóricos para complejos  $\text{Br}_2$ :CO y HBr:CO. La Figura 6.24 presenta las estructuras de los complejos  $\text{Br}_2$ :CO:HBr 1:1:1 que resultaron mínimos de energía con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p). Los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de estos complejos se presentan en la Tabla 6.7.



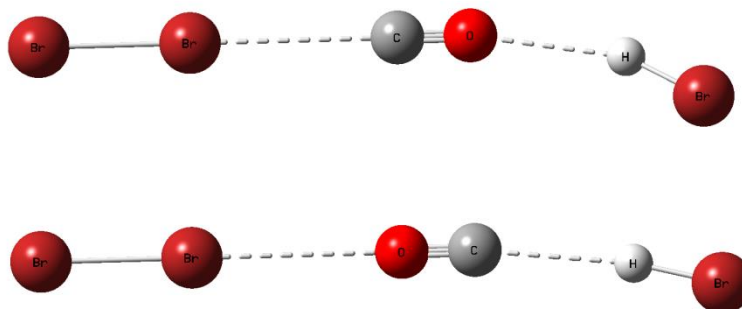


Figura 6.24. Estructuras optimizadas con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p) de los posibles complejos entre el Br<sub>2</sub>, CO y HBr.

Tabla 6.7. Números de ondas (cm<sup>-1</sup>) teóricos de los complejos 1:1:1 entre HBr, CO y Br<sub>2</sub> calculados la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) (entre paréntesis se muestran las intensidades IR absolutas en Km/mol).

Br <sub>2</sub> ...CO...HBr		Br <sub>2</sub> ...OC...HBr		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
2650,0 (46,3)	16,3	2594,2 (138,6)	-39,6	$\nu$ HBr
2215,3 (158,5)	3,6	2222,6 (140,1)	10,9	$\nu$ CO
305,9 (1,8)	-2,1	310,8 (< 1)	2,8	$\nu$ Br <sub>2</sub>
169,3 (33,5)		233,9 (20,0)		
138,7 (19,3)		202,5 (14,9)		
99,3 (< 1)		76,6 (3,2)		
93,8 (< 1)		64,8 (1,0)		
77,2 (< 1)		57,0 (2,0)		
34,7 (< 1)		27,6 (< 1)		
25,4 (< 1)		23,3 (< 1)		
21,6 (< 1)		22,6 (< 1)		
8,0 (< 1)		7,4 (< 1)		

La Tabla 6.8 presenta parámetros termodinámicos de los distintos complejos bajo estudio en este apartado. El complejo Br<sub>2</sub>...CO resultó más favorable energéticamente que el Br<sub>2</sub>...OC. De forma similar, el complejo OC...HBr presentó menor energía que el complejo CO...HBr. Estos resultados coinciden con la evidencia experimental en la literatura, ya que no se han encontrado reportes del complejo CO...HBr.

Tabla 6.8. Valores de energía (E), energía corregidas por la energía de punto cero ( $E^{ZP}$ ) y energía libre de Gibbs ( $G^\circ$ ) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los complejos  $\text{Br}_2:\text{CO}$ ,  $\text{CO}:\text{HBr}$  y  $\text{Br}_2:\text{CO}:\text{HBr}$  calculadas con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p).

Complejo	E	$E^{ZP}$	$G^\circ$
$\text{Br}_2\cdots\text{CO}$	-13811798,12	-13811781,23	-13811870,09
$\text{Br}_2\cdots\text{OC}$	-13811794,07	-13811777,95	-13811871,20
$\text{OC}\cdots\text{HBr}$	-7056273,88	-7056242,42	-7056320,94
$\text{CO}\cdots\text{HBr}$	-7056273,87	-7056242,27	-7056322,18
$\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}$	-20570529,71	-20570494,79	-20570612,38
$\text{Br}_2\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$	-20570528,32	-20570493,37	-20570611,30

### 6.3.5 Análisis del comportamiento cinético de las nuevas absorciones

Teniendo en cuenta los espectros FTIR de las matrices criogénicas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:1:400 y 1:20:400) que presentaron la aparición de nuevas bandas en la región de  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , se puede concluir que en nuestras condiciones experimentales el  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  evolucionan fotoquímicamente después de la irradiación con energía de  $350 \leq \lambda \leq 400$  nm. Por otro lado, al irradiar con luz de longitudes de onda entre  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm, se observó un aumento en la intensidad de las bandas de absorción de los productos, lo que sugiere que también ocurre reacción con luz de mayor energía, específicamente en los rangos de  $200 \leq \lambda \leq 280$  y/o  $320 \leq \lambda \leq 350$  nm. Las nuevas bandas observadas en los espectros después de la irradiación mostraron mayores intensidades en las matrices que contenían una mayor proporción de  $\text{O}_2$  en la mezcla.

En la literatura se han reportado posibles mecanismos de fotoevolución de  $\text{CHBr}_3$  que involucran radicales [37–41]. A pesar de esto, no se ha encontrado en este estudio evidencia de la formación de radicales en los espectros FTIR. George y colaboradores, propusieron la formación del iso-bromoformo, como especie intermediaria de la fotólisis del  $\text{CHBr}_3$  en matrices criogénicas de Ar, mediante el uso de luz láser de 220 nm [42]. Tampoco se encontraron señales coincidentes con la formación de esta especie en nuestros espectros.

Estudiar el comportamiento de la intensidad de absorción en función del tiempo de irradiación resultó una herramienta fundamental para la asignación de las bandas. Con este objetivo, se agruparon las bandas de absorción según su comportamiento en función del tiempo de irradiación. La metodología empleada para medir la intensidad de absorción consistió en determinar el área bajo la curva. Por lo tanto, en algunos casos se realizó la deconvolución de los espectros utilizando el programa OMNIC para medir las áreas de las bandas.

De acuerdo con la literatura, un posible producto fotoquímico es el  $\text{Br}_2$ , esta molécula es inactiva en el IR, sin embargo, se logró detectar su formación indirectamente. La banda centrada en  $2144,2 \text{ cm}^{-1}$  se asignó al complejo  $\text{Br}_2 \cdots \text{CO}$ , en muy buen acuerdo con los reportes previos de literatura ( $2144,3 \text{ cm}^{-1}$ ) [43]. Además, resultó consistente con los resultados teóricos descritos en la Sección anterior.

La banda en  $2136,6 \text{ cm}^{-1}$  tuvo un comportamiento particular, ya que inicialmente incrementó su intensidad con la exposición a luz hasta un valor máximo a largo tiempos de irradiación ( $t > 90$  minutos) y luego descendió. Tras el *annealing* se observó el mismo comportamiento, hasta la desaparición total de esta banda. Esta señal presentó un corrimiento de  $-1,7 \text{ cm}^{-1}$  respecto al monómero de  $\text{CO}$ , lo cual indica que podría deberse a una molécula de  $\text{CO}$  interactuando con otra especie a través del átomo de O, como ha sido discutido anteriormente. Se asignó tentativamente al complejo  $\text{CO} \cdots \text{HBr}$ . En la zona del modo  $\nu$   $\text{HBr}$ , se espera teóricamente que se produzca un corrimiento hacia mayores números de ondas ( $\Delta\nu$

=  $9,8 \text{ cm}^{-1}$ ), pero no se observó ninguna banda con estas características. Sin embargo, no se puede descartar esta hipótesis debido a la baja intensidad relativa del modo  $\nu \text{ HBr}$  con respecto al  $\nu \text{ CO}$ . No se encontraron estudios de este complejo en la literatura.

Se encontraron otros dos grupos de nuevas absorciones en la región de los modos vibracionales  $\nu \text{ HBr}$  y  $\nu \text{ CO}$  que no pudieron ser asignadas a partir de los datos de literatura (Figura 6.25). Una herramienta de suma importancia para la asignación de estas bandas resultó el estudio teórico realizado (Sección 6.3.4), el cual reprodujo de forma consistente tanto la relación de intensidades como los corrimientos observados experimentalmente. En la Figura 6.25 se presentan las bandas de absorción asignadas a los complejos entre  $\text{Br}_2\text{:CO:HBr}$  con estequiometría 1:1:1 agrupadas según su comportamiento cinético. No se encontraron reportes de estas especies en la literatura. El complejo  $\text{BrCl}\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$  se aisló en matrices de Ar, a partir de la reacción fotoquímica ( $\lambda > 240 \text{ nm}$ ) entre  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  y  $\text{O}_3$  [18]. La Tabla 6.9 presenta las nuevas bandas de matrices de  $\text{CHBr}_3\text{:O}_2\text{:Ar}$  luego de la exposición a la luz UV-visible empleando luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ .

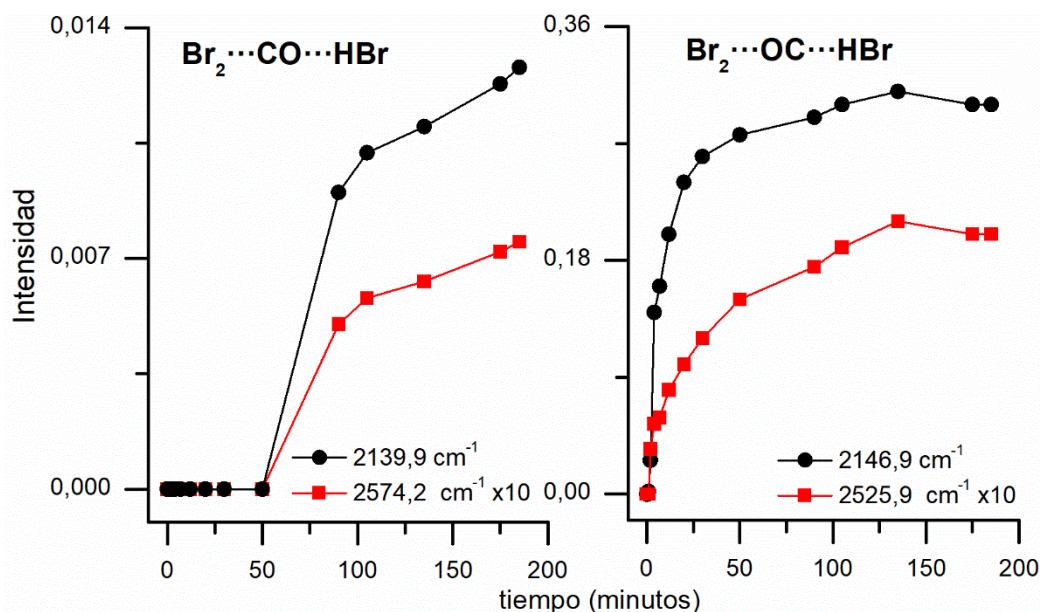


Figura 6.25. Gráfico de intensidad en función del tiempo de irradiación para los complejos  $\text{Br}_2\text{:CO:HBr}$  1:1:1 formados obtenidos fotoquímicamente en una matriz de  $\text{CHBr}_3\text{:O}_2\text{:Ar}$  (1:20:400) empleando luz UV-visible de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ).

Tabla 6.9. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de matrices formadas por  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  luego de la exposición a la luz UV-visible empleando luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia	Modo vibracional	Especie
2574,8 <sup>a</sup>	18,4 <sup>b</sup>			$\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}$
<b>2544 4</b> <sub>a</sub>	-12,0 <sup>b</sup>	2544,6 <sup>a</sup>		(HBr) <sub>2</sub>
2535,9				
2525,9	-30,5 <sup>b</sup>		$\nu$ HBr	$\text{Br}_2\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$
2520,2	-36,2 <sup>b</sup>	2520,1 <sup>c,d,e</sup>		$\text{OC}\cdots\text{HBr}$
2498,4 <sup>a</sup>	-58,0 <sup>b</sup>	2497,6 <sup>a,c</sup> 2496,5 <sup>d</sup>		(HBr) <sub>2</sub>
2349,0	10,0			?
2344,7				
2343,4				
2341,6				
<b>233 0</b>		2344,7/2339,1 <sup>f</sup>	$\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$	$\text{CO}_2$
2152,8	14,0	2152,8 <sup>c,d</sup>		$\text{OC}\cdots\text{HBr}$
2146,9	8,6			$\text{Br}_2\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$
2144,2	5,9	2144,3 <sup>g</sup>		$\text{Br}_2\cdots\text{CO}$
2142,2	3,9		$\nu$ CO	$\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}$
2139,9	1,6			$\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}$
2138,3		2138,3 <sup>a,c</sup>		CO
2136,6	-1,7			$\text{CO}\cdots\text{HBr}$
1038,0		1039,1 <sup>h</sup>	$\nu_{\text{as}} \text{O}_3$	$\text{O}_3$

a.  $\Delta\nu$  se calculó considerando el  $\nu$  HBr<sub>monómero</sub> medido anteriormente por nuestro grupo de investigación [23]. b. *En todas las proporciones luego de la irradiación con  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm.* c. Ref [22]. d. Ref [17]. e. Ref. [44]. f. Ref. [25]. g. Ref. [24]. h. Ref. [18,19].

### 6.3.6 Comparación de resultados experimentales y teóricos

En la Tabla 6.10 se presentan las asignaciones propuestas de las absorciones IR involucradas en la fotoquímica de matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  con luz UV-visible. Además, se comparan los corrimientos ( $\Delta\nu$ ) experimentales con los obtenidos mediante simulaciones teóricas con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Tabla 6.10. Números de ondas experimentales observados luego de la fotoquímica de mezclas de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$  en matriz de Ar y comparación con los calculados para los fotoproductos propuestos. Entre paréntesis se incluyen las intensidades IR calculadas en  $\text{Km/mol}$ .

	Matriz de Ar		B3LYP-D3/6-311G++(d,p)		Ref.
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b><math>\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}</math></b>	2574,2	17,7 <sup>a</sup>	2650,0 (46,3)	16,3	
	2142,2/2139,9	1,7	2215,3 (158,5)	3,6	
			305,9 (1,8)	-2,1	
<b><math>\text{Br}_2\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}</math></b>	2525,9	-30,5 <sup>a</sup>	2594,2 (138,6)	-39,6	
	2146,9	8,7	2222,6 (140,1)	10,9	
			310,8 (0,2)	2,8	
<b><math>\text{OC}\cdots\text{HBr}</math></b>	2520,4	-36,1 <sup>a</sup>	2591,5 (129,1)	-42,2	2520,1 <sup>b</sup>
	2152,8	14,0	2228,3 (94,9)	16,6	2152,8 <sup>b</sup>
			242,92 (19,7)		
<b><math>\text{CO}\cdots\text{HBr}</math></b>			2643,6 (53,2)	+9,8	
	2136,7	-1,5	2202,5 (124,6)	-9,2	
			178,1 (23,9)		
<b><math>\text{Br}_2\cdots\text{CO}</math></b>	2144,2	5,9	2224,9 (116,8)	13,2	2144,3 <sup>c</sup>
			304,5 (2,5)	-3,5	

a. Los corrimientos del modo  $\nu$  HBr se calcularon tomando el valor de la banda del monómero en  $2556,4 \text{ cm}^{-1}$ , medida previamente en una Tesis de nuestro grupo de investigación Ref. [23]. b. Ref. [22,17]. c. Ref. [24].

## 6.4 Conclusiones

---

### Fase gaseosa

Las condiciones experimentales ensayadas en fase gaseosa no permitieron dilucidar los mecanismos involucrados debido a la detección de impurezas en las medidas. Los resultados experimentales evidenciaron la alta reactividad del  $\text{CHBr}_3$  frente a impurezas. Cabe destacar, como se mencionó en la Sección 6.3.1, que el arreglo experimental ha dado resultados satisfactorios con otros sistemas [14,15].

- El estudio de la evolución de  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  después de la exposición a luz visible ( $400 \leq \lambda \leq 800$  nm) nos permite concluir que no hay fotólisis y tampoco reacción de fotooxidación, en las condiciones ensayadas. Estos resultados coinciden con los reportes de la literatura y con las observaciones en matrices criogénicas.
- Cuando se irradió  $\text{CHBr}_3$  con luz de mayor energía ( $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm) se obtuvieron como productos fotoquímicos  $\text{C(O)Br}_2$  y CO en todos los casos. El  $\text{C(O)Br}_2$  desapareció como consecuencia de la radiación con luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), mientras que aparecía HBr y aumentaba la proporción de CO. La exposición inicial de  $\text{CHBr}_3$  a luz de amplio espectro también condujo a la formación de HBr y CO, evidenciando la presencia de átomos de O, posiblemente debido al ingreso de aire.
- Las mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  irradiadas con luz de longitudes de ondas entre  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm evolucionaron a  $\text{C(O)Br}_2$ , HBr y CO. La exposición consecutiva a luz de amplio espectro presentó un aumento de HBr y CO como productos finales de reacción. La aparición de HBr en esta región no pareció estar relacionada con el  $\text{C(O)Br}_2$ , ya que no se detectó una relación determinada entre sus intensidades de absorción IR en los diferentes estudios. Sin embargo, sí guardó relación con la proporción de  $\text{O}_2$  en la mezcla.
- La exposición de mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  a luz de amplio de espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm) condujo a la obtención de HBr y CO, en todos los casos. Además, se detectó  $\text{C(O)Br}_2$  como intermediario, con muy baja intensidad.
- La intensidad de absorción de  $\text{C(O)Br}_2$  presentó relación con la configuración experimental de la celda en cruz. Además, algunas experiencias presentaron la presencia de HCl, sugiriendo la presencia de átomos de Cl como impurezas participando en el mecanismo de reacción (probablemente debido a la grasa empleada en el armado de la celda).
- La mezcla de  $\text{CHBr}_3:\text{Cl}_2$  se irradió con luz de amplio espectro produjo HCl, HBr, CO,  $\text{C(O)Br}_2$  y  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , indicando la presencia de alguna impureza con átomos de O (probablemente aire). Por otro lado, la mezcla de  $\text{Br}_2$  y CO,

fotoevolucionó a la obtención de HCl y HBr, evidenciando nuevamente la presencia de impurezas con átomos de Cl, y de H.

Como ya lo han discutido diferentes autores, el  $\text{CHBr}_3$  y el  $\text{O}_2$  evolucionan en presencia de cloro molecular a  $\text{C(O)Br}_2$ , átomos de Br y CO. Es muy probable que la presencia de átomos de O en todas las experiencias ocurra debido al ingreso de aire. Por otro lado, se detectó que la grasa empleada para pegar las ventanas de cuarzo contenía cloro en pequeñas cantidades (acción germicida). Luego de ajustar el procedimiento de armado de la celda en cruz, se logró evitar el HCl en los espectros. Sin embargo, aún existió ingreso de oxígeno, y no se descarta la participación del Cl como catalizador, en cantidades que no pudieron ser detectadas en los espectros IR.

### Matrices criogénicas de Ar

Las matrices formadas a partir de mezclas  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporción 1:1:400 y 1:20:400 presentaron únicamente las bandas de absorción características del monómero y dímero de  $\text{CHBr}_3$ , las que fueron discutidas en detalle en el **Capítulo 5**. Posteriormente, cuando estas matrices se irradiaron con luz de  $400 \leq \lambda \leq 800$  y  $280 \leq \lambda \leq 320$  nm no se observaron cambios. Los espectros de las matrices  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  irradiadas con luz de  $350 \leq \lambda \leq 450$  y  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm presentaron nuevas absorciones IR en las regiones de absorción de los modos vibracionales  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$  y  $\nu \text{CO}$ . En las matrices expuestas a luz UV-visible de amplio espectro, además se observaron bandas en la región del modo  $\nu \text{HBr}$ . La intensidad de estas bandas resultó mayor con la proporción de  $\text{O}_2$  empleada. Por lo tanto, se puede concluir que en condiciones de matrices criogénicas de Ar, ocurre reacción fotoquímica entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{O}_2$ , cuando se incide sobre la misma luz de energía entre 350 y 400 nm. Además, la mayor intensidad de las nuevas bandas de absorción al irradiar con luz de amplio espectro, sugiere que también ocurre reacción con luz de mayor energía, en las regiones de  $200 \leq \lambda \leq 280$  y/o  $320 \leq \lambda \leq 350$  nm (Figura 6.26).

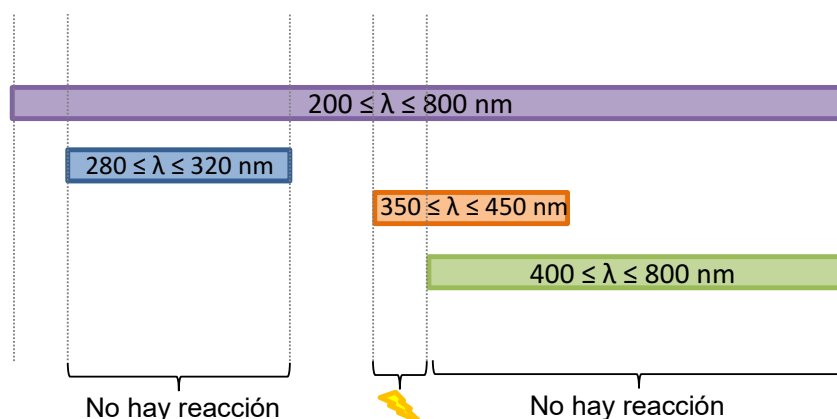


Figura 6.26. Esquema de las regiones del espectro electromagnético empleadas para la irradiación en las experiencias fotoquímicas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en fase gaseosa y matrices de Ar.



Para una correcta asignación de las bandas de absorción se tuvo en cuenta su comportamiento cinético, es decir, la intensidad de las nuevas bandas en función del tiempo de irradiación, así como también la comparación con datos de literatura. De esta manera, asignaron las señales en 2520,4 y 2152,8  $\text{cm}^{-1}$  al complejo  $\text{OC}\cdots\text{HBr}$ , y en 2144,2  $\text{cm}^{-1}$  al complejo  $\text{Br}_2\cdots\text{CO}$ , en muy buen acuerdo con los datos de bibliografía.

Por otro lado, se detectaron otros grupos de bandas que no se encontraron reportadas en la literatura, en la región de los modos  $\nu$  HBr y  $\nu$  CO. Se realizaron cálculos computacionales, empleando la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p) para simular los posibles complejos intermoleculares entre  $\text{Br}_2$ , CO, HBr, los productos fotoquímicos esperados en base a la evidencia experimental y de la literatura. La señal en 2136,6  $\text{cm}^{-1}$  con un corrimiento de  $-1,7 \text{ cm}^{-1}$  respecto al monómero de CO, se asignó tentativamente al complejo  $\text{CO}\cdots\text{HBr}$ . Se encontró reportada la reacción fotoquímica ( $\lambda > 240 \text{ nm}$ ) entre  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  y  $\text{O}_3$ . Los autores asignaron las bandas en 2525,2 y 2142,3  $\text{cm}^{-1}$  al complejo  $(\text{OC})_m\cdots(\text{HBr})_n$  ( $m$  y  $n$  no determinados). Además, las bandas en 2496,7 y 2146,6  $\text{cm}^{-1}$  a los modos  $\nu$  HBr y  $\nu$  CO, respectivamente, del complejo  $\text{BrCl}\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$  [18]. En esta Tesis las señales en 2574,2 y 2139,9  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron al complejo  $\text{Br}_2\cdots\text{CO}\cdots\text{HBr}$ , mientras que las bandas en 2525,9 y 2146,9  $\text{cm}^{-1}$  al complejo  $\text{Br}_2\cdots\text{OC}\cdots\text{HBr}$ . Las predicciones teóricas resultaron en muy buen acuerdo con estos resultados experimentales. En la Figura 6.27 se puede observar una representación esquemática de la fotoevolución de matrices de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ .

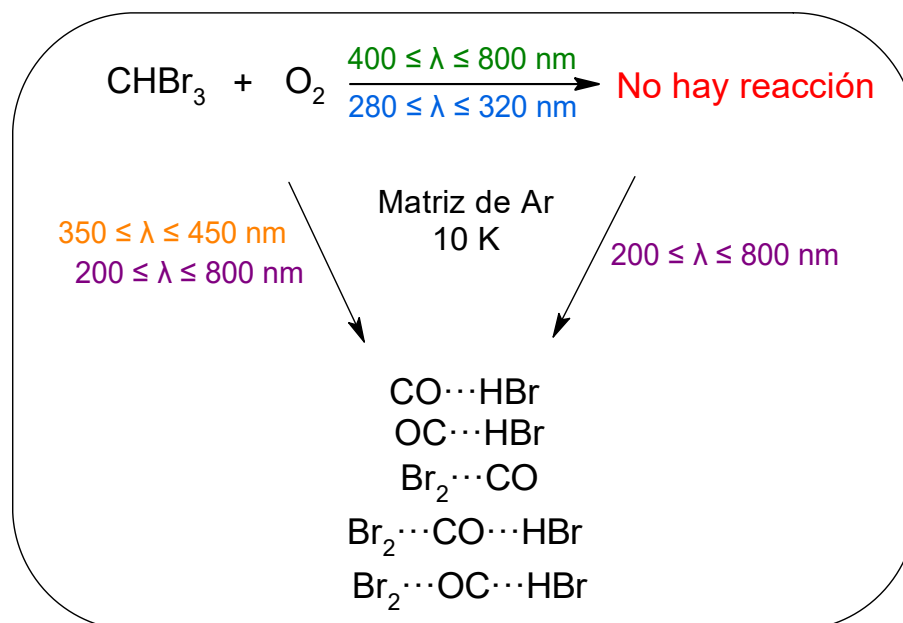


Figura 6.27. Representación esquemática del mecanismo de reacción observado en matrices criogénicas de  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$ .

## 6.5 Referencias

---

- [1] Tinel, L., Abbatt, J., Saltzman, E., Engel, A., Fernandez, R., Li, Q., Mahajan, A.S., Nicewonger, M., Novak, G., Saiz-Lopez, A., Schneider, S., Wang, S. "Impacts of ocean biogeochemistry on atmospheric chemistry". *Elem. Sci. Anthr.* **11**, 1–26 (2023).
- [2] Villamayor, J., Iglesias-Suarez, F., Cuevas, C.A., Fernandez, R.P., Li, Q., Abalos, M., Hossaini, R., Chipperfield, M.P., Kinnison, D.E., Tilmes, S., Lamarque, J.-F., Saiz-Lopez, A. "Very short-lived halogens amplify ozone depletion trends in the tropical lower stratosphere". *Nat. Clim. Chang.* **13**, 554–560 (2023).
- [3] Carpenter, L.J., Liss, P.S. "On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases". *J. Geophys. Res. Atmos.* **105**, 20539–20547 (2000).
- [4] Quivet, E., Höhener, P., Temime-Roussel, B., Dron, J., Revenko, G., Verlande, M., Lebaron, K., Demelas, C., Vassalo, L., Boudenne, J.-L. "Underestimation of Anthropogenic Bromoform Released into the Environment?". *Environ. Sci. Technol.* **56**, 1522–1533 (2022).
- [5] Jia, Y., Hahn, J., Quack, B., Jones, E., Brehon, M., Tegtmeier, S. "Anthropogenic Bromoform at the Extratropical Tropopause". *Geophys. Res. Lett.* **50**, 1–9 (2023).
- [6] Strid, Å., Chow, W.S., Anderson, J.M. "UV-B damage and protection at the molecular level in plants". *Photosynth. Res.* **39**, 475–489 (1994).
- [7] Guha, S., Francisco, J.S. "Stratospheric bromine chemistry: Insights from computational studies". *Computational chemistry: reviews of current trends.* 75–148 (1999).
- [8] A.-H.-Mackerness, S. "Plant responses to ultraviolet-B (UV-B: 280-320 nm) stress: What are the key regulators?". *Plant Growth Regul.* **32**, 27–39 (2000).
- [9] Herndon, J.M., Hoisington, R.D., Whiteside, M., Liu, W.-C. "Deadly Ultraviolet UV-C and UV-B Penetration to Earth's Surface: Human and Environmental Health Implications". *J. Geogr. Environ. Earth Sci. Int.* **14**, 1–11 (2018).
- [10] Kamboures, M.A., Hansen, J.C., Francisco, J.S. "A study of the kinetics and mechanisms involved in the atmospheric degradation of bromoform by atomic chlorine". *Chem. Phys. Lett.* **353**, 335–344 (2002).
- [11] Kryzstofiak, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., Josse, B. "Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of very-short lived brominated species". *Atmos. Environ.* **59**, 514–532 (2012).
- [12] McGivern, W.S., Francisco, J.S., North, S.W. "Investigation of the Atmospheric Oxidation Pathways of Bromoform: Initiation via OH/Cl Reactions". *J. Phys. Chem. A* **106**, 6395–6400 (2002).

- [13] Orlando, J.J., Burkholder, J.B. "Gas-phase UV/visible absorption spectra of HOBr and Br<sub>2</sub>O". *J. Phys. Chem.* **99**, 1143–1150 (1995).
- [14] Arango Hoyos, B.E. "Estudios fotoquímicos de contaminantes atmosféricos". Universidad Nacional de La Plata (2022).
- [15] Tamone, L.M. "Estudio de reacciones de interés atmosférico", Universidad Nacional de La Plata (2022).
- [16] Bürger, H., Cichon, J. "Schwingungsspektren und kraftkonstanten symmetrischer kreisel-VI: HCBBr<sub>3</sub>, DCBr<sub>3</sub>, HSiBr<sub>3</sub> und DSiBr<sub>3</sub>". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **27**, 2191–2197 (1971).
- [17] Lasson, E., Nielsen, C.J. "Reaction between atomic oxygen and bromomethanes studied by matrix isolation infrared spectroscopy". *Acta Chem. Scand.* **51**, 1–7 (1997).
- [18] Clark, R.J.H., Dann, J.R., Foley, L.J. "Matrix isolation study of the photochemically induced reaction of ozone with dibromochloromethane and bromodichloromethane in solid argon at 14 K. FT-IR spectra of the complexes C(O)HCl⋯BrX, C(O)HBr⋯XCl, C(O)BrCl⋯HX, (OC)(HCl)(Br<sub>2</sub>), (OC)(HBr)(Cl<sub>2</sub>), and (OC)(BrCl)(HX) (where X = Br or Cl)". *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1**, 73–78 (1999).
- [19] Clark, R.J.H., Dann, J.R. "Photochemical reaction of ozone with chloriodomethane and bromochloromethane in solid argon at 14 K. FTIR spectra of the intermediate, CH<sub>2</sub>ClIO, and the complexes HC(O)Cl⋯HI, HC(O)Cl⋯HBr, HC(O)Br⋯HCl, COBrCl, (CO)(HCl)(HI), and (CO)(HBr)(HCl)". *J. Phys. Chem. A* **101**, 2074–2082 (1997).
- [20] Ning, X.J., Zhang, L.N., Chen, M.H., Qin, Q.Z. "Mobility of oxygen atoms generated from photolysis of O<sub>3</sub> isolated in argon matrices", *J. Chem. Phys.* **112**, 386–395 (2000).
- [21] Benderskii, A.V., Wight, C.A. "Photochemistry of ozone in solid mixtures with argon", *J. Chem. Phys.* **101**, 292–298 (1994).
- [22] Andrews, L., Arlinghaus, R.T., Johnson, G.L. "Infrared spectra of OC-HX hydrogen-bonded complexes in solid argon", *J. Chem. Phys.* **78**, 6347–6352 (1983).
- [23] Picone, A.L. "Formación y Estudio de Complejos Moleculares de van der Waals", Universidad Nacional de La Plata (2008).
- [24] Romano, R.M., Della Védova, C.O., Downs, A.J., Tobon, Y.A., Willner, H. "New members of an old family: Isolation of IC(O)Cl and IC(O)Br and evidence for the formation of weakly bound Br⋯CO", *Inorg. Chem.* **44**, 3241–3248 (2005).
- [25] Gómez Castaño, J.A., Fantoni, A., Romano, R.M. "Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO<sub>2</sub> dimer and CO<sub>2</sub>⋯N<sub>2</sub> complex", **881**, 68–75 (2007).
- [26] Abe, H., Yamada, K.M.T. "Infrared spectra of the CO–H<sub>2</sub>O 1–1 cluster trapped in an argon matrix". *J. Chem. Phys.* **114**, 6134–6141 (2001).

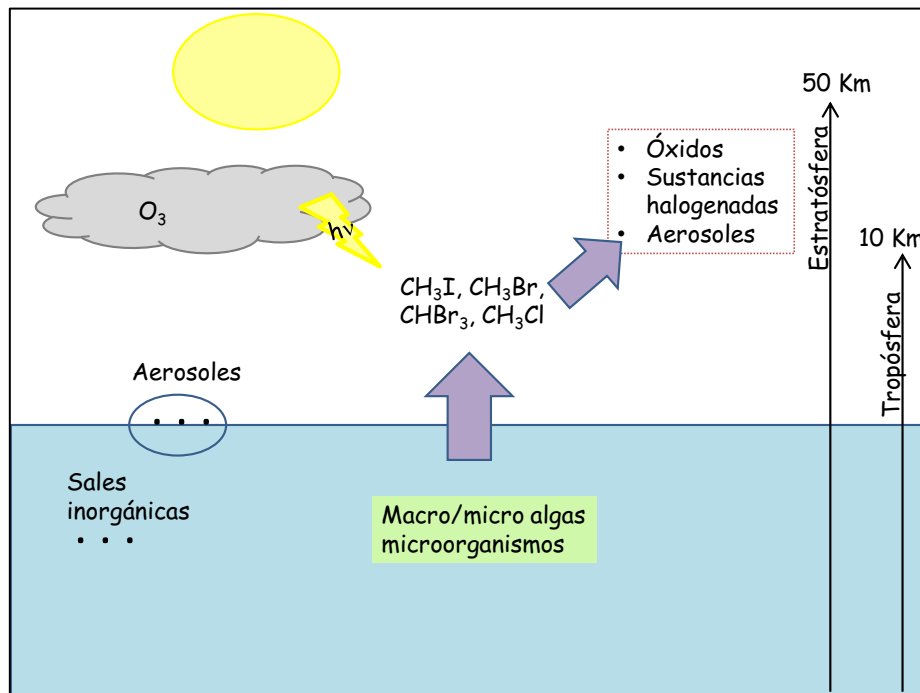
- [27] Abe, H., Yamada, K.M.T. "Spectroscopic identification of the CO-H<sub>2</sub>O 2-1 cluster trapped in an argon matrix". *J. Chem. Phys.* **121**, 7803–7812 (2004).
- [28] Givan, A., Loewenschuss, A., Nielsen, C.J. "FTIR studies of CO-water complexes in argon matrices and in porous ices". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4927–4933 (1996).
- [29] Sazonov, A., Beaudet, R.A. "High Resolution Infrared Spectroscopy of the CO<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> Weakly Bound Complex", *J. Phys. Chem. A* **102**, 2792–2797 (1998).
- [30] Andrews, L., Spiker, R.C. "Argon matrix raman and infrared spectra and vibrational analysis of ozone and the oxygen-18 substituted ozone molecules". *J. Phys. Chem.* **76**, 3208–3213 (1972).
- [31] Tsuge, M., Tsuji, K., Kawai, A., Shibuya, K. "Infrared spectroscopy of ozone-water complex in a neon matrix". *J. Phys. Chem. A* **111**, 3540–3547 (2007).
- [32] Rice, J. K., Lovas, F.J., Fraser, G. T., Suenram, R. D. "Pulsed-nozzle Fourier-transform microwave investigation of the large-amplitude motions in HBr-CO<sub>2</sub>". *J. Chem. Phys.* **103**, 3877–3884 (1995).
- [33] Buelow, S., Radhakrishnan, G., Catanzarite, J., Wittig, C. "The use of van der Waals forces to orient chemical reactants: The H+CO<sub>2</sub> reaction", *J. Chem. Phys.* **83**, 444–445 (1985).
- [34] Xu, K., Korter, T.M., Braiman, M.S. "Computations on the primary photoreaction of Br<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>: Stepwise vs concerted addition of Br atoms". *J. Phys. Chem. A* **119**, 3348–3354 (2015).
- [35] Clark, R.J.H., Foley, L.J. "Photochemically Induced Reactions of Ozone with 1,2-Dibromoethene and 1,2-Dichloroethene: An FT-IR Matrix Isolation Study". *J. Phys. Chem. A* **106**, 3356–3364 (2001).
- [36] Schriver, A., Schriver-Mazzuoli, L., Chaquin, P., Bahou, M. "Infrared Spectra of Matrix-Isolated [OC⋯X<sub>2</sub>] and [CO⋯X<sub>2</sub>] Complexes (X = Cl, Br) and ab Initio Calculations". *J. Phys. Chem. A* **103**, 2624-2631 (1999).
- [37] Charfeddine, F., Zanchet, A., Yazidi, O., Cuevas, C.A., Saiz-Lopez, A., Bañares, L., García-Vela, A. "Photodissociation of the CH<sub>2</sub>Br radical: A theoretical study", *J. Chem. Phys.* **160**, 74301 (2024).
- [38] Moc, J. "Theoretical study of the CH<sub>2</sub>Br, CHBr<sub>2</sub> and CBr<sub>3</sub> radicals". *Chem. Phys.* **247**, 365–373 (1999).
- [39] Zhang, X., Sander, S.P., Cheng, L., Thimmakondur, V.S., Stanton, J.F. "Matrix-isolated infrared absorption spectrum of CH<sub>2</sub>BrOO radical". *Chem. Phys. Lett.* **657**, 131–134 (2016).
- [40] Huang, H.Y., Chuang, W.T., Sharma, R.C., Hsu, C.Y., Lin, K.C., Hu, C.H. "Molecular elimination of Br<sub>2</sub> in 248 nm photolysis of bromoform probed by using cavity ring-down absorption spectroscopy". *J. Chem. Phys.* **121**, 5253–5260 (2004).
- [41] Lin, K.C., Tsai, P.Y. "Molecular halogen elimination from halogen-containing

- compounds in the atmosphere". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7184–7198 (2014).
- [42] George, L., Kalume, A., Esselman, B.J., Wagner, J., McMahon, R.J., Reid, S.A. "Spectroscopic and computational studies of matrix-isolated iso-CHBr<sub>3</sub>: Structure, properties, and photochemistry of iso-bromoform". *J. Chem. Phys.* **135**, 124503 (2011).
- [43] Tobón, Y.A., Nieto, L.I., Romano, R.M., Della Védova, C.O., Downs, A.J. "Photochemical Reaction Channels of OCS with Cl<sub>2</sub>, ICl, or IBr Isolated Together in an Argon Matrix: Isolation of syn-Iodocarbonylsulfonyl Bromide". *J. Phys. Chem. A* **110**, 2674–2681 (2006).
- [44] Barnes, A.J., Hallam, H.E., Scrimshaw, G.F. "Infra-red cryogenic studies. Part 3.—Hydrogen halides in doped argon matrices". *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3172–3178 (1969).



# Capítulo 7

## Agregados moleculares de halometanos $\text{CH}_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )



## Contenido

---

7.1 Introducción .....	265
7.2 Materiales y métodos .....	266
7.2.1 Materiales y métodos usados en CEQUINOR.....	266
7.2.2 Materiales y métodos usados en Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Francia .....	267
7.2.2.1 <i>Metodología Experimental</i> .....	267
7.2.2.2 <i>Cálculos teóricos</i> .....	268
7.2.3 Materiales y métodos usados en Physics of the Interactions of Ions and Molecules (PIIM), Université de Marseille, Francia .....	268
7.3 CH <sub>3</sub> Cl. Resultados y discusión .....	269
7.3.1 Homoagregados (CH <sub>3</sub> Cl) <sub>n</sub> .....	269
7.3.1.1 <i>Cálculos teóricos de homoagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub></i> .....	269
7.3.1.2 <i>Estudio experimental de homoagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub></i> .....	273
7.3.2 Heteroagregados CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O .....	280
7.3.2.1 <i>Cálculos teóricos de heteroagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub>···(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub></i> .....	280
7.3.2.2 <i>Estudio experimental de heteroagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub>···(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub></i> .....	297
7.4 CH <sub>3</sub> Br. Resultados y discusión .....	306
7.4.1 Homoagregados (CH <sub>3</sub> Br) <sub>n</sub> .....	306
7.4.1.1 <i>Estudio teórico de homoagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub></i> .....	306
7.4.1.2 <i>Estudio experimental de homoagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub></i> .....	311
7.4.2 Heteroagregados CH <sub>3</sub> Br···(H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> .....	318
7.4.2.1 <i>Cálculos teóricos de heteroagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub>···(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub></i> .....	318
7.4.2.2 <i>Estudio experimental de heteroagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub>···(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub></i> .....	333
7.5 Aislamiento de CH <sub>3</sub> I sobre ASW, Ic y lh .....	342
7.6 Conclusiones .....	347
7.7 Referencias .....	349



## 7.1 Introducción

---

Los halometanos son moléculas del tipo  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), que se encuentran en estado gaseoso en la naturaleza. Estas moléculas poseen  $3\text{N}-6=9$  grados de libertad vibracional, y pertenecen al grupo puntual de simetría es  $\text{C}_{3v}$ . En los últimos años han adquirido especial relevancia en relación a su papel en la química de la atmósfera, ya que pueden contribuir a la depleción del  $\text{O}_3$  estratosférico a partir de las reacciones fotoquímicas en las que participan [1–5]. Las sustancias  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  presentan fuentes de emisión antropogénicas así como también naturales, como se mencionó en el **Capítulo 1**. Las fuentes naturales provienen principalmente de plantas terrestres, hongos, algas y microorganismos que se encuentran en los océanos, que poseen la enzima metiltransferasa [5,6].

La sustancia organoclorada más abundante en la atmósfera es  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; además, posee un rol importante como fuente de cloro reactivo en la estratósfera (16%), y en menor medida en la tropósfera [7]. El  $\text{CH}_3\text{Br}$  es un gas incoloro, al igual que el  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , y pertenece al grupo de sustancias de vida larga, es decir con tiempo de vida mayor a 6 meses (LLS, por sus siglas en inglés). Por este motivo, las fuentes de emisión antropogénicas de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{Br}$  se encuentran reguladas. Entre las principales aplicaciones del  $\text{CH}_3\text{Br}$  puede mencionarse su uso en pesticidas [7–9]. Las proporciones de esta sustancia en la estratósfera han decrecido desde la aplicación del protocolo de Montreal. No es el mismo caso para el  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Por otro lado, el  $\text{CH}_3\text{I}$  presenta un tiempo de vida corto (VSLS, por sus siglas en inglés). Se trata de la sustancia con mayor contribución a la proporción de yodo en la tropósfera, proveniente principalmente de fuentes naturales, especialmente de los océanos. Esta sustancia cobró especial interés en los últimos años, debido a su presencia en las plantas de energía nuclear y la posibilidad de su liberación al ambiente en caso de un accidente, como los ocurridos en Chernóbil (Ucrania) o Fukushima (Japón) [10].

En este Capítulo se presentarán dos tipos de estudios. Por un lado se investigaron los homoagregados de  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  o  $\text{Cl}$ ) y los heteroagregados entre  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$  o  $\text{I}$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$  aislados en matrices criogénicas de Ar. Estos estudios realizados en el CEQUINOR y en el ISM (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Francia). El segundo tipo de experimentos consistió en el estudio de las interacciones del  $\text{CH}_3\text{I}$  sobre distintas estructuras de hielo (estructura amorfa, hexagonal y cúbica). Estas experiencias se realizaron en la Universidad de Marseille, Francia. Parte de estas investigaciones dieron origen a una publicación en la revista *ACS Earth and Space Chemistry* [11]. Se presentarán en primer lugar los resultados teóricos, para mayor claridad en el posterior análisis de los resultados experimentales.

## 7.2 Materiales y métodos

---

### 7.2.1 Materiales y métodos usados en CEQUINOR

Se utilizó una muestra comercial de bromuro de metilo,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , diluido en dimetiléter (Chemische Fabrik). La purificación de  $\text{CH}_3\text{Br}$  se realizó mediante la técnica de destilación trampa a trampa en condiciones de vacío, empleando temperaturas de  $-45$ ,  $-95$  y  $-196$  °C (nitrógeno líquido). La muestra de  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada fue calentada a  $100$  °C durante 10 minutos, con el objetivo de eliminar los gases disueltos. Posteriormente, se eliminaron los gases disueltos de todas las muestras en línea de vacío, mediante varios ciclos de congelamiento con  $\text{N}_2$  líquido. La evaluación del proceso de purificación y la pureza final se realizó mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa, empleando una celda para gases con llave Young y dos ventanas de  $\text{CsI}$ . Se utilizó Ar (AGA) como gas inerte, previamente purificado haciéndolo pasar a través de una trampa sumergida en un baño de  $-90$  °C, y posteriormente por otra trampa que contenía un tamiz molecular (zeolitas, activadas durante toda la noche a  $180$  °C) con el objetivo de retener impurezas, principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para el estudio de homoagregados se prepararon mezclas de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporciones 1:500 y 1:250 empleando técnicas manométricas estándares en línea de vacío. Por otro lado, se prepararon mezclas de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 2:1:2000, 2:1:1000 y 1:25:1500, y la mezcla  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  (25:1500). Finalmente, se realizó una matriz de  $\text{CH}_3\text{Br}$  puro, sin utilizar gas de matriz. Para la formación de las mezclas se empleó un balón de vidrio de 1 L con llave Young, que posteriormente se colocó en la entrada del cabezal de la matriz. En todos los casos fueron realizados 5 depósitos sobre una ventana interna de  $\text{CsI}$  enfriada a temperaturas cercanas a 4 K del equipo de matrices, mediante la técnica de depósitos por pulsos.

Las experiencias de fotoquímica en matrices criogénicas se realizaron utilizando una lámpara de arco de  $\text{Xe}(\text{Hg})$  Spectra-Physics en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), empleando 400 W de potencia. Se colocó un filtro de agua entre la lámpara y la matriz, con el objetivo de evitar el calentamiento de la misma.

Finalmente se realizó la técnica de *annealing* o recocido, que consistió en el calentamiento de la matriz formada hasta alcanzar temperaturas constantes entre 30 y 35 K, favoreciendo la difusión de las especies que se encontraban en los distintos sitios de matriz. Los espectros IR se tomaron después de alcanzar nuevamente los 4 K.

## 7.2.2 Materiales y métodos usados en Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Francia

### 7.2.2.1 Metodología Experimental

El trabajo experimental en el ISM se llevó a cabo en el marco del Proyecto ECOS (A18ST03) durante dos estadias (en el año 2022 y 2023).

Las muestras de halometanos se obtuvieron de fuentes comerciales, CH<sub>3</sub>Br (0,1% CH<sub>3</sub>Br – 99,9% Ar, Airproduct) y CH<sub>3</sub>Cl (0,1% CH<sub>3</sub>Cl – 99,9% Ar, Airproduct). Se utilizó H<sub>2</sub>O ultrapura (conductividad 18,2 MΩ Millipore system), eliminando los gases disueltos mediante varios ciclos de congelamiento con N<sub>2</sub> líquido. El gas inerte empleado en todos los casos fue Ar (Messer) sin ninguna purificación previa.

El equipo de matrices empleando, contiene acopladas dos líneas de vacío de acero, una de las cuales fue utilizada para cargar las muestras de CH<sub>3</sub>Br:Ar (1:1000). La segunda línea fue utilizada para preparar las diferentes mezclas de H<sub>2</sub>O:Ar, en proporciones 1:1000, 10:1000 y 50:1000. De esta manera se obtuvieron mezclas de CH<sub>3</sub>Br:H<sub>2</sub>O:Ar en proporciones 1:1:2000, 1:10:2000 y 1:25:1500. Cada línea de vacío posee un medidor de flujo (Bronkhort) controlado mediante el programa *flowview*, utilizado para realizar el depósito o codepósito de manera continua. Se utilizaron flujos de 1 ml/min durante 2 horas, garantizando un depósito lento de la muestra, con el objetivo de controlar la formación de clústeres. El depósito se realizó sobre la ventana interna de CaF<sub>2</sub> o CsBr del equipo de matrices enfriada a temperaturas cercanas a 10 K.

Luego del depósito, se tomaron espectros FTIR de la matriz resultante utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 70V, con detector DTGS, en el rango espectral de 4000–400 cm<sup>-1</sup>, empleando resolución espectral de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 200 acumulaciones. Se utilizaron ventanas externas de CaF<sub>2</sub> y CsI.

La técnica de *annealing* o recocido se realizó después del depósito de la matriz. Esta consistió en aumentar la temperatura de la ventana lentamente (incrementos de 1 K) hasta alcanzar la temperatura deseada de 30 o 35 K, respectivamente. En cada caso, se esperaron 30 minutos para favorecer la difusión de las sustancias de estudio. Luego, se volvió a enfriar la matriz a las temperaturas iniciales ~10 K, se esperaron 10–15 minutos para que la matriz se encuentre estable nuevamente y se tomaron los espectros correspondientes con resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 100 acumulaciones.

### 7.2.2.2 Cálculos teóricos

Se realizaron cálculos DFT empleando el funcional híbrido  $\omega$ B97X-D con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ para los átomos de H, C, O y Cl. Adicionalmente, se incorporaron correcciones de pseudo-potencial usando la base aug-cc-pVTZ-PP [12] para los átomos de Br. Los cálculos teóricos se llevaron a cabo en el clúster del ISM con el programa *Gaussian 16*.

El grupo de investigación del ISM, realizó un exhaustivo estudio teórico de los homoagregados de CH<sub>3</sub>I y heteroagregados CH<sub>3</sub>I:H<sub>2</sub>O [10]. Por analogía con estos sistemas, se propusieron las estructuras analizadas en este Capítulo. Se utilizó la nomenclatura empleada en la literatura para denominar a los agregados de haloformos, denominando al halógeno como “cabeza” y los tres átomos de H como “cola”, “*head*” y “*tail*” en inglés, respectivamente. La diferencia de energía libre de reacción ( $\Delta_r G^\circ_{10K}$ ) se calculó como la diferencia entre la energía libre del agregados y la de sus monómeros (ecuación 7.1). Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta la temperatura de la matriz, 10 K.

$$\Delta_r G^\circ_{10K} = (\Delta_r G^\circ_{10K})_{\text{agregado}} - \sum (\Delta_r G^\circ_{10K})_{\text{monómeros}} \quad (7.1)$$

En este capítulo, se presentarán primero los resultados teóricos, con el fin de introducir las numerosas estructuras y su nomenclatura, las cuales serán discutidas posteriormente en la asignación experimental propuesta en la siguiente Sección.

### 7.2.3 Materiales y métodos usados en Physics of the Interactions of Ions and Molecules (PIIM), Université de Marseille, Francia

En el laboratorio PIIM, de la Universidad de Marseille, Francia, se realizaron experiencias de matrices criogénicas para estudiar las distintas estructuras de hielo y su interacción con CH<sub>3</sub>I. Se utilizaron muestras comerciales de CH<sub>3</sub>I 1000 ppm (0,1% CH<sub>3</sub>I, 99,9% Ar) con pureza > 99% (Air Products), y He (Air Liquide, 99,9999 %), sin ninguna purificación adicional. Las muestras de H<sub>2</sub>O ultrapura fueron desgasificadas en línea de vacío, mediante varios ciclos de congelamiento con N<sub>2</sub> líquido. Se prepararon diferentes mezclas CH<sub>3</sub>I:H<sub>2</sub>O:Ar y H<sub>2</sub>O:He, en reservorios conectados a la línea de vacío. El depósito de las mezclas, se realizó mediante la técnica de depósito por pulsos. Los espectros de la matriz resultante se colectaron con un espectrómetro FTIR Bruker 66/S equipado con un *beamsplitter* de KBr/Ge y detector MCT (4000–800 cm<sup>-1</sup>), empleando una resolución de 0,12 cm<sup>-1</sup> y 100 acumulaciones.

## 7.3 CH<sub>3</sub>Cl. Resultados y discusión

### 7.3.1 Homoagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub>

#### 7.3.1.1 Cálculos teóricos de homoagregados (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub>

Se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica, y se encontraron diversos estudios teóricos de dímeros de halometanos CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, Br y I). En un trabajo previo, la estructura de los dímeros de CH<sub>3</sub>F fue investigada teniendo en cuenta la variación de la energía potencial respecto a la distancia intermolecular y al ángulo de enlace C–F⋯H entre las dos moléculas de CH<sub>3</sub>F. Los autores emplearon las aproximaciones MP2/6-31+G(d,p) [13,14] y B3LYP/6-311++G(3df,3dp) [15,16]. En todos los casos encontraron como mínimo de energía la estructura antiparalela denominada *head-to-tail* (HT) con grupo puntual de simetría C<sub>2h</sub>. Esta geometría resultó ser el mínimo global. Los autores propusieron la estabilización de la estructura a través de interacciones dipolo-dipolo. Adicionalmente, se encontró un mínimo local, que corresponde a la estructura lineal, donde las dos moléculas de CH<sub>3</sub>F se encuentran paralelas (grupo puntual de simetría C<sub>3v</sub>), y la interacción se dio a través del átomo de F de una molécula, y los átomos de H de la otra molécula de CH<sub>3</sub>F. En contraste, para los dímeros de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, no se obtuvieron mínimos de energía mediante cálculos DFT. Se encontró a la estructura HT como mínimo global, seguida en energía por la estructura *head-to-head* (HH) (ambas con grupo puntual de simetría C<sub>s</sub>), empleando las aproximaciones MP2/LanL2DZ [17] y ωB97X-D/ aug-cc-pVTZ [10]. Los autores encontraron resultados similares para los dímeros de (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>, por lo cual se discutirán estas diferencias en la Sección 7.4.1.

Futami y colaboradores estudiaron las estructuras de los dímeros de (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>, empleando la aproximación B3LYP/6-311++G(3df,3dp). Los autores encontraron que la estructura HT con simetría C<sub>2h</sub>, resultó más favorable energéticamente. Además, que la estructura HH no correspondió a un mínimo de energía, a diferencia de su análogo (CH<sub>3</sub>F)<sub>2</sub> [15].

En esta Tesis, se modelaron las estructuras de dímeros y trímeros de CH<sub>3</sub>Cl mediante cálculos DFT, utilizando el funcional híbrido ωB97X-D y el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ. En primer lugar, se optimizó la estructura del monómero CH<sub>3</sub>Cl. A partir de ella, se optimizaron las geometrías de los dímeros propuestos: HT y HH; y trímeros: *tail-to-head-to-tail 1* (THT1) y *tail-to-head-to-tail-2* (THT2). No se encontraron reportes en la literatura sobre estudios teóricos o experimentales de trímeros de CH<sub>3</sub>Cl. Las estructuras THT1 y THT2 se propusieron por analogía con las del trímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>3</sub>.

Se encontró que la estructura HT ( $C_{2h}$ ) y THT1 ( $C_1$ ) corresponden a mínimos de energía. La Figura 7.1 muestra las estructuras optimizadas del monómero y de los homoagregados HT y THT1. Posteriormente, se simularon sus espectros IR teóricos.

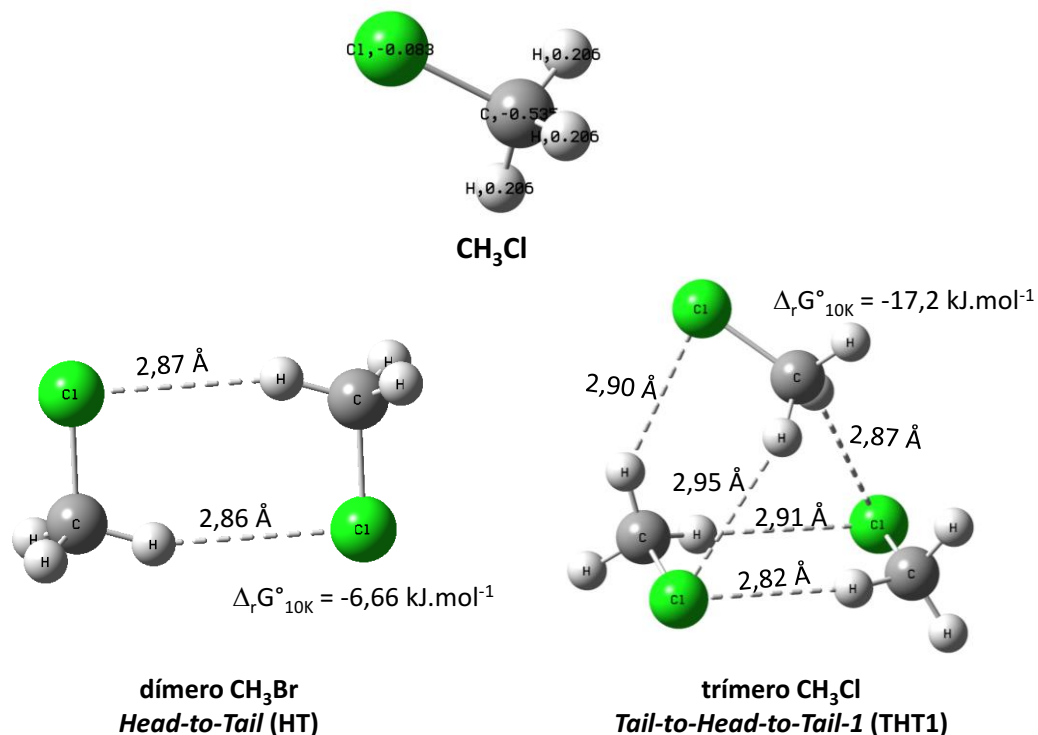


Figura 7.1. Estructuras optimizadas del monómero, dímeros y trímeros del  $CH_3Cl$  con el funcional  $\omega B97X-D/aug-cc-pVTZ$ . Se muestran las distancias en  $\text{\AA}$  y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10K}$ ) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

La Tabla 7.1 presenta los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del monómero  $CH_3Cl$ , dímero HT y trímero THT1, calculados con la aproximación  $\omega B97X-D/aug-cc-pVTZ$ . Además, los corrimientos teóricos calculados como  $\Delta\nu = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ . Como se mencionó en la introducción de este Capítulo, la molécula  $CH_3Cl$  posee 9 modos vibracionales activos en el IR, y grupo puntual de simetría  $C_{3v}$ , por lo cual 3 modos son degenerados ( $\nu_{\text{as}} CH_3$ ,  $\delta CH_3$  y  $\rho CH_3$ ). En el caso de los homoagregados, la pérdida del grupo puntual de simetría trae como consecuencia la pérdida de degeneración de los modos  $\nu_{\text{as}} CH_3$ ,  $\delta CH_3$  y  $\rho CH_3$ .

Tabla 7.1. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del monómero  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , dímero con estructura HT y trímero THT1, calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/ aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis de muestran las intensidades absolutas ( $\text{Km/mol}$ )). Se determinaron los corrimientos teóricos como  $\Delta\nu = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

<b><math>\text{CH}_3\text{Cl}</math></b>	<b><math>(\text{CH}_3\text{Cl})_2</math> HT</b>		<b><math>(\text{CH}_3\text{Cl})_3</math> THT1</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3191,8 (4)	3196,1 (2)	4,3	3200,1 (1)	8,3	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	3195,7 (3)	3,9	3197,31(2)	5,5	
	3195,4 (3)	3,6	3194,6 (1)	2,8	
	3198,1 (1)	6,3	3193,6 (3)	1,8	
			3191,6 (3)	-0,2	
			3189,3 (1)	-2,5	
3088,8 (23)	3096,4 (12)	1,1	3089,2 (3)	0,4	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	3089,1 (30)	0,3	3088,2 (28)	-0,6	
			3084,1 (13)	-4,7	
1489,0 (7)	1496,6 (0)	7,6	1500,3 (2)	11,3	$\delta \text{CH}_3$
	1493,6 (8)	4,6	1496,2 (3)	7,2	
	1488,7 (8)	-2,8	1491,04 (10)	2,0	
	1485,6 (0)	-3,4	1489,0 (11)	0	
			1487,3 (17)	-1,7	
			1485,6 (8)	-3,4	
1388,0 (10)	1413,7 (1)	25,7	1395,9 (3)	7,9	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1411,8 (18)	23,8	1393,7 (7)	5,7	
			1391,2 (17)	3,2	
1035,3 (2)	1040,3 (2)	15,0	1045,3 (1)	10,0	$\rho \text{CH}_3$
	1049,6 (5)	14,3	1045,1 (1)	9,8	
	1048,6 (3)	13,3	1043,9 (7)	8,7	
	1047,8 (0)	12,5	1042,9 (4)	7,7	
			1041,5 (2)	6,2	
			1037,3 (1)	2,0	
748,0 (26)	739,7 (48)	-4,5	744,1 (27)	-3,9	$\nu \text{ CCl}$
	737,8 (0)	-6,4	739,0 (27)	-9,0	
			731,9 (14)	-16,1	

<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> HT</b>		<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub> THT1</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	88,7 (17)		165,9 (0)		
	73,4 (0)		100,8 (12)		
	70,8 (0)		93,7 (0)		
	64,8 (0)		89,8 (8)		
	47,0 (7)		76,3 (5)		
	42,1 (0)		67,6 (5)		
			58,0 (1)		
			53,0 (1)		
			48,7 (1)		
			35,6 (1)		
			29,2 (1)		
			13,3 (2)		



### 7.3.1.2 Estudio experimental de homoagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n$

Se han reportado diversos estudios experimentales de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  aislado en matrices de Ar y Ne [18–22]. Futami y colaboradores estudiaron la formación de dímeros de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , empleando la técnica de jet supersónico en matrices criogénicas de Ar. Los autores utilizaron una mezcla  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  en proporción 1:2000, y diferentes presiones (0,3 a 2,0 atmósferas) para realizar el depósito. De esta manera, detectaron la presencia de pequeñas bandas que aumentaron su intensidad IR con el incremento de la presión. Estas bandas fueron asignadas a los dímeros de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [15].

En esta Tesis, la formación de homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  se estudió experimentalmente mediante la técnica de matrices criogénicas de gases inertes. Las medidas se realizaron durante una estancia de investigación en el ISM, Francia, en el año 2023. Debido a que el  $\text{CH}_3\text{Cl}$  es una sustancia de uso regulado, se empleó una muestra comercial de concentración 1000 ppm (0,1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$ –99,9% Ar, Airproduct). La técnica de matrices criogénicas y la técnica de *annealing* permiten estudiar la formación de homoagregados incluso en proporciones diluidas, como se ha discutido a lo largo de esta Tesis. Se realizaron varias experiencias con el objetivo de verificar los resultados observados.

El aislamiento de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en matrices de Ar se realizó mediante el depósito continuo de una mezcla gaseosa de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000, durante 2 horas con un flujo de 1 mL/min, sobre el portamuestras enfriado a temperaturas cercanas a 10 K. Se emplearon dos configuraciones experimentales:

1. Se utilizó una ventana de  $\text{CaF}_2$  como portamuestras y dos ventanas del mismo material como ventanas externas, para colectar los espectros IR entre  $5000$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ .
2. Se utilizó una ventana de  $\text{CsBr}$  como portamuestras y dos ventanas de  $\text{CsI}$  como ventanas externas. Los espectros IR se colectaron en la región de  $4000$ – $400\text{ cm}^{-1}$ . Este arreglo experimental es muy útil en este caso ya que permite detectar las bandas del modo vibracional  $\nu(\text{CCl})$ .

Luego del depósito, se colectaron espectros FTIR de la matriz resultante con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 200 barridos (acumulaciones). Además, se tomaron espectros UV-visible entre  $190$ – $800\text{ nm}$ , los que no serán presentados debido a que se observó únicamente la absorción del portamuestras.

Los espectros FTIR de las matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  presentaron las bandas características del monómero, en buen acuerdo con la bibliografía mencionada al comienzo de esta Sección, y además, se observó la aparición de nuevas bandas que no corresponden al monómero. Su asignación será discutida a continuación.

En la región del estiramiento  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ , se detectaron las bandas centradas en 3040,5 y 2965,2  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los modos  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  ( $\nu_4$ , E) y  $\nu_s \text{CH}_3$  ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ). En 1445,8; 1349,3 y 1015,0  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron los modos  $\delta \text{CH}_3$  ( $\nu_5$ , E),  $\delta_s \text{CH}_3$  ( $\nu_2$ ,  $A_1$ ) y  $\rho \text{CH}_3$  ( $\nu_6$ , E), respectivamente. En la región del estiramiento C–Cl, se presentaron dos señales con relación de intensidades 3:1 consistentes con la abundancia natural de los isotopólogos  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}:\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ . La banda en 722,4  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a  $\nu \text{C}^{35}\text{Cl}$  ( $\nu_3$ ,  $A_1$ ) y en 716,7  $\text{cm}^{-1}$  al modo  $\nu \text{C}^{37}\text{Cl}$  ( $\nu_3$ ,  $A_1$ ). Además, se detectó una banda en 2867,2  $\text{cm}^{-1}$ , que fue asignada al sobretono  $2\nu_5$ . No se encontraron reportes en la literatura de esta absorción en matrices criogénicas, aunque fue asignada a la banda 2879  $\text{cm}^{-1}$  en fase gaseosa [23]. Adicionalmente, se observaron en todas las experiencias realizadas otras bandas centradas en 3044,2; 2966,2; 1448,7; 1447,1; 1444,3; 1356,5; 1350,8; 1347,4; 1027,4; 1021,4; 1017,3; 721,6; 711,0 y 705,0  $\text{cm}^{-1}$ .

Posteriormente, se realizó la técnica de *annealing*, como se mencionó en la Sección 7.2. En primer lugar, se incrementó la temperatura en saltos de 1 K hasta alcanzar los 30 K. Se mantuvo esta temperatura durante 30 minutos, para favorecer la difusión de las especies. Nuevamente, se enfrió el cabezal de la matriz hasta la temperatura inicial (10 K). Luego de 10 minutos, para estabilización del sistema, se colectó el espectro FTIR. Se realizó la técnica de *annealing* por segunda vez, hasta alcanzar los 35 K. Todos los espectros se colectaron a 10 K. Después del *annealing*, se observó que las bandas que no corresponden al monómero incrementaron su intensidad. Además, aparecieron nuevas bandas en el espectro en 2969,7; 2967,7; 2962,6; 1440,9; 1350,8; 1015,6; 718,2 y 715,9  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura 7.2 muestra la región del estiramiento de  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  ( $\nu_4$ , E) y  $\nu_s \text{CH}_3$  ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ) de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (3040,5 y 2965,2  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente), se marcaron con asterisco las nuevas bandas que no corresponden al monómero. El modo  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  posee un coeficiente de absorción muy bajo, después del *annealing*, se observó un ensanchamiento de esta banda, con un hombro en 3044,4  $\text{cm}^{-1}$ . No se puede descartar la presencia de otras absorciones IR solapadas, debido a su baja intensidad. Las bandas centradas en 2967,7 y 2966,2  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron al dímero ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) HT. Finalmente, la banda en 2969,7  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyó al complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ , debido a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  como impureza (esta asignación se discutirá posteriormente).

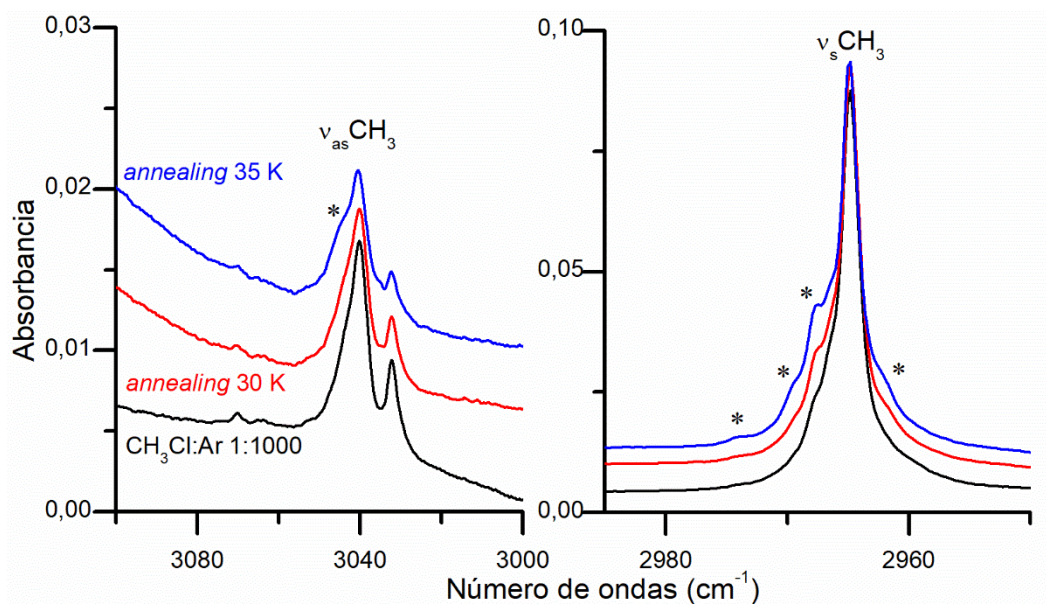


Figura 7.2. Espectros FTIR de una matriz  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  (1:1000) inmediatamente después del depósito (negro), después del *annealing* de 30 K (rojo) y de 35 K (azul) en la región de 3100-3000 y 2985-2950  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

En la región de  $\delta\text{CH}_3$  ( $\nu_5$ , E), se puede observar el modo fundamental del monómero en 1445,8  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 7.3, panel izquierdo). El ancho de la banda de este modo, se incrementó después del *annealing*. Adicionalmente, en 1448,7  $\text{cm}^{-1}$  se observó una banda con baja intensidad, sin modificaciones luego del *annealing*. Esta banda, se asignó al complejo entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  presente como impureza ( $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ). En la región del modo  $\delta_s\text{CH}_3$  ( $\nu_2$ ,  $A_1$ ) se observaron dos bandas satélites cuyas intensidades aumentaron como consecuencia del *annealing*. Estas bandas centradas en 1351,6 y 1347,4  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron al dímero de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (Figura 7.3, panel derecho). El corrimiento teórico para el modo vibracional  $\delta_s\text{CH}_3$  del dímero HT es de 25,7/23,8  $\text{cm}^{-1}$ . Futami y colaboradores, también observaron bandas en 1351 y 1348  $\text{cm}^{-1}$  en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$ , las atribuyeron a dos dímeros dímeros con diferentes estructuras. Los autores encontraron un único mínimo (estructura HT) con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd). No se descarta la posible formación del trímero, aunque es poco probable debido a las proporciones empleadas en esta Tesis.

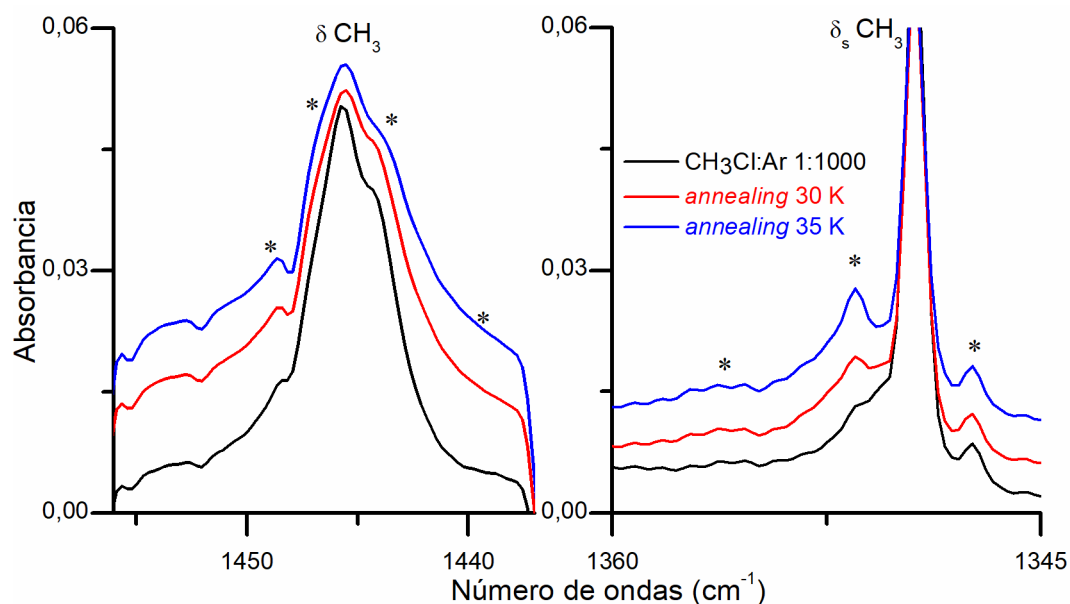


Figura 7.3. Espectros FTIR de una matriz  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  (1:1000) inmediatamente después del depósito (negro), luego del *annealing* de 30 K (rojo) y 35 K (azul) en la región entre 1456–1437 y 1360–1345  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Con asteriscos se señalan las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

La banda en 1014,9  $\text{cm}^{-1}$  se asignó al modo vibracional  $\rho(\text{CH}_3)$ . Esta banda tiene un bajo coeficiente de absorción (Figura 7.4 panel izquierdo). Además de esta absorción, se detectaron otras señales en 1027,4; 1021,4 y 1017,3  $\text{cm}^{-1}$ . Luego del *annealing*, apareció una nueva banda en 1015,6  $\text{cm}^{-1}$ . La señal en 1027,4  $\text{cm}^{-1}$  no modificó su intensidad y se atribuyó al complejo entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y una impureza, que de acuerdo a los estudios que se describirán en la próxima Sección pueda provenir del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ . Las bandas en 1021,4; 1017,3 y 1015,6  $\text{cm}^{-1}$ , se asignaron al dímero **HT**.

En la región  $\nu(\text{CCl})$  (Figura 7.4 panel derecho), se observaron dos bandas con relación de intensidades 3:1, en concordancia con la abundancia natural de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}:\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ . Estas bandas, en 722,4 y 716,7  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a los modos  $\nu(\text{C}^{35}\text{Cl})$  y  $\nu(\text{C}^{37}\text{Cl})$  del monómero, respectivamente. Se observaron bandas adicionales en 721,6 y 718,2  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas al dímero  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  **HT**. Luego de realizar la técnica de *annealing*, incrementaron su intensidad de absorción IR, y apareció una nueva señal en 715,8  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al dímero de  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  **HT**. Por otro lado, se observaron bandas satélites en 711,0 y 705,0  $\text{cm}^{-1}$  que no modificaron su relación de intensidades IR, y fueron asignadas al complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .

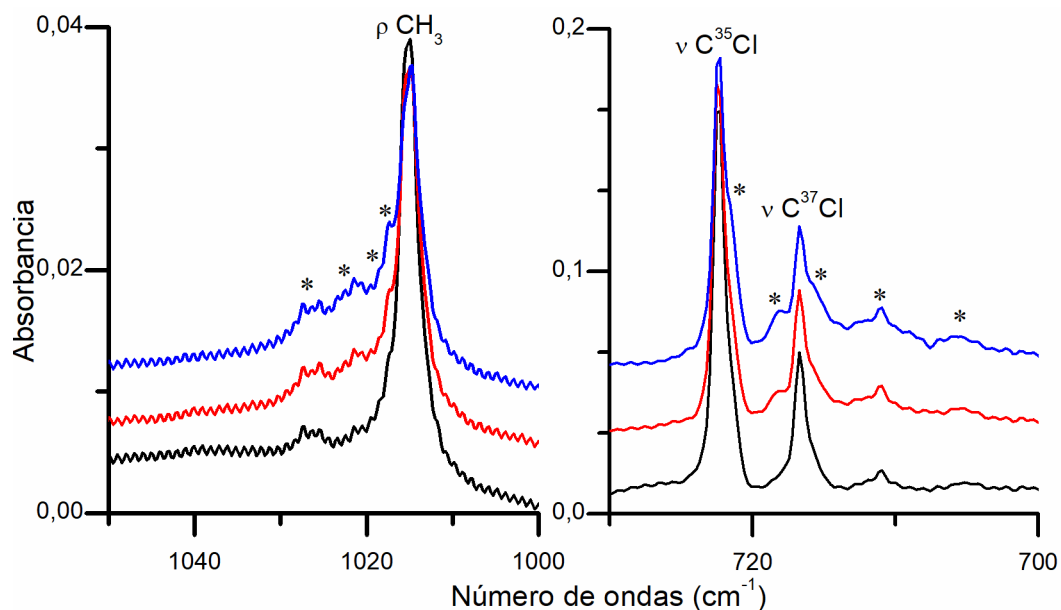


Figura 7.4. Espectros FTIR de una matriz  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  (1:1000) inmediatamente después del depósito (negro), luego del *annealing* de 30 K (rojo) y 35 K (azul) en la región de 1050–1000 y 730–700  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones.

La evidencia experimental sugiere la formación del dímero  $(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ , en buen acuerdo con los estudios previos reportados en la literatura [15]. A partir de la comparación con el análisis teórico, se propone el dímeros  $(\text{CH}_3\text{Cl})_2$  con estructura **HT**. La Tabla 7.2 presenta la comparación entre los números de ondas experimentales y teóricos (calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/ aug-cc-pVTZ}$ ). A partir de estos resultados, se asignaron las bandas centradas en 3044,4; 2967,7; 2966,2; 2962,6; 1447,1; 1444,3; 1440,9; 1350,8; 1347,4; 1021,4; 1017,3; 1015,6; 721,6; 718,2 y 716,8  $\text{cm}^{-1}$  al dímero con estructura **HT**. Los resultados teóricos reproducen consistentemente tanto la relación de intensidades como los corrimientos observados experimentalmente. Adicionalmente, se observaron otras bandas satélites de baja intensidad, que no se modificaron después del *annealing*. El  $\text{H}_2\text{O}$  se encontró presente en cantidades muy pequeñas como impureza. Estas bandas, se asignaron a complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ . Esta asignación será discutida en la próxima Sección.

Tabla 7.2. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de monómero y dímeros de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  (1:1000) y calculados empleando la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ .

Matriz de Ar		$\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$		Asignación tentativa	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Ref. [15]	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Especie	Modo vibracional
3044,4	3,9	3045	4,3/3,9/3,6/2,3	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
3040,5		3040		$\text{CH}_3\text{Cl}$	
3032,3		3032		$\text{CH}_3\text{Cl}$	
2969,7 <sup>†</sup>	4,6		2,0	$\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 A	$\nu_2+\nu_3+\nu_6$
2967,7 <sup>†</sup>	2,3	2968	1,1	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	
2966,2	1,0		0,3	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
2965,2		2965		$\text{CH}_3\text{Cl}$	
2962,6 <sup>†</sup>	-2,6	2962		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$	
2867,2				$\text{CH}_3\text{Cl}$	2 ( $\delta \text{CH}_3$ )
2452,9				$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\nu_2+\nu_6$
1448,7	2,6		2,8	$\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 A	$\delta \text{CH}_3$
1447,1	1,3		4,6	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	
1445,8		1445		$\text{CH}_3\text{Cl}$	
1444,3	-1,5	1442	-2,8	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	
1440,9 <sup>†</sup>	-3,4		-3,4	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	
1356,5	7,2		13,4	$\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 A	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1350,8 <sup>‡</sup>	1,5	1351	25,7/23,8	$(\text{CH}_3\text{Cl})_2$ HT	

Matriz de Ar			$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ	Asignación tentativa	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Ref. [15]	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Especie	Modo vibracional
1349,3		1349		CH <sub>3</sub> Cl	
1347,4	-1,9	1348		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	
1027,4	12,5		15,0	CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:1 A	
1021,4	6,5		14,3	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	
1017,3	2,3	1017	13,3	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	$\rho$ CH <sub>3</sub>
1015,6 <sup>†</sup>	0,7		12,5	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	
1014,9		1014		CH <sub>3</sub> Cl	
722,4		722		CH <sub>3</sub> Cl	
721,6	-0,8		-4,5	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl
718,2	-4,2	718	-6,4	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	
716,7		716		CH <sub>3</sub> Cl	
715,8 <sup>†</sup>	-1,1	715		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> HT	$\nu$ C <sup>37</sup> Cl
711,0	-4,8	712		CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:1 A	
705,0				CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:1 A	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl

Bandas de absorción IR con bajas intensidades, se pudieron detectar luego del *annealing*<sup>†</sup>. Banda solapada con otras de mayor intensidad<sup>†</sup>.

### 7.3.2 Heteroagregados $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$

#### 7.3.2.1 Cálculos teóricos de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$

Kryachko estudió teóricamente las geometrías de los dímeros  $\text{CH}_3\text{X}:\text{H}_2\text{O}$  1:1 con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ , empleando la aproximación MP2/6-31+G(d,p). Los autores encontraron dos estructuras como mínimos de energía. El mínimo global se trató de una estructura cíclica, y el mínimo local de una estructura lineal. El espectro IR teórico del complejo  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{H}_2\text{O}$  con estructura cíclica, reprodujo de forma consistente los resultados experimentales reportados en matrices de Ar. Esta geometría presenta doble interacción, una entre el átomo de F de  $\text{CH}_3\text{F}$  y un átomo de H de  $\text{H}_2\text{O}$ , y otra interacción entre el átomo de H de  $\text{CH}_3\text{F}$  y el de O de  $\text{H}_2\text{O}$  [13]. Otro estudio teórico con la aproximación B3LYP/6-311G(3df,3dp) coincidió en la estructura hallada como mínimo global, y no reportó mínimos locales [16]. Análogamente, Dozova y colaboradores estudiaron el complejo  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdots \text{H}_2\text{O}$ , con la aproximación MP2/6-311++G(2d,2p). De esta forma, encontraron un mínimo global (geometría cíclica) y un mínimo local (geometría lineal). El mínimo local corresponde a la estructura lineal, donde la interacción está dada entre dos átomos de H de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y el átomo de O de  $\text{H}_2\text{O}$  [20]. Resultados similares se encontraron con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  para el dímero de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Se optimizaron las estructuras del monómero y dímero de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se simularon sus espectros IR, sin frecuencias imaginarias con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (Tabla 7.3). La estructura de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  presento una distancia de enlace H–O de 0,9572 Å y un ángulo de enlace O–H–O de 105,1°. El dímero de  $\text{H}_2\text{O}$ , presento una distancia intermolecular  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$  de 1,9376 Å, como se puede ver en la Figura 7.5.

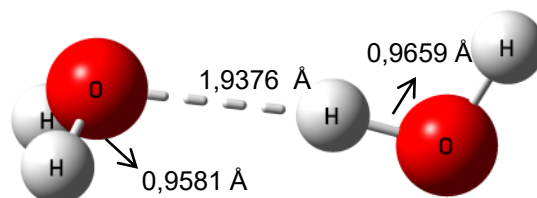


Figura 7.5. Estructura optimizada del complejo del dímero de  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å.



Tabla 7.3. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  1:1, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se calcularon los corrimientos teóricos como  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3988,2	3974,1	-14,1	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
		3953,7	-34,5	
	3881,2	3870,8	-10,4	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
		3750,9	-30,3	
3191,8				$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
3088,8				$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1636,7	1657,9	21,2	$\delta \text{H}_2\text{O}$
		1636,8	0,1	
1489,0				$\delta \text{CH}_3$
1388,0				$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1035,3				$\rho \text{CH}_3$
748,0				$\nu \text{CCI}$
		641,0		
		380,8		
		196,0		
		167,5		
		157,1		
		136,9		

Para el estudio de la interacción entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , se propusieron dos estructuras para complejos 1:1 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ : una cíclica y otra lineal, por analogía con los datos de literatura. Se encontró que la estructura del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1A**, presentada en la Figura 7.6, fue la única con estequiometría 1:1 que convergió sin frecuencias imaginarias. Esta estructura cíclica, es consistente con el mínimo global en investigaciones teóricas previas de complejos  $\text{CH}_3\text{F}:\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$  con estequiometría 1:1, como se mencionó anteriormente. La Tabla 7.4 presenta la comparación de los números de ondas del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1A** y sus monómeros ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).

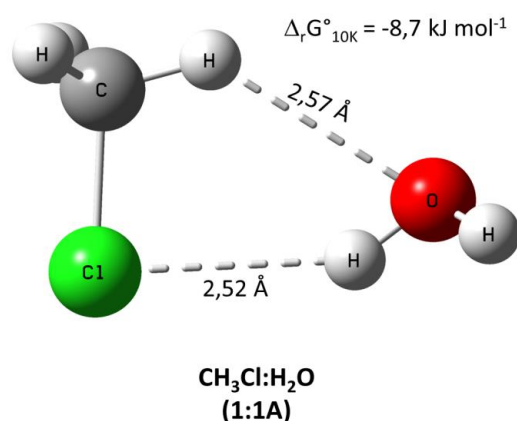


Figura 7.6. Estructura optimizada del complejo 1:1 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.4. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  1:1, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se calcularon los corrimientos teóricos como  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 1:1 A		Especie	Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	3988,2	3958,5 (106)	-29,8	$\text{H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
	3881,2	3829,2 (78)	-52,1	$\text{H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3191,8		3200,3 (3)	8,5	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3199,4 (1)	7,6		
3088,8		3090,8 (22)	2,0	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1636,7	1643,6 (54)	6,9	$\text{H}_2\text{O}$	$\delta \text{HOH}$
1489,0		1493,9 (6)	4,9	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\delta \text{CH}_3$
		1486,5 (5)	-2,5		
1388,0		1390,6 (6)	2,6	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1035,3		1050,2 (4)	15,0	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\rho \text{CH}_3$
		1039,0 (2)	3,8		
748,0		733,8 (26)	-14,1	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\nu \text{CCI}$

<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl···H<sub>2</sub>O</b> <b>1:1 A</b>		<b>Especie</b>	<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
		367,4	(161)		
		208,8	(84)		
		129,2	(69)		
		106,8	(7)		
		89,8	(35)		
		69,4	(14)		

En la bibliografía se ha reportado el estudio teórico de heterotrímeros  $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$  con el método MP2 en combinación con distintos conjuntos de funciones base: aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ y 6-311G(3df,3dp). Los autores encontraron un mínimo global (geometría cíclica) y dos mínimos locales (geometría “bífida” y lineal) [19]. En esta Tesis, se encontraron dos mínimos de energía, como se puede ver en la Figura 7.7. La estructuras cíclica **1:2 A** de menor energía, las dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  interaccionan entre sí de forma similar al dímero de  $\text{H}_2\text{O}$ , y forman una estructura cíclica con una molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (grupo puntual de simetría  $C_1$ ). La estructura bífida **1:2 B**, de mayor energía, posee grupo puntual de simetría  $C_s$ . La Tabla 7.5 presenta los números de ondas de los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 y sus monómeros.

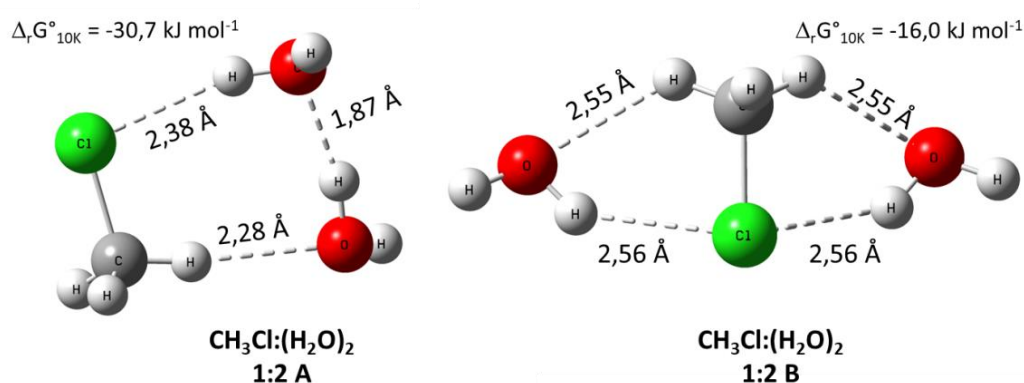


Figura 7.7. Estructura optimizada de los complejos 1:2 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ )

Tabla 7.5. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  1:2, con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (intensidad absoluta entre paréntesis en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta\nu = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 1:2 A</b>		<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 1:2 B</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3988,2	3949,4 (73)	-38,8	3962,1 (3)	-26,2	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
		3943,3 (121)	-44,9	3960,8 (212)	-27,4	
	3881,2	3775,6 (262)	-212,6	3841,5 (35)	-146,7	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
		3670,0 (386)	-211,2	3839,6 (72)	-41,6	
3191,8		3201,9 (3)	10,1	3205,8 (4)	14,0	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3196,5 (21)	4,7	3203,6 (0)	11,8	
3088,8		3085,9 (30)	-3,0	3090,9 (17)	2,1	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1636,7	1662,8 (35)	26,1	1642,9 (105)	6,1	$\delta \text{H}_2\text{O}$
		1642,9 (70)	6,2	1641,3 (12)	4,6	
1489,0		1501,8 (5)	12,8	1492,6 (5)	3,6	$\delta \text{CH}_3$
		1488,7 (6)	-0,3	1490,9 (3)	1,9	
1388,0		1401,4 (9)	13,4	1394,7 (4)	6,7	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1035,3		1055,5 (1)	20,2	1060,3 (5)	25,0	$\rho \text{CH}_3$
		1042,8 (2)	7,6	1050,0 (2)	14,8	
748,0		719,0 (29)	-29,0			$\nu \text{CCl}$
		735,9 (117)		718,7 (27)	-29,3	
		500,2 (103)				

<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 1:2 A</b>		<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 1:2 B</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
				366,8 (211)		
		366,9 (100)		329,2 (105)		
		246,3 (57)		198,1 (74)		
		216,2 (127)		181,1 (78)		
		208,7 (6)		125,4 (0)		
		162,3 (69)		111,9 (29)		
		154,9 (11)		110,9 (35)		
		129,7 (6)		98,6 (36)		
		107,3 (20)		95,1 (132)		
		62,6 (2)		81,5 (4)		
		17,3 (4)		71,6 (29)		
				16,0 (1)		

No se encontraron en la literatura datos sobre heteroagregados  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  con estequiometría 1:3, 2:1 o 2:2. Se propusieron cuatro estructuras para los complejos 1:3 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por analogía con el  $\text{CH}_3\text{I}$ . De estas propuestas, tres estructuras convergieron y se presentan en la Figura 7.8. La estructura **1:3 A**, donde todas las moléculas interaccionan entre sí, no se presenta ya que no corresponde a un mínimo de energía. Cabe destacar que esta estructura sí resultó ser el mínimo de energía para el complejo  $\text{CH}_3\text{I}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ , seguida en energía por **1:3 D**. La Tabla 7.6 presenta los números de ondas de los complejos  $\text{CH}_3\text{I}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ .

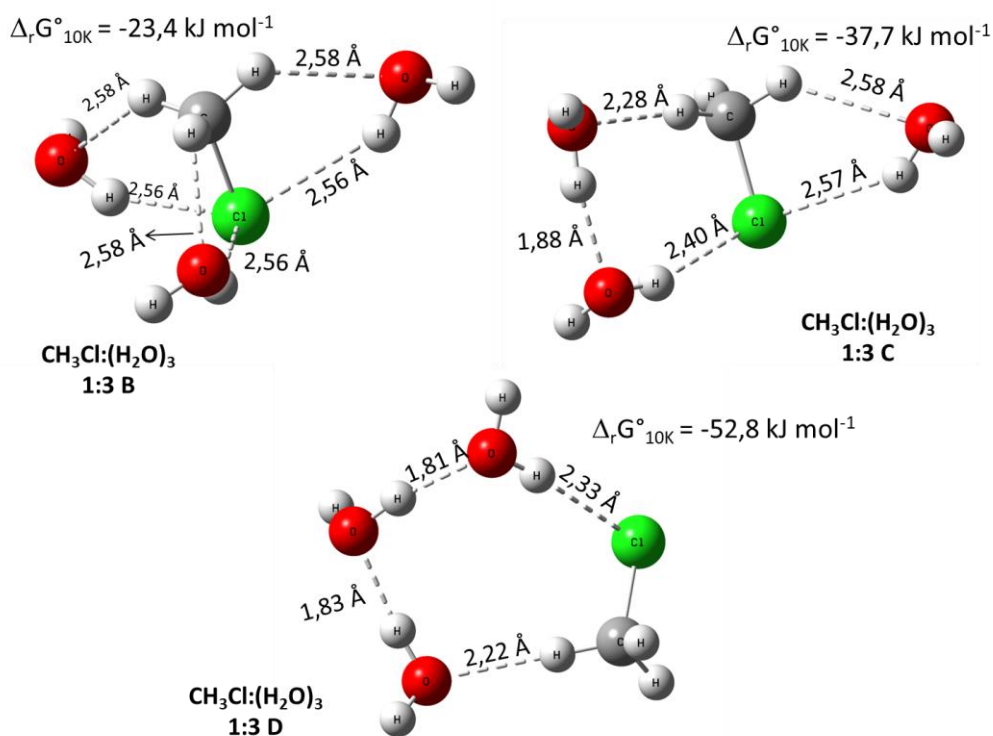


Figura 7.8. Estructuras optimizadas de los complejos 1:3 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.6. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:3) con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (intensidad absoluta entre paréntesis en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ 1:3 B		$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ 1:3 C		$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ 1:3 D		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		3962,2 (11)	-26,0	3960,6 (98)	-27,6	3951,8 (136)	-36,4	
	3988,2	3960,4 (154)	-27,8	3950,2 (73)	-38,0	3949,7 (58)	-38,5	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
		3960,2 (153)	-28,0	3943,3 (137)	-45,0	3944,4 (79)	-43,8	
		3845,6 (10)	-35,7	3842,4 (48)	-38,8	3754,5 (349)	-126,7	
	3881,2	3843,1 (62)	-38,1	3785,2 (252)	-96,0	3654,6 (542)	-226,7	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
		3842,8 (61)	-38,4	3678,0 (366)	-203,2	3602,2 (574)	-279,0	
3191,8		3208,3 (4)	16,5	3206,5 (1)	14,7	3201,1 (3)	9,3	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3207,2 (5)	15,4	3198,8 (31)	7,0	3190,3 (35)	-1,5	
3088,8		3089,7 (11)	0,9	3084,7 (21)	-4,1	3078,5 (40)	-10,3	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1640,4 (37)	-17,5	1661,3 (35)	24,5	1677,1 (35)	40,4	
	1636,7	1640,2 (36)	-17,7	1643,1 (86)	6,3	1623,0 (19)	26,3	$\delta \text{H}_2\text{O}$
		1638,5 (94)	-19,4	1640,7 (35)	4,0	1641,3 (95)	4,6	
		1494,0 (3)	5,0	1502,7 (3)	13,6	1502,8 (6)	13,8	
1489,0		1493,6 (3)	4,6	1489,9 (5)	0,8	1488,5 (8)	-0,5	$\delta \text{CH}_3$
1388,0		1396,5 (3)	8,5	1403,6 (7)	15,6	1403,9 (10)	-85,1	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1066,3 (4)	31,0	1068,6 (2)	33,3	1056,0 (1)	20,7	$\rho \text{CH}_3$
1035,3		1065,6 (4)	30,3	1051,8 (2)	16,5	1045,5 (2)	10,3	



<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b> <b>1:3 B</b>		<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b> <b>1:3 C</b>		<b>CH<sub>3</sub>Cl⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b> <b>1:3 D</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
748,0		705,9 (27)	-42,04	708,0 (30)	-40,0	716,5 (33)	-31,4	$\nu$ CCl
		377,3 (97)		725,8 (111)		835,5 (93)		
		334,9 (164)		492,0 (98)		697,3 (149)		
		317,8 (185)		362,7 (165)		459,5 (82)		
		187,0 (97)		350,9 (103)		420,6 (51)		
		182,0 (62)		240,7 (59)		369,5 (32)		
		180,9 (59)		214,5 (131)		319,7 (40)		
		143,5 (1)		205,4 (7)		251,7 (39)		
		131,6 (75)		191,2 (77)		238,6 (108)		
		129,6 (70)		162,8 (47)		221,9 (22)		
		108,4 (72)		145,9 (29)		162,4 (78)		
		106,3 (59)		139,3 (5)		151,1 (98)		
		103,5 (98)		128,8 (12)		141,0 (25)		
		93,4 (19)		109,4 (67)		131,2 (1)		
		92,5 (29)		101,2 (43)		126,2 (5)		
		86,4 (41)		82,0 (31)		48,5 (4)		
		56,4 (0)		58,0 (14)		45,3 (4)		
		9,1 (2)		21,6 (1)		24,6 (2)		
		8,9 (2)		10,2 (0)		17,5 (4)		

Se identificaron cinco estructuras (mínimos locales y global) para los complejos con estequiometría 2:1 entre  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$ . En el caso de los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ , solo cuatro de estas estructuras resultaron ser mínimos de energía, tal como se muestra en la Figura 7.9. La estructura **2:1 A** corresponde al mínimo de energía global. En contraste con este resultado, para el complejo  $(\text{CH}_3)_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  se encontró que la estructura **2:1 D** es el mínimo de energía, con una diferencia de  $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respecto a la estructura **2:1 A**. Los números de ondas de los complejos **2:1 A–D** se presentan en la Tabla 7.7.

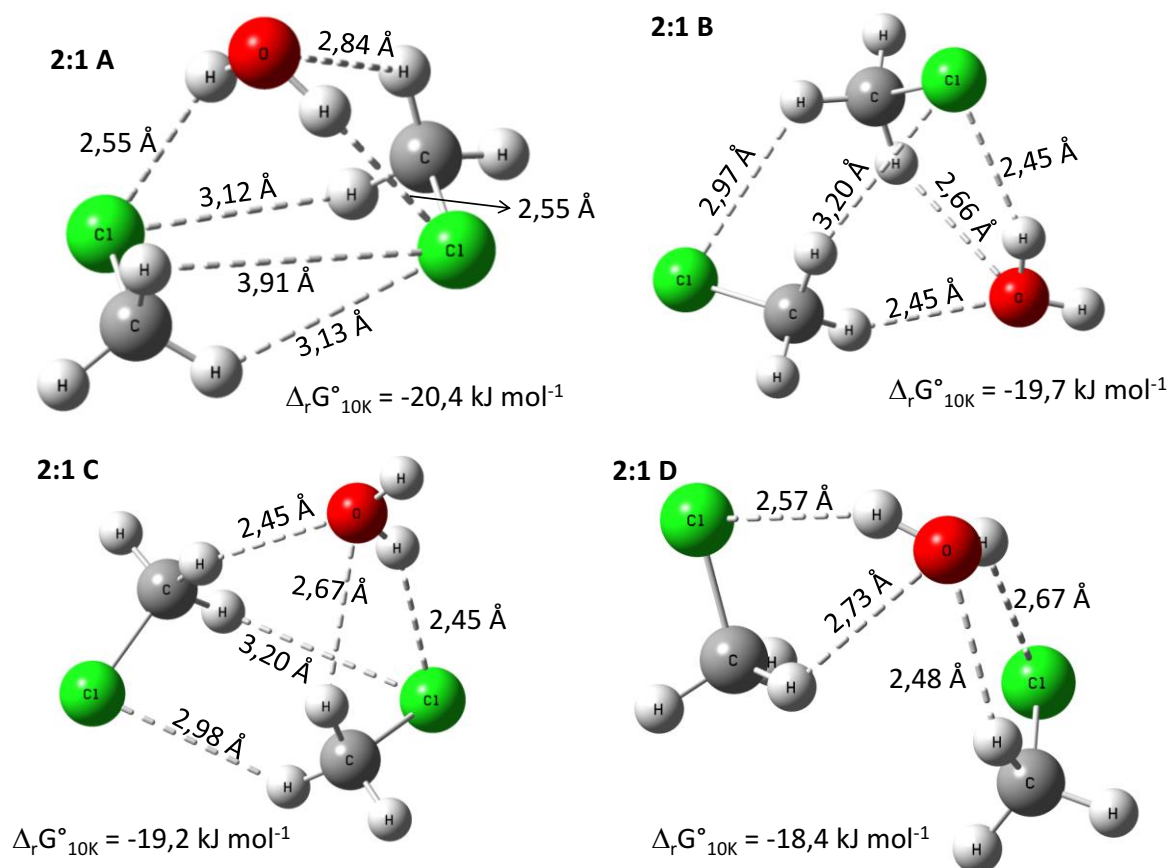


Figura 7.9. Estructura optimizada de los complejos 2:1 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.7. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  2:1, con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (intensidad absoluta entre paréntesis en Km/mol). Se calcularon los corrimientos teóricos como  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>···H<sub>2</sub>O</b> <b>2:1 A</b>		<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>···H<sub>2</sub>O</b> <b>2:1 B</b>		<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>···H<sub>2</sub>O</b> <b>2:1 C</b>		<b>(CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>···H<sub>2</sub>O</b> <b>2:1 D</b>		<b>Modo vibracional</b>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3912,3 (123)	-76,0	3956,1 (111)	-32,1	3956,0 (111)	-32,2	3918,0 (137)	-70,2	$\nu_{\text{as}}$ (H <sub>2</sub> O)
3824,7 (62)	-56,6	3816,3 (99)	-64,9	3815,9 (100)	-65,3	3829,3 (39)	-51,9	$\nu_{\text{s}}$ (H <sub>2</sub> O)
3203,7 (1)	11,9	3206,1 (1)	14,3	3207,2 (1)	15,4	3201,3 (2)	9,5	$\nu_{\text{as}}$ (CH <sub>3</sub> )
3202,8 (2)	11,0	3203,7 (4)	11,9	3204,1 (3)	12,3	3200,1 (1)	8,4	
3198,9 (1)	7,1	3200,1 (1)	8,3	3199,8 (1)	8,0	3197,4 (3)	5,6	
3198,6 (1)	6,9	3191,9 (5)	0,1	3192,3 (5)	0,5	3194,5 (2)	2,7	
3092,2 (13)	3,4	3092,5 (11)	3,7	3092,8 (10)	4,0	3093,1 (18)	4,3	$\nu_{\text{s}}$ (CH <sub>3</sub> )
3091,7 (18)	2,9	3090,2 (12)	1,4	3090,8 (14)	2,0	3087,3 (20)	-1,5	
1645,7 (112)	9,0	1641,5 (60)	4,7	1641,0 (60)	4,2	1652,7 (60)	16,0	$\delta$ (H <sub>2</sub> O)
1490,0 (1)	1,0	1502,3 (9)	13,3	1501,9 (8)	12,8	1498,4 (3)	9,3	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1489,6 (21)	0,6	1490,3 (27)	1,3	1493,8 (13)	4,8	1490,4 (21)	1,4	
1483,8 (14)	-5,2	1487,1 (11)	-1,9	1490,0 (33)	0,9	1487,2 (10)	-1,8	
1482,6 (2)	-6,4	1483,8 (9)	-5,2	1486,0 (1)	-3,0	1484,0 (4)	-5,0	
1392,5 (12)	4,5	1395,0 (2)	7,0	1394,8 (2)	6,8	1391,5 (10)	3,5	$\delta_{\text{s}}$ (CH <sub>3</sub> )
1389,8 (0)	1,8	1389,8 (15)	1,8	1389,8 (15)	1,8	1388,7 (6)	3,5	
1046,5 (4)	11,3	1046,6 (4)	11,3	1047,2 (3)	11,9	1050,3 (4)	15,0	$\rho$ CH <sub>3</sub>
1046,1 (1)	10,8	1040,5 (1)	5,3	1041,7 (2)	6,4	1049,5 (4)	14,3	

$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ 2:1 A		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ 2:1 B		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ 2:1 C		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ 2:1 D		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
1040,5 (0)	5,3	1040,2 (3)	5,0	1039,6 (3)	4,4	1038,7 (2)	3,5	
1040,2 (8)	5,0	1034,8 (2)	-0,4	1035,2 (2)	-0,1	1038,1 (3)	2,8	
733,3 (47)	-14,7	734,7 (37)	-13,3	735,0 (36)	-13,0	738,5 (24)	-9,5	v CCl
732,7 (1)	-15,3	726,9 (16)	-21,1	726,8 (16)	-21,2	734,6 (24)	-9,5	
385,3 (165)		422,2 (111)		420,9 (112)		418,4 (223)		
367,6 (4)		253,2 (88)		247,0 (88)		348,1 (73)		
219,3 (60)		152,0 (11)		169,2 (5)		213,1 (49)		
126,2 (1)		130,3 (7)		137,7 (7)		128,4 (24)		
97,4 (9)		116,5 (51)		130,5 (6)		121,6 (1)		
94,4 (6)		92,4 (41)		106,4 (89)		118,0 (2)		
81,3 (13)		88,6 (11)		86,1 (5)		103,6 (3)		
53,4 (2)		83,9 (8)		82,2 (8)		93,6 (11)		
48,7 (2)		66,6 (14)		71,8 (19)		85,0 (7)		
41,7 (4)		50,1 (9)		55,1 (7)		55,2 (1)		
39,7 (2)		35,6 (1)		41,1 (4)		33,1 (1)		
16,8 (1)		22,0 (2)		23,6 (2)		22,3 (1)		

En la literatura, se encontraron diez estructuras para los complejos  $(\text{CH}_3\text{I})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$  como mínimos de energía locales. Partiendo de estas estructuras, se estudiaron los complejos  $(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ . La Figura 7.10, presenta las cuatro estructuras de complejos 2:2, correspondientes a mínimos de energía. Se encontró que la estructura de menor energía es **2:2 B**, de la misma manera que en el complejo  $(\text{CH}_3\text{I})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ . Los números de ondas de las estructuras **2:2 A**, **B**, **C** y **H** se presentan en la Tabla 7.8.

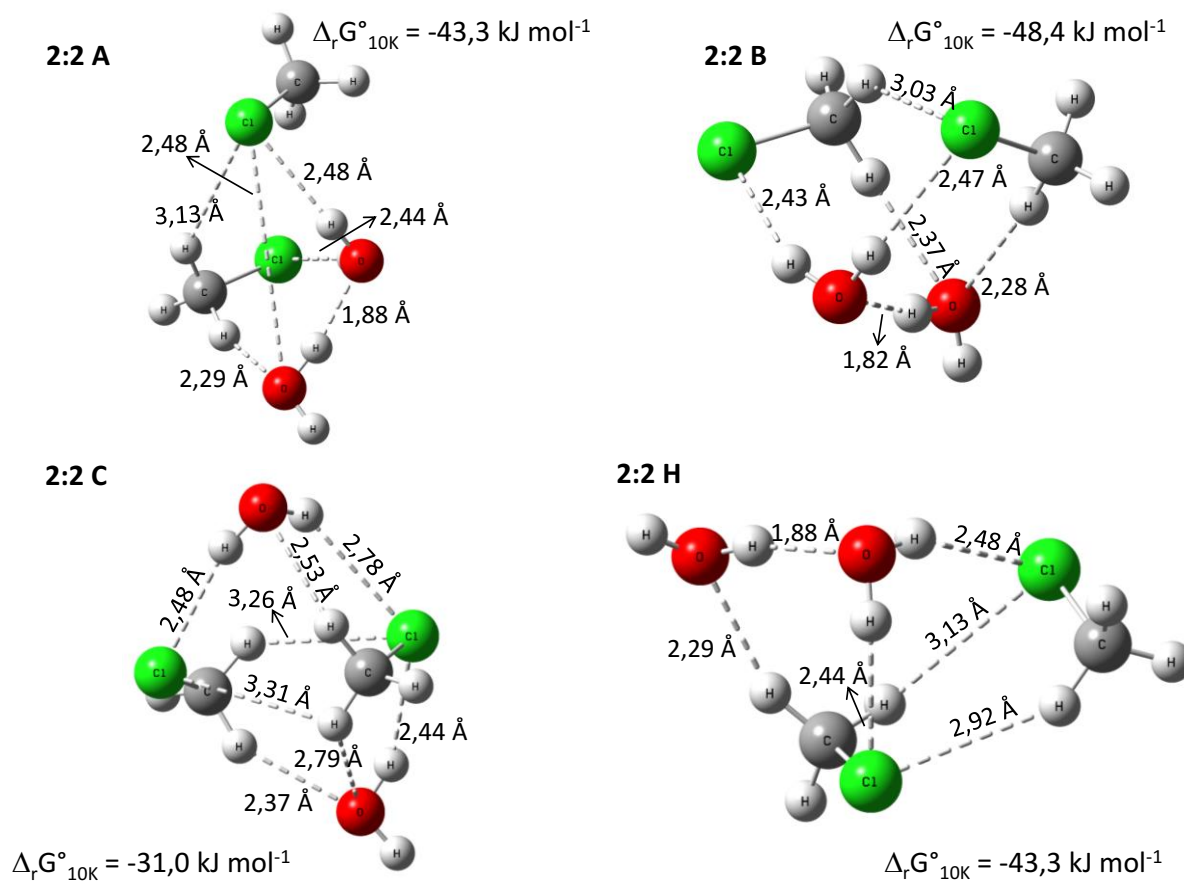


Figura 7.10. Estructuras optimizadas de los complejos 2:2 entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/ aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.8. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  2:2, con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (intensidad absoluta entre paréntesis en Km/mol). Se calcularon los corrimientos teóricos como  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 A		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 B		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 C		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 H		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3951,3 (76)	-36,9	3949,1 (71)	-39,1	3956,0 (120)	-32,2	3951,3 (76)	-36,9	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
3866,3 (199)	-122,0	3858,6 (272)	-129,6	3928,6 (96)	-59,6	3866,3 (200)	-122,0	
3793,1 (126)	-88,1	3785,3 (131)	-95,9	3815,9 (201)	-65,4	3792,7 (126)	-88,5	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3661,5 (444)	-219,7	3599,2 (426)	-282,1	3814,8 (10)	-66,4	3661,1 (444)	-220,1	
3203,3 (3)	11,5	3199,8 (6)	8,0	3206,2 (2)	14,4	3202,8 (4)	11,1	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
3203,1 (1)	11,3	3198,9 (4)	7,1	3205,7 (2)	13,9	3202,8 (1)	11,0	
3200,3 (1)	8,5	3197,2 (12)	5,5	3205,5 (6)	13,7	3199,9 (1)	8,1	
3198,2 (16)	6,4	3193,8 (6)	2,0	3196,4 (5)	4,6	3197,6 (15)	5,8	
3092,8 (17)	4,0	3087,0 (33)	-1,8	3092,0 (15)	3,2	3092,5 (17)	3,7	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
3086,7 (23)	-2,1	3084,6 (11)	-4,2	3091,0 (13)	2,2	3086,1 (23)	-2,7	
1663,0 (20)	26,3	1665,9 (21)	29,2	1647,7 (76)	11,0	1662,9 (22)	26,2	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1654,4 (141)	17,7	1654,2 (97)	17,5	1635,6 (61)	-1,1	1653,7 (140)	17,0	
1502,6 (9)	13,6	1502,8 (2)	13,7	1497,6 (20)	8,6	1502,9 (10)	13,9	$\delta \text{CH}_3$
1490,0 (11)	1,0	1496,4 (20)	7,4	1494,0 (6)	5,0	1490,4 (10)	1,4	
1486,1 (8)	-2,9	1489,4 (5)	0,4	1486,5 (10)	-2,5	1486,2 (8)	-2,8	
1484,7 (3)	-4,3	1487,3 (9)	-1,8	1483,3 (10)	-5,7	1484,7 (3)	-4,3	
1397,7 (8)	9,7	1401,0 (4)	13,0	1395,5 (4)	7,5	1397,7 (8)	9,7	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$

$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 A		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 B		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 C		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 H		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
1388,4 (4)	0,4	1396,6 (15)	8,6	1393,8 (8)	5,8	1388,4 (4)	0,4	
1053,7 (1)	18,4	1052,8 (2)	17,6	1058,1 (3)	22,8	1053,6 (1)	18,4	
1044,93 (3)	9,67	1051,9 (2)	16,6	1046,8 (3)	11,5	1044,8 (3)	9,6	$\rho$ CH <sub>3</sub>
1041,2 (3)	5,94	1045,2 (2)	9,9	1042,9 (2)	7,6	1041,3 (3)	6,1	
1038,84 (3)	3,58	1042,4 (2)	7,1	1042,4 (3)	7,2	1039,3 (3)	4,1	
743,07 (87)		794,1 (102)				743,01 (87)		
735,76 (35)	-12,21	727,32 (43)	-20,65	729,5 (31)	-18,5	735,9 (35)	-12,03	$\nu$ CCl
716,8 (20)	-31,1	726,5 (6)	-21,5	718,32 (21)	-29,65	716,7 (20)	-31,26	
543,3 (67)		557,8 (110)		401,8 (130)		541,8 (67)		
408,0 (84)		416,5 (69)		386,4 (60)		406,1 (86)		
342,9 (141)		377,2 (163)		316,6 (98)		342,8 (139)		
277,34 (44)		292,4 (47)		254,2 (64)		272,9 (44)		
209,5 (12)		240,7 (7)		244,1 (105)		209,7 (12)		
169,0 (24)		184,0 (83)		148,8 (2)		170,7 (23)		
148,2 (47)		154,5 (15)		135,0 (3)		148,4 (47)		
135,3 (10)		134,5 (6)		125,7 (28)		134,1 (10)		
108,2 (13)		127,3 (2)		117,0 (29)		106,5 (12)		
101,9 (32)		120,8 (1)		102,8 (43)		102,3 (32)		
85,7 (3)		109,7 (7)		98,6 (44)		83,1 (4)		

$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 A		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 B		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 C		$(\text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ 2:2 H		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
74,8 (2)		98,9 (8)		90,3 (3)		70,4 (3)		
54,7 (1)		72,4 (3)		85,5 (8)		54,1 (0)		
46,6 (1)		57,7 (1)		62,1 (25)		51,7 (1)		
41,6 (1)		49,9 (0)		52,5 (1)		43,5 (0)		
36,9 (2)		30,1 (1)		44,0 (1)		37,9 (2)		
22,8 (1)		24,9 (1)		27,6 (3)		26,5 (2)		
				16,1 (1)				



### 7.3.2.2 Estudio experimental de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Cl})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$

Dozova y colaboradores estudiaron mezclas  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ne}$  en matrices criogénicas, empleando proporciones 5:10:10000 [20], a partir de las cuales detectaron complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  con estequiometría 1:1. Posteriormente, la evidencia experimental en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ne}$  en proporciones 5:1:10000, 5:2:10000 y 5:5:10000, mostró evidencia de la formación de complejos 1:2 [19].

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ . Para ello, se prepararon mezclas de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  1:1000, y de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  1:1000, 10:1000 y 50:1000 (0,1%; 1,0% y 5,0%, respectivamente). A partir del codepósito de las diferentes mezclas, se obtuvieron matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:2000, 1:10:2000 y 1:25:1500. El objetivo de emplear diferentes proporciones de  $\text{H}_2\text{O}$  fue estudiar la posible formación de complejos intermoleculares y su comportamiento en función de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  presente.

La molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  posee grupo puntual de simetría  $C_{3v}$ , por lo cual tres de sus modos fundamentales son doblemente degenerados ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\delta$   $\text{CH}_3$  y  $\rho$   $\text{CH}_3$ ). La formación de agregados moleculares, que lleve a la pérdida de simetría, tiene como consecuencia la pérdida de la degeneración de estos modos vibracionales. El modo  $\nu_{\text{as}}$  presenta una intensidad de absorción IR muy baja. Sin embargo, se observó la aparición de nuevas bandas de absorción hacia mayores números de ondas en el espectro de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ . Es posible que en esta región, algunas bandas se encuentren solapadas o con bajas intensidades, lo cual no permitió detectarlas.

En la Figura 7.11 se presenta la región del modo  $\nu_{\text{as}}$   $\text{CH}_3$  ( $3039,8 \text{ cm}^{-1}$ ). Se detectaron dos bandas en  $3046,4$  y  $3044,4 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a los heteroagregados **1:1 A** y **1:2 A**, respectivamente. Después de realizar la técnica de *annealing*, se observó el crecimiento de estas bandas. En la región del modo fundamental  $\nu_s$   $\text{CH}_3$  ( $2962,5 \text{ cm}^{-1}$ ), aparecieron señales luego del *annealing*, centradas en  $2974,0$ ;  $2969,7$  y  $2966,2 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas, se observaron en todas las matrices  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  manteniendo la relación de intensidades IR, se asignaron a los agregados **1:1 A**, **1:2 A** y **HT**, respectivamente. La Figura 7.12 presenta los espectros de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en la región del modo  $\nu_s$   $\text{CH}_3$  en escala real y normalizados, respecto a la banda más intensa.

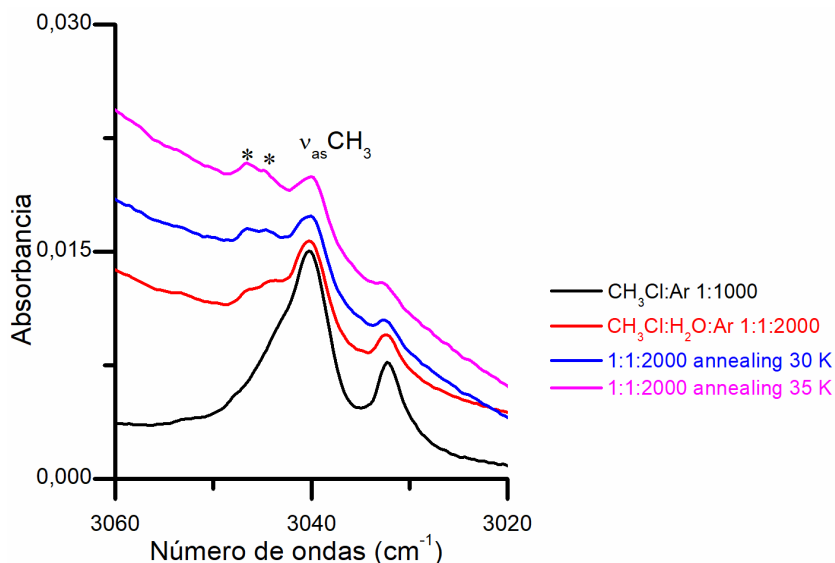


Figura 7.11. Espectros FTIR de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  después del codepósito en proporciones 1:0:1000 (negro), y 1:1:2000 después del codepósito (rojo), del *annealing* a 30 K (azul) y del *annealing* a 35 K (rosa) en la región de 3060–3020  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

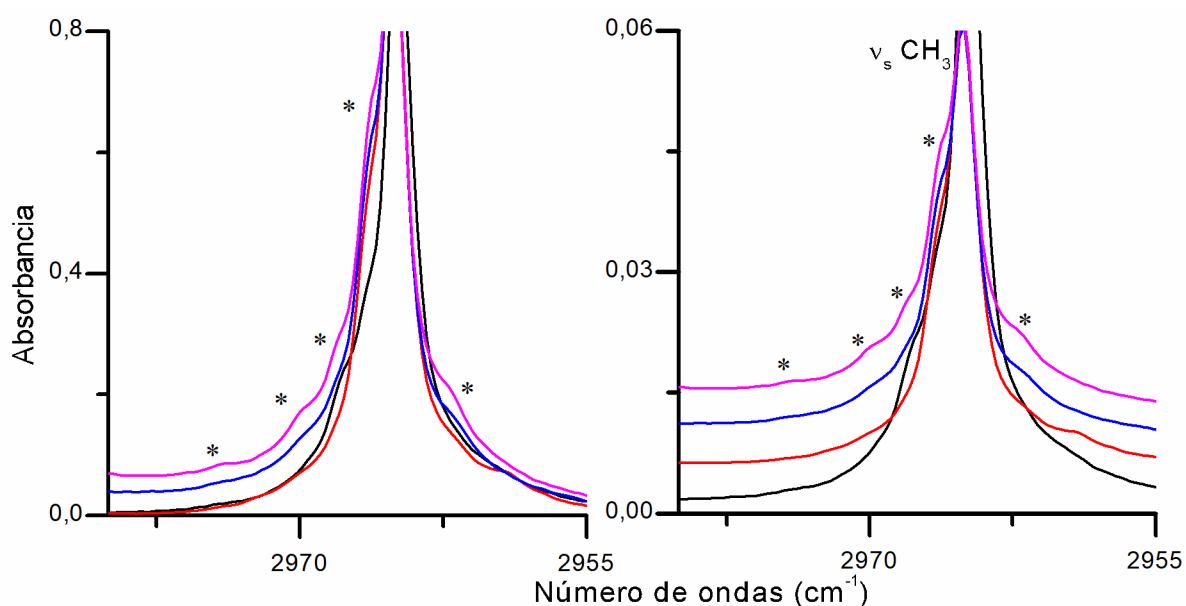


Figura 7.12. Espectros FTIR de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  después del codepósito en proporciones 1:0:1000 (negro), y 1:1:2000 después del codepósito (rojo), del *annealing* a 30 K (azul) y del *annealing* a 35 K (rosa) en la región de 2980–2955  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Izquierda: normalizados respecto a la banda más intensa. Derecha: escala real. Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

Las regiones de absorción de los modos vibracionales  $\delta$  CH<sub>3</sub> y  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> se presentan en la Figura 7.13. La banda del modo  $\delta$  CH<sub>3</sub> en el monómero se encuentra en 1445,8 cm<sup>-1</sup>. En las matrices conteniendo agua aparecieron nuevas bandas en 1452,8; 1448,7; 1447,1 y 1443,5 cm<sup>-1</sup>, que se asignaron teniendo en cuenta su comportamiento respecto a las de CH<sub>3</sub>Cl. La banda en 1452,8 cm<sup>-1</sup> se atribuyó al complejo **1:2 A**. Las señales en 1452,8 y 1443,5 cm<sup>-1</sup> se asignaron al heteroagregado **1:1 A** y la señal en 1447,1 cm<sup>-1</sup> al dímero **HT**. Además de la señal de  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> en 1349,3 cm<sup>-1</sup>, se detectaron absorciones IR en 1356,5; 1351,6 y 1347,4 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a los agregados **1:2 A**, **1:1 A** y **H**, respectivamente (Figura 7.13, panel derecho).

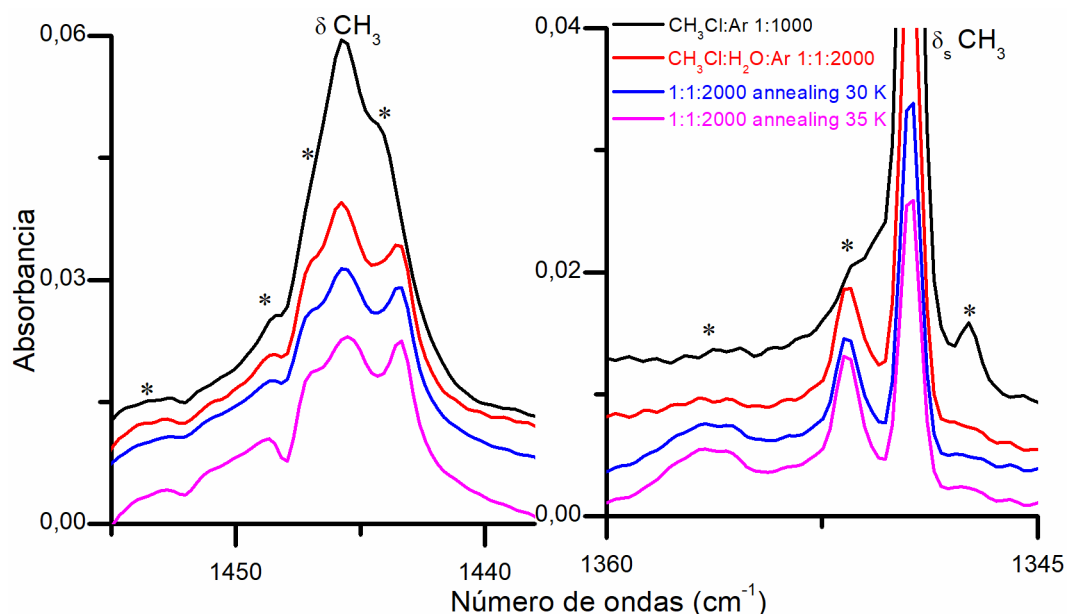


Figura 7.13. Espectros FTIR de CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O:Ar después del codepósito en proporciones 1:0:1000 (negro), y 1:1:2000 después del codepósito (rojo), del *annealing* a 30 K (azul) y del *annealing* a 35 K (rosa) en la región de 1455–1438 y 1360–1345 cm<sup>-1</sup>. Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5 cm<sup>-1</sup> y 100 acumulaciones. Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

La Figura 7.14 presenta las bandas correspondientes a los modos  $\rho$  CH<sub>3</sub> (1014,9 cm<sup>-1</sup>) y  $\nu$  CCl de los isotopólogos CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl y CH<sub>3</sub><sup>37</sup>Cl (722,3 y 716,6 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Además, se detectó la aparición de absorciones IR en 1027,4 y 1019,0 cm<sup>-1</sup> asignadas al complejo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O **1:1 A**. Se identificó una banda en 1020,1 cm<sup>-1</sup> asignada a CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O **1:2 A**; y en 1017,3 y 1015,6 cm<sup>-1</sup> las señales del dímero (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> **HT**. Las señales en 1027,4; 711,0 y 705,0 cm<sup>-1</sup> se observaron con muy baja intensidad en los espectros de CH<sub>3</sub>Cl:Ar, como se mencionó en la Sección anterior. En el caso de las matrices de CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O:Ar, estas absorciones incrementaron en función de la cantidad de H<sub>2</sub>O, por lo cual se asignaron al

complejo **1:1 A** en buen acuerdo con los datos de literatura y cálculos teóricos. En matrices formadas a partir de la mezcla  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$ , se propone la formación del complejo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**, debido a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  como impureza.

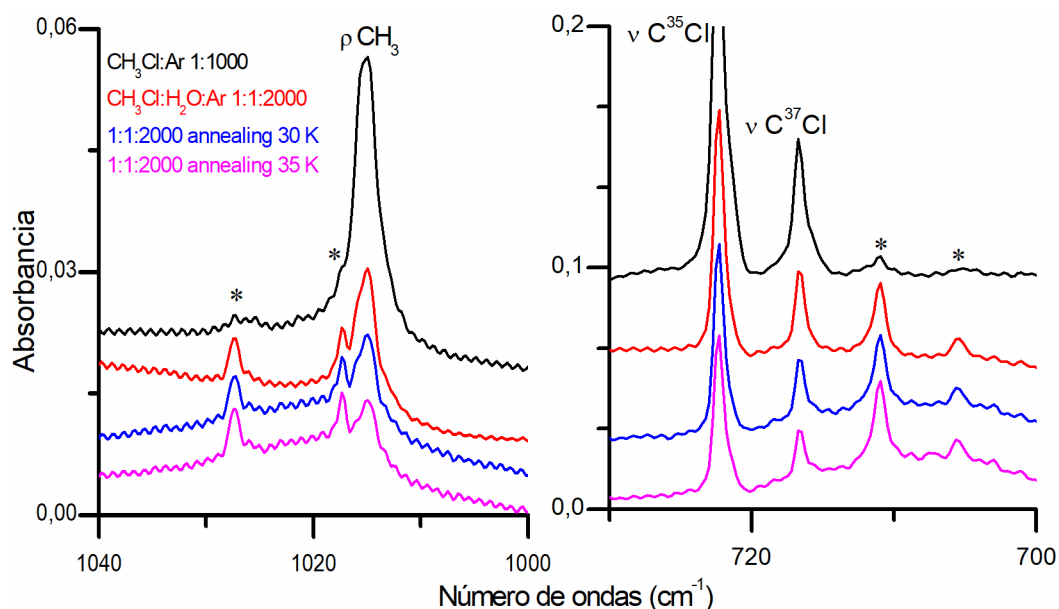


Figura 7.14. Espectros FTIR de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  después del codepósito en proporciones 1:0:1000 (negro), y 1:1:2000 después del codepósito (rojo), del *annealing* a 30 K (azul) y del *annealing* a 35 K (rosa) en la región de 1040–1000 y 730–700  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros se colectaron a 10 K con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

El  $\text{H}_2\text{O}$  es una de las pocas moléculas que presentan vibrorrotación en matrices criogénicas de gases inertes, lo que trae como consecuencia un mayor número de bandas en sus espectros FTIR. Las absorciones IR en 3733,3, 3638,0 y 1590,5  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a las bandas (Q) de los modos vibracionales  $\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$  y  $\delta \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, en buen acuerdo con los datos de literatura [24–26]. Además, también se detectaron los espectros de dímeros, trímeros y multímeros de  $\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 7.15 presenta los espectros FTIR de matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 0:1:1000 (gris), 1:1:2000 (rojo), 1:10:2000 (violeta) y 1:25:1500 (rosa) en las regiones de absorción de los modos  $\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$  y  $\delta \text{H}_2\text{O}$  (normalizados para una mejor visualización). Las señales encontradas en 3711,3; 3609,9 y 1598,4  $\text{cm}^{-1}$  se identificaron con las vibraciones debido a los modos  $\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$  y  $\delta \text{H}_2\text{O}$  del heteroagregado  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**. Por otro lado, las bandas en 3699,3/3693,0; 3465,0; 1608,4 y 1602,0  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**.

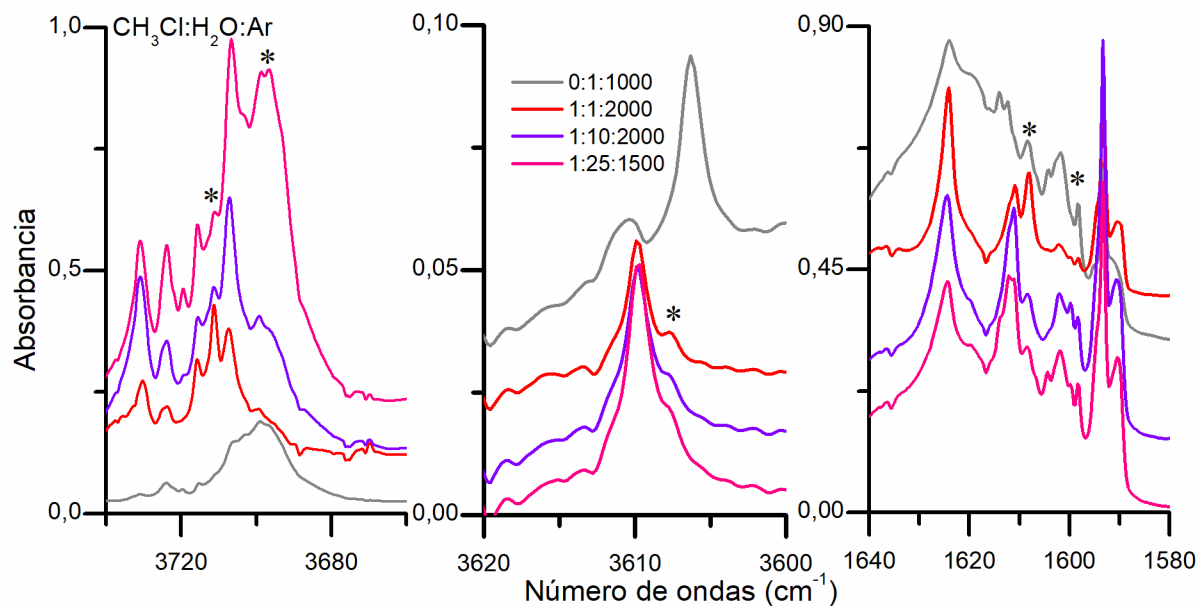


Figura 7.15. Espectros FTIR normalizados de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  en proporciones 0:1:1000 (gris), 1:1:2000 (rojo), 1:10:2000 (violeta) y 1:25:1500 (rosa) en la región de 3740–3660, 3620–3600 y 1640–1580  $\text{cm}^{-1}$  (colectados con resolución 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones). Se señalan con asteriscos las nuevas bandas asignadas a agregados moleculares.

La asignación de las bandas de los complejos  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  se realizaron a partir del análisis del comportamiento de estas bandas en función de la proporción empleada de los monómeros, y con la técnica de *annealing*. La Tabla 7.9 presenta las asignaciones tentativas de los monómeros, homoagregados y heteroagregados presentes en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ .

Tabla 7.9. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de monómeros y agregados en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  y calculados empleando la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ .

Matriz de Ar		$\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$		Matriz de Ne	Asignación tentativa	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Ref.	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Especie	Modo vibracional
3777,5		3777 <sup>a</sup>				
3756,1		3756 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O vibrorrotación	
3751,0						
3733,2		3733 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O (Q)	
3723,9		3724 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O vibrorrotación	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
3715,8		3717 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3711,3	-22,0		-29,8	-22,3 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
3707,2		3708 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3699,3	-33,9		-38,8	-36,0 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
3693,0	-40,0		-44,9		CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
3642,4					H <sub>2</sub> O vibrorrotación	
3640,0		3640 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3638,0		3638 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O (Q)	
3633,0		3633 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O vibrorrotación	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3609,9	-28,1		-52,1	-39,6 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
3573,3		3574 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3566,6		3567 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	

Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ	Matriz de Ne		Asignación tentativa	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Ref.	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional
3527,9		3528 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3465,0	-173,0		<b>-211,2/-212,6</b>	-137,7 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
3413,8		3415 <sup>a</sup>			H <sub>2</sub> O multímero	
3374,1		3373 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	
3328,8		3325 <sup>a</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	
3046,4	6,6		<b>8,5/7,6</b>	7,5 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
3044,4	4,6		<b>14,0/4,75</b>		CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
3039,8		3040 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	
3032,5		3032 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	$\nu_2+\nu_3+\nu_6$
2974,0 <sup>d</sup>	8,8		-3,0	12,3 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
2969,7 <sup>d</sup>	4,6		2,0	4,7 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2966,2 <sup>d</sup>	1,0		1,1/0,3		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> <b>HT</b>	
2965,2		2965 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	
2867,1					CH <sub>3</sub> Cl	2 $\delta$ CH <sub>3</sub>
2452,7					CH <sub>3</sub> Cl	$\nu_2+\nu_6$
1624,6					H <sub>2</sub> O vibrorrotación	
1611,0					H <sub>2</sub> O vibrorrotación	
1608,4	18,4		26,0	24,0 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	$\delta$ H <sub>2</sub> O
1602,0	10,2		6,2	11,0 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	

Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ		Matriz de Ne	Asignación tentativa	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Ref.	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional
1599,7	9,7				$\dot{\nu}$	
1598,4	3,3		6,9	4,9 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
1593,3		1593 <sup>b</sup>			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
1590,5					H <sub>2</sub> O (Q)	
1452,8	7,0		12,8/-0,3	9,3/-0,8	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
1448,7	2,6		4,9	3,7 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
1447,1	1,3		4,6/-2,8		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> <b>HT</b>	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1445,8		1445 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	
1443,5	-2,3		-2,5	-2,5 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
1356,5	7,2	13,4	13,4	10,3	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
1351,6	2,3	1351 (HH) <sup>b</sup>	2,6	2,5 <sup>c</sup>	(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> <b>1:1 A</b>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1349,3		1349 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	
1347,4	-1,9	1348 (HT) <sup>b</sup>			(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub>	
1027,4	12,3		15,0		CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	
1023,0 <sup>d,e</sup>	7,9		20,2	13,8	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
1020,1 <sup>d,e</sup>	5,0		7,6	10,3	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	
1019,0 <sup>d,e</sup>	3,9		3,8	2,7 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	$\rho$ CH <sub>3</sub>
1017,3	2,3	1017 (HT) <sup>b</sup>	15,0/14,3		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> <b>HT</b>	
1015,6	0,7		13,3/12,5		(CH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> <b>HT</b>	



Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ	Matriz de Ne		Asignación tentativa	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Ref.	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Especie	Modo vibracional
1015,1		1014 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> Cl	
1013,4	-1,7					
722,3		722 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	
721,6	-0,8		-4,5/-6,4		(CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl) <sub>2</sub> HT	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl
716,6		716 <sup>b</sup>			CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl	
715,8 <sup>d</sup>	-1,1				(CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl) <sub>2</sub> HT	$\nu$ C <sup>37</sup> Cl
711,0	-10,4		-14,1	-12,1 <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:1 A	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl
705,6	-11,0			-12,2	CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:1 A	$\nu$ C <sup>37</sup> Cl
703,1 <sup>d,e</sup>	-19,2				CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:2 A	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl
701,3 <sup>d,e</sup>	-21,0		-29,0	-25,5 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl:H <sub>2</sub> O 1:2 A	$\nu$ C <sup>35</sup> Cl

a. Ref [24]. b. Ref [15]. c. Ref. [20]. d. Ref. [19]. d. Se observan luego de realizar el *annealing*, en todas las proporciones. e. Se observan en la proporción 1:25:1500<sup>‡</sup>.

## 7.4 CH<sub>3</sub>Br. Resultados y discusión

### 7.4.1 Homoagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub>

#### 7.4.1.1 Estudio teórico de homoagregados (CH<sub>3</sub>Br)<sub>n</sub>

Futami y colaboradores estudiaron teóricamente los dímeros de CH<sub>3</sub>Br. Encontraron un mínimo de energía correspondiente a la estructura **HT** (C<sub>2h</sub>) con la aproximación B3LYP/6-311++G(3df,3pd), mientras que empleando cálculos MP2/LanL2DZ+fdp obtuvieron tres estructuras como mínimos de energía. La estructura **HT** (C<sub>2h</sub>) resultó el mínimo global, seguida de **HH** (C<sub>s</sub>) y de la estructura lineal (C<sub>3v</sub>) [15].

Para el estudio de homoagregados de CH<sub>3</sub>Br realizado en esta Tesis se empleó la aproximación  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP, como se mencionó en la Sección 7.2.2.2. En primer lugar, se optimizó la geometría del monómero (C<sub>3v</sub>), como se puede ver en la Figura 7.16. A partir de esta estructura, se optimizaron la de los dímeros y trímeros del CH<sub>3</sub>Br, presentadas en la Figura 7.17. Las geometrías iniciales de los dímeros se propusieron en base a las de las especies (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> reportadas previamente. Se encontraron dos mínimos de energía, los isómeros *head-to-tail* (HT) y *head to head* (HH). La estructura **HT** resultó el mínimo global, con  $\Delta G^{\circ}_{10K}$  de -7,10 kJ.mol<sup>-1</sup> con respecto a los monómeros, mientras que la diferencia calculada para el dímero HH fue de 1,92 kJ.mol<sup>-1</sup>. En contraste con los reportes de literatura mencionados y nuestros resultados para el dímero (CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> **HT**, la estructura del dímero (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> **HT** encontrada pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>s</sub>, al igual que el dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> **HT** [10]. La diferencia entre la estructura HT reportada y la optimizada en este trabajo radica en la rotación de uno de los grupos metilos.

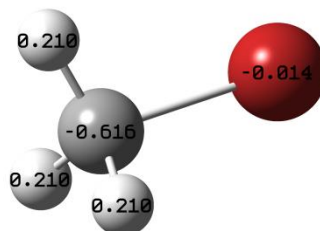


Figura 7.16. Estructura optimizada con la aproximación  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP del monómero CH<sub>3</sub>Br, se incluye además la distribución de cargas calculadas con el formalismo NBO.

No se encontraron datos en la literatura de trímeros ( $\text{CH}_3\text{Br}$ )<sub>3</sub>. Se estudiaron las geometrías *tail-to-head-to-tail-1* (THT1) y *tail-to-head-to-tail-2* (THT2), por analogía con las estructuras reportadas para ( $\text{CH}_3\text{I}$ )<sub>3</sub>. En coincidencia con los resultados obtenidos para ( $\text{CH}_3\text{I}$ )<sub>3</sub>, la estructura THT2 resultó ser la de menor energía.

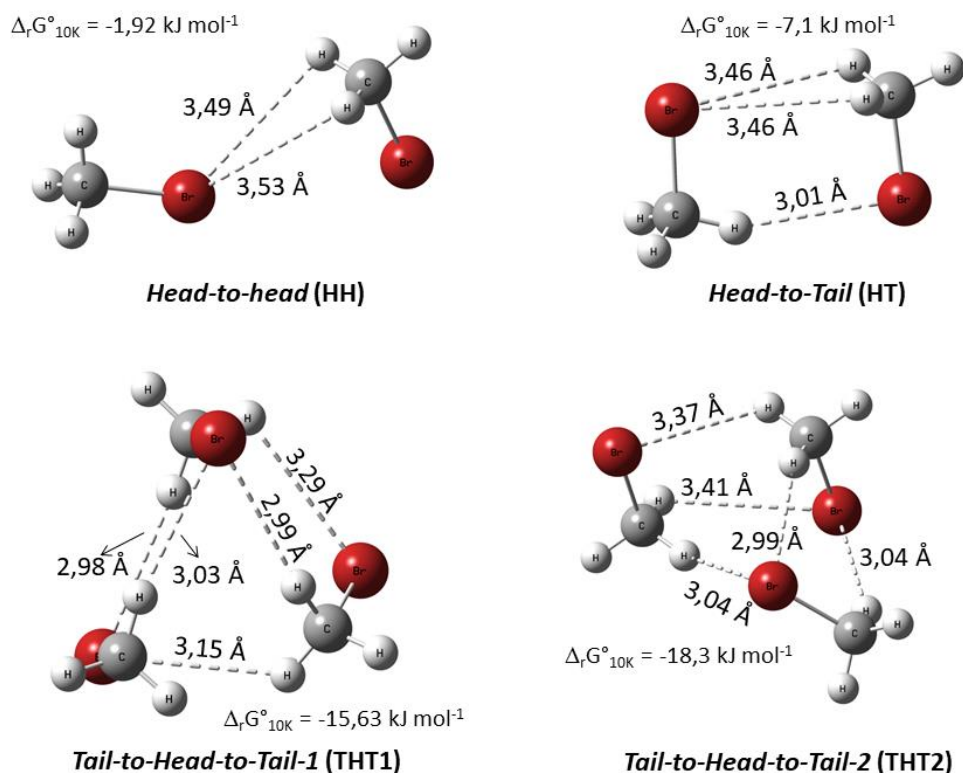


Figura 7.17. Estructuras optimizadas con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$  de los dímeros HH y HT (arriba) y trímeros THT1 y THT2 (abajo). Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

La Tabla 7.10 presenta los números de ondas del monómero, dímeros y trímeros de  $\text{CH}_3\text{Br}$  optimizados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$ . Se pueden observar los nueve modos vibracionales de cada una de las moléculas de  $\text{CH}_3\text{Br}$ , debido a la pérdida del grupo puntual de simetría  $\text{C}_{3v}$  en los agregados. Además, a números de ondas bajos, se observan los modos vibracionales correspondientes a los modos intermoleculares de los agregados.

Tabla 7.10. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3\text{Br})_2$  **HH** y **HT**, y  $(\text{CH}_3\text{Br})_3$  **THT1** y **THT2**, calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$  (entre paréntesis de muestran las intensidades absolutas ( $\text{Km/mol}$ )). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta\nu = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{CH}_3\text{Br}$	$(\text{CH}_3\text{Br})_2$ <b>HT</b>		$(\text{CH}_3\text{Br})_2$ <b>HH</b>		$(\text{CH}_3\text{Br})_3$ <b>THT1</b>		$(\text{CH}_3\text{Br})_3$ <b>THT2</b>		Modo vibracional
$\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	
3206,4 (1)	3217,4 (0)	11,0	3215,4 (1)	8,9	3220,7 (0)	14,3	3212,54 (1)	6,1	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	3213,0 (3)	6,6	3211,0 (4)	4,6	3217,3 (2)	10,9	3209,58 (2)	3,2	
	3210,1 (1)	3,7	3210,7 (2)	4,3	3216,1 (5)	9,7	3208,92 (1)	2,5	
	3207,4 (2)	1,0	3209,4 (2)	3,0	3215,7 (1)	9,3	3208,06 (4)	1,7	
					3211,8 (1)	5,4	3207,88 (1)	1,5	
				3211,0 (1)	4,6	3205,11 (1)	-1,3		
3096,6 (17)	3101,5 (11)	4,9	3101,9 (17)	5,2	3106,6 (5)	10,0	3097,35 (3)	0,7	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	3095,4 (18)	-1,2	3101,6 (16)	5,0	3101,2 (16)	4,5	3095,93 (19)	-0,7	
					3100,2 (21)	3,6	3093,26 (20)	-3,4	
1482,3 (6)	1486,5 (9)	4,1	1496,8 (9)	14,5	1527,8 (6)	45,5	1501,74 (9)	19,4	$\delta \text{CH}_3$
	1485,8 (11)	3,5	1489,5 (7)	7,2	1507,2 (6)	24,9	1496,37 (3)	14,1	
	1483,3 (10)	1,0	1481,9 (11)		1500,0 (6)	17,7	1485,38 (7)	3,1	
	1479,8 (1)	-2,5	1479,7 (6)	-0,4	1490,0 (5)	7,7	1483,27 (10)	1,0	
				-2,7	1485,0 (4)	2,5	1480,58 (6)	-1,7	
				1485,0 (12)	2,5	1480,01 (5)	-2,3		
1343,5 (17)	1345,8 (27)	2,3	1351,2 (24)	7,7	1353,5 (7)	10,0	1352,02 (2)	8,5	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$

CH <sub>3</sub> Br	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> HT		(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> HH		(CH <sub>3</sub> Br) <sub>3</sub> THT1		(CH <sub>3</sub> Br) <sub>3</sub> THT2		Modo vibracional
v	v	Δv	v	Δv	v	Δv	v	Δv	
	1344,4 (5)	0,9	1341,4 (15)	-2,1	1350,3 (8)	6,8	1344,42 (12)	0,9	
					1342,2 (39)	-1,3	1342,02 (40)	-1,5	
	979,6 (9)	8,4	982,2 (3)	11,0	995,3 (0)	24,1	982,39 (2)	11,2	
	976,7 (3)	5,5	977,4 (5)	6,2	989,2 (8)	18,0	978,3 (9)	7,1	
971,2 (4)	975,2 (1)	4,0	973,4 (3)	2,3	985,4 (7)	14,2	978,1 (7)	6,9	ρ CH <sub>3</sub>
	974,8 (6)	3,6	966,1 (4)	-5,1	978,2 (2)	7,0	974,82 (9)	3,6	
					970,6 (8)	-0,6	974,1 (1)	2,9	
					968,9 (6)	-2,3	973,13 (5)	1,9	
	628,0 (6)	-4,9	632,8 (8)	-0,1	626,8 (8)	-6,0	628,6 (6)	-4,3	
632,9 (11)	627,7 (14)	-5,2	630,9 (10)	-2,0	626,6 (13)	-6,3	628,32 (16)	-4,5	v CBr
					620,7 (7)	-12,1	623,48 (7)	-9,4	
	207,0 (0)						245,4 (0)		
	92,7 (4)						164,91 (0)		
	67,1 (4)						130,11 (1)		
	61,9 (0)						87,3 (8)		
	20,4 (0)						82,9 (5)		
	13,9 (5)						69,5 (3)		
							58,4 (0)		
							52,8 (1)		

CH <sub>3</sub> Br	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> HT	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> HH	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>3</sub> THT1	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>3</sub> THT2	Modo vibracional	
v	v	Δv	v	Δv	v	Δv
					39,3 (0)	
					23,6 (0)	
					13,9 (1)	
					11,8 (2)	

7.4.1.2 Estudio experimental de homoagregados  $(\text{CH}_3\text{Br})_n$ 

La Figura 7.18 muestra el espectro FTIR del  $\text{CH}_3\text{Br}$  purificado en fase gaseosa. La banda vibrorrotacional en  $3059\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  ( $\nu_4$ , E), mientras que la señal en  $2972\text{ cm}^{-1}$  se asignó al modo  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$  ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ). Las bandas centradas en  $1443$ ,  $1306$  y  $954\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con los modos vibracionales  $\delta\text{CH}_3$  ( $\nu_5$ , E),  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$  ( $\nu_2$ ,  $A_1$ ) y  $\rho\text{CH}_3$  ( $\nu_6$ , E), respectivamente. En la región del estiramiento  $\nu\text{C-Br}$  ( $\nu_3$ ,  $A_1$ ) se detectaron, en  $611$  y  $610\text{ cm}^{-1}$ , los modos de los isotopólogos  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$  y  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ . Adicionalmente, las bandas en  $2860$  y  $2597\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a los sobretonos  $2\nu_5$  y  $2\nu_2$ , respectivamente. Finalmente, en  $2378\text{ cm}^{-1}$  se detectó la banda correspondiente al modo  $\nu_5 + \nu_6$ . Estas asignaciones son consistentes con la forma de banda de los modos involucrados y con los efectos de anarmonicidad, en buen acuerdo con los datos de bibliografía [27–29].

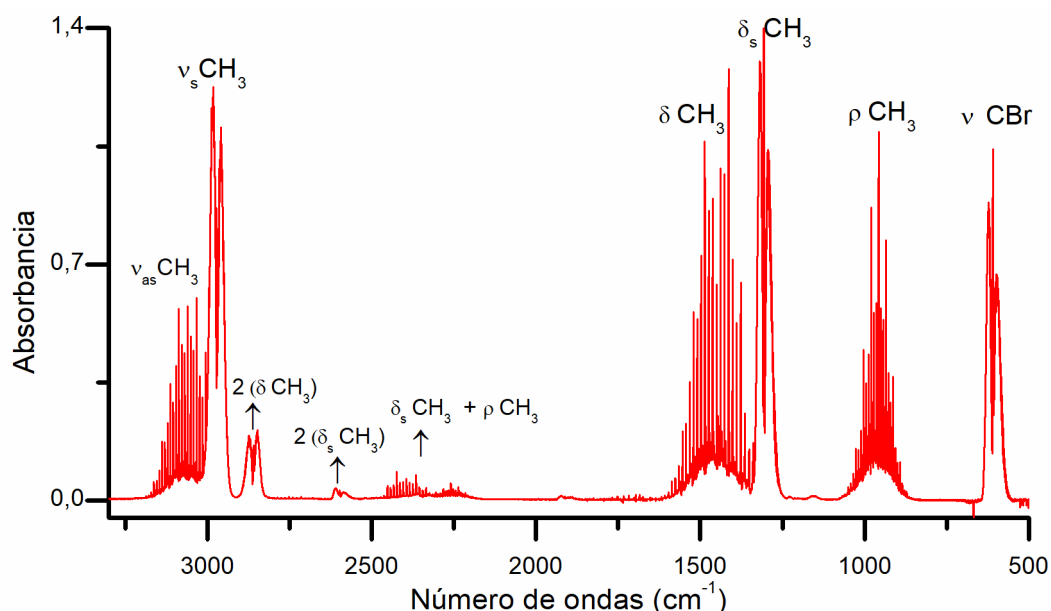


Figura 7.18. Espectro FTIR de  $\text{CH}_3\text{Br}$  en fase gaseosa en la región entre  $3300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3,0\text{ mbar}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), colectado con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  y 32 acumulaciones.

El estudio de homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Br}$  se realizó mediante la técnica de espectroscopia FTIR en matrices criogénicas de Ar. Para ello, se realizaron matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en distintas proporciones, las cuales resultaron fundamentales para el estudio de la formación de agregados moleculares. Se emplearon dos arreglos experimentales diferentes:

1. Se prepararon mezclas gaseosas de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporciones  $1:500$  y  $1:250$  en condiciones de vacío. La mezcla  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  se depositó sobre la ventana interna enfriada del equipo de matrices, mediante depósito por pulsos.

2. Se realizaron matrices a partir de la mezcla CH<sub>3</sub>Br:Ar 1:1000 comercial, mediante el depósito continuo sobre la ventana interna enfriada del equipo de matrices.

Se detectaron las bandas de absorción correspondientes a los modos fundamentales del CH<sub>3</sub>Br en 3054,0; 2965,0; 1436,0; 1300,2 y 952,8 cm<sup>-1</sup> asignadas a los modos  $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_4$ , E),  $\nu_s$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_1$ , A<sub>1</sub>),  $\delta$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_5$ , E),  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_2$ , A<sub>1</sub>) y  $\rho$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_6$ , E), respectivamente. La señal correspondiente al modo vibracional  $\nu$  CBr ( $\nu_3$ , A<sub>1</sub>) del isotópologos CH<sub>3</sub><sup>79</sup>Br se observó en 602,8 cm<sup>-1</sup>, mientras que en 601,8 cm<sup>-1</sup> se detectó la correspondiente al isotópologo CH<sub>3</sub><sup>81</sup>Br. Adicionalmente, se asignaron las combinaciones  $\nu_3+\nu_5+\nu_6$  a la señal en 2977,5 cm<sup>-1</sup>, y  $\nu_5+\nu_6$  a la banda en 2381,0 cm<sup>-1</sup>. Las señales en 2849,1 y 2585,6 cm<sup>-1</sup> se asignaron a los sobretonos  $2\nu_5$  y  $2\nu_2$ , respectivamente. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los estudios previos en matrices criogénicas de Ar [30,31]. La combinación  $\nu_5+\nu_6$  y el sobretono  $2\nu_2$  se han reportado en fase gaseosa, como se mencionó anteriormente, pero no en matrices criogénicas de gases inertes.

Adicionalmente a las bandas del monómero, se pudo observar la aparición de nuevas bandas cercanas a las correspondientes a los modos fundamentales. Este hecho respalda la hipótesis de la formación de agregados. Para avanzar en el análisis de la asignación de estas bandas, se realizó, por un lado, el estudio de su comportamiento con la variación de la proporción de CH<sub>3</sub>Br:Ar empleada y, por otro lado, su comportamiento luego del *annealing*. Se observó un grupo de bandas que estaban presentes en todas las proporciones utilizadas (1:1000, 1:500 y 1:250). Además, hubo un grupo de bandas que solo estuvieron presentes en la proporción 1:250. Todas las bandas incrementaron su intensidad luego del *annealing* realizado a 30 y 35 K, respectivamente. Tras comparar estos resultados con el análisis teórico, el espectro IR simulado para el dímero de menor energía con estructura denominada **HT** y el trímero **THT2** fueron los que mejor reprodujeron los resultados experimentales, teniendo en cuenta los corrimientos ( $\Delta\nu$ ) y las intensidades teóricas.

En matrices de CH<sub>3</sub>Br:Ar 1:500 y 1:1000 se observaron bandas de absorción IR que no corresponden al monómero centradas en 3059,9; 2974,0; 1439,0; 1435,5; 1432,0; 1303,0; 1302,0; 955,6; y 953,4 cm<sup>-1</sup>, que fueron asignadas al dímero **HT**, como se discutirá a continuación. En los espectros FTIR de matrices de CH<sub>3</sub>Br:Ar en proporción 1:250 se detectaron las señales en 2963,0; 2842,0; 1429,0; 1298,0; 958,0; 599,0 cm<sup>-1</sup>, además de las bandas del monómero y dímero (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> **HT**. Estas bandas, se asignaron al trímero (CH<sub>3</sub>Br)<sub>3</sub> **THT2**, considerando el comportamiento e intensidad relativa de las absorciones. En ambos casos, los cálculos computacionales reprodujeron de manera consistente la evidencia experimental.



La Figura 7.19 presenta los espectros FTIR en la región de estiramiento  $\nu_s$  CH<sub>3</sub> (panel izquierdo) y  $\delta$  CH<sub>3</sub> (panel derecho) antes y después del *annealing* de una matriz conteniendo CH<sub>3</sub>Br y Ar en relación 1:250. En la región del modo  $\nu_s$  CH<sub>3</sub>, se observaron bandas de absorción en 2974,0 y 2963,0 cm<sup>-1</sup>, marcadas con asterisco en la Figura, que se asignaron al dímero **HT**. Cabe destacar que existe una diferencia muy notable entre las intensidades de las señales a 2963,0 cm<sup>-1</sup> en las matrices de CH<sub>3</sub>Br:Ar 1:500 y 1:1000 y la intensidad de esta misma banda en la matriz 1:250. En contraste, la banda de 2974,0 cm<sup>-1</sup> presentó el mismo comportamiento en todas las proporciones. Se propone por lo tanto el posible solapamiento en 2963,0 cm<sup>-1</sup> de una banda del dímero **HT** con otra atribuida al trímero **THT2**. Como se verá más adelante, esta hipótesis está de acuerdo a las predicciones teóricas. De forma similar, en la región de la deformación  $\delta$  CH<sub>3</sub> se espera la aparición de cuatro bandas para el dímero (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> **HT**, como consecuencia de la pérdida de la simetría C<sub>3v</sub>. Se detectó un hombro solapado con la banda del monómero en 1439,0 cm<sup>-1</sup>, y la banda en 1435,5 cm<sup>-1</sup> en la matriz de CH<sub>3</sub>Br:Ar 1:500, asignadas al dímero **HT**. Otras dos bandas a menores números de ondas en 1432,0; 1429,0 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a (CH<sub>3</sub>Br)<sub>3</sub> **THT2**. La intensificación de las bandas en 1432,0 y 1429,0 cm<sup>-1</sup> con la proporción de bromuro de metilo en la matriz, así como también con el *annealing*, nos indican que podrían existir otras bandas solapadas.

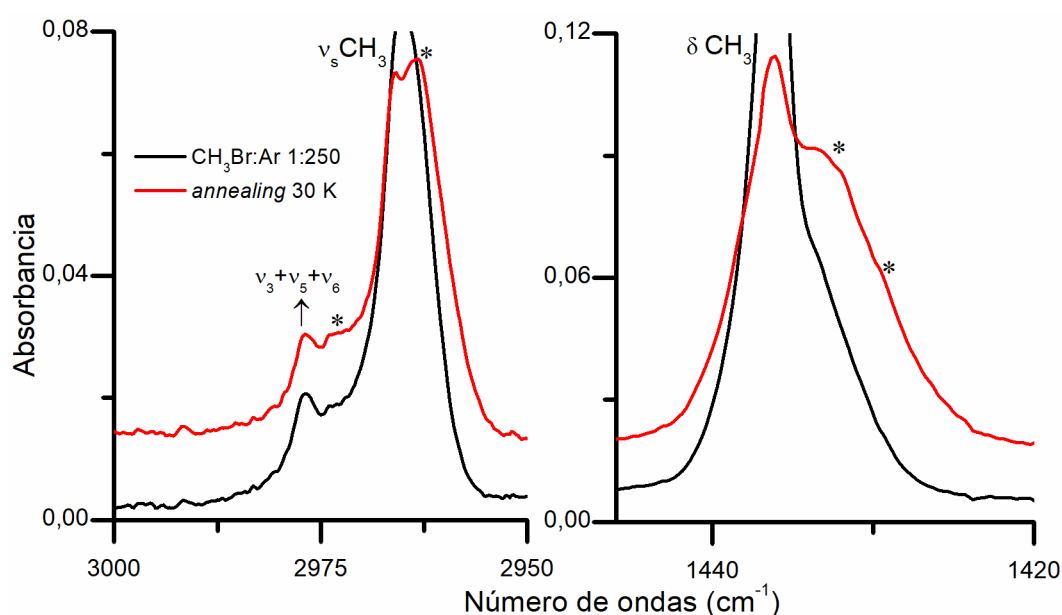


Figura 7.19. Espectros FTIR de CH<sub>3</sub>Br:Ar (1:250) después del depósito (negro) y del *annealing* a 30 K (rojo) en las regiones entre 3000–2950 y 1446–1420 cm<sup>-1</sup>, colectados con resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 64 acumulaciones. Las bandas de los homoagregados se indican con asteriscos.

La Figura 7.20 presenta las regiones  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> (panel izquierdo),  $\rho$  CH<sub>3</sub> (panel central) y  $\nu$  CBr (panel derecho). En la región del modo  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> se detectaron las señales en 1303,0; 1302,0 y 1298,0 cm<sup>-1</sup>, asignadas al dímero **HT**. Esta última banda presentó una mayor intensificación, respecto a las demás, en la proporción 1:250, no se descarta el solapamiento de absorciones del dímero **HT** y trímero **THT2**. Las bandas en 955,6 y 953,4; cm<sup>-1</sup> corresponden al modo vibracional  $\rho$  CH<sub>3</sub> del dímero **HT**, mientras que la absorción en 958,0 cm<sup>-1</sup> se presentó únicamente en la matriz de CH<sub>3</sub>Br:Ar 1:250, y se asignó al trímero **THT2**. En la región de estiramiento  $\nu$  CBr, se pudieron detectar los modos de los isotópólogos  $\nu$  C-<sup>79</sup>Br ( $\nu_3$ , A<sub>1</sub>) y  $\nu$  C-<sup>81</sup>Br ( $\nu_3$ , A<sub>1</sub>) en 602,8 y 601,8 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (en la matriz en proporciones 1:1000). En 599,0 cm<sup>-1</sup> se observó la aparición de una nueva banda asignada al modo  $\nu$  CBr de (CH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> **HT**. Los corrimientos teóricos del complejo **HT** y el trímero **THT2**, en esta región son muy cercanos, por lo cual es probable que se encuentren las bandas superpuestas.

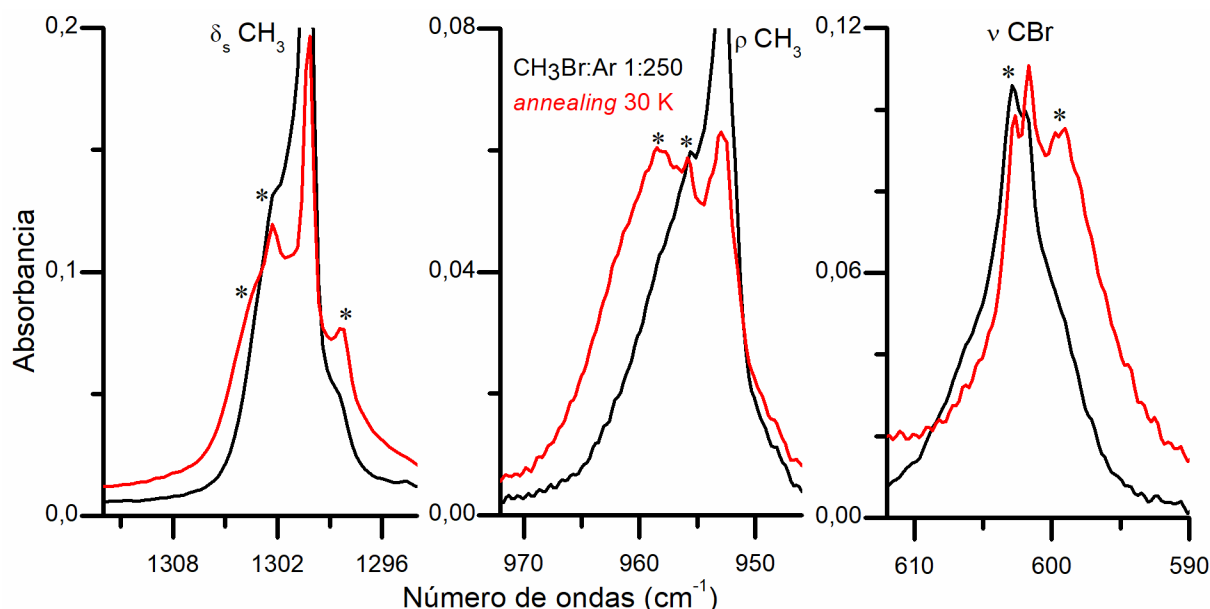


Figura 7.20. Espectros FTIR de CH<sub>3</sub>Br:Ar (1:250) después del depósito (negro) y del *annealing* a 30 K (rojo) en las regiones entre 1312–1294, 972–946 y 612–590 cm<sup>-1</sup>, colectados con resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 64 acumulaciones. Las bandas de los homomericados se indican con asteriscos.

La Figura 7.21 muestra los espectros FITR en las regiones de los modos vibracionales  $\delta$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_5$ , E) y  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> ( $\nu_2$ , A<sub>1</sub>) de matrices CH<sub>3</sub>Br:Ar en proporciones 1:1000, 1:500 y 1:250, antes y después del *annealing*.

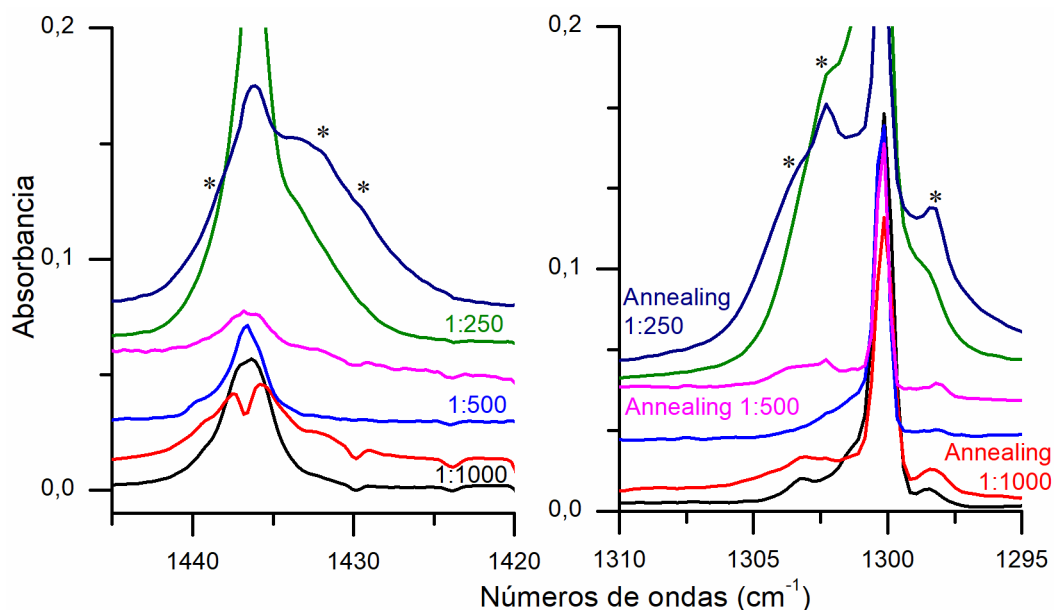


Figura 7.21. Espectros FTIR de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporciones 1:1000, 1:500 y 1:250 antes y después del *annealing* en las regiones entre 1445–1420 y 1310–1295  $\text{cm}^{-1}$ , colectados con resolución de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  y 64 acumulaciones. Se indican con asteriscos las bandas asignadas a los homoagregados.

La Tabla 7.11 presenta la comparación de los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Br}$  experimentales y teóricos. Las evidencias experimentales sugieren la formación del dímero **HT** en las matrices en todas las proporciones investigadas (1:1000, 1:500 y 1:250). En matrices  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  con mayor proporción del halometano (1:250) se encontró evidencia experimental de la formación del trímero ( $\text{CH}_3\text{Br}$ )<sub>3</sub> **THT2**.

Tabla 7.11. Números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales para el  $\text{CH}_3\text{Br}$  aislado en matriz de Ar ( $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporciones 1:500 y 1:250),  $\Delta\nu$  teórico y experimental, números de ondas del  $\text{CH}_3\text{Br}$  puro en estado sólido y asignación tentativa.

$\nu_{\text{experimental}} (\text{cm}^{-1})$		$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})^a$		Asignación tentativa	Referencia
Matriz de Ar	Fase sólida	Experimental	$\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$		
3054,0	3053	–	–	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 (\nu_4, E)$	3054 <sup>d</sup> ; 3063 <sup>e</sup>
2977,5	2964	–	–	$\nu_3 + \nu_5 + \nu_6$	2977 <sup>d</sup> ; 2977 <sup>e</sup>
2974,0 <sup>b</sup>		+9,0	+4,9	$\nu_{\text{as}}$ Dímero HT	2974 (HT) <sup>d</sup>
2965,0	2953	–	–	$\nu_s \text{CH}_3 (\nu_1, A_1)$	2967 <sup>d</sup> ; 2966 <sup>e</sup>
2963,0 <sup>b</sup>		–2,0	–1,2	$\nu_s$ Dímero HT	2964 (HH) <sup>d</sup>
			–3,4	$\nu_s$ Trímero THT2	
2849,1	2830	–	–	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_6$	2850 <sup>e</sup>
2842,0 <sup>b</sup>		–9,1			
2585,6		–	–	$2 \nu_2$	
2381,0 <sup>b</sup>		–	–	$\nu_5 + \nu_6$	
1439,0		+3,0	+4,1/+3,5/+1,0	$\delta \text{CH}_3$ Dímero HT	1441 (HT) <sup>d</sup>
1436,0	1427	–	–	$\delta \text{CH}_3 (\nu_5, E)$	1436 <sup>d</sup> ; 1437 <sup>e</sup>
1435,5 <sup>c</sup>		–0,5	–2,5	$\delta \text{CH}_3$ Dímero HT	1436 <sup>d</sup>
1432,0		–4,0	–1,7	$\delta \text{CH}_3$ Trímero THT2	1432 (HT) <sup>d</sup>
1429,0 <sup>b</sup>		–7,0	–2,3	$\delta \text{CH}_3$ Trímero THT2	
1303,0		+2,0	+2,3	$\delta_s \text{CH}_3$ Dímero HT	

$\nu_{\text{experimental}} (\text{cm}^{-1})$		$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})^a$		Asignación tentativa	Referencia
Matriz de Ar	Fase sólida	Experimental	$\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$		
1302,0		+1,0	+1,0	$\delta_s \text{CH}_3$ Dímero HT	1302 (HT) <sup>d</sup>
1300,2	1295	–	–	$\delta_s \text{CH}_3 (v_2, A_1)$	1300 <sup>d</sup> ; 1300 <sup>e</sup>
1298,0		–2,0	–1,5	$\delta_s \text{CH}_3$ Trímero THT2	1297 (HH) <sup>d</sup>
958,0 <sup>b</sup>		+5,2	+7,1/+6,9/+3,7/+1,9	$\rho \text{CH}_3$ Trímero THT2	
955,6		+2,8	+8,4/+5,5	$\rho \text{CH}_3$ Dímero HT	956 (HT) <sup>d</sup>
953,4		+0,6	+4,0/+3,6	$\rho \text{CH}_3$ Dímero HT	
952,8	957	–	–	$\rho \text{CH}_3 (v_6, E)$	952 <sup>d</sup> ; 952 <sup>e</sup>
602,8	590	–	–	$\nu \text{C}^{-79}\text{Br} (v_3, A_1)$	603 <sup>d</sup>
601,8		–	–	$\nu \text{C}^{-81}\text{Br} (v_3, A_1)$	602 <sup>d</sup>
599,0 <sup>b</sup>		–3,0	–4,9/–5,2	$\nu \text{C}^{-79}\text{Br}$ Dímero HT	600/599 (HT) <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu_{\text{dímero/trímero}} - \nu_{\text{monómero}}$ ; <sup>b</sup> Observadas en proporción 1:250; <sup>c</sup> Observadas en proporciones 1:500; <sup>d</sup> Ref. [15]; <sup>e</sup> Ref. [31].

## 7.4.2 Heteroagregados $\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_m$

### 7.4.2.1 Cálculos teóricos de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n\cdots(\text{H}_2\text{O})_m$

Se comenzó el estudio teórico de complejos entre  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  1:1, por analogía con los heteroagregados  $\text{CH}_3\text{X}:\text{H}_2\text{O}$  1:1 ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ). Se propusieron dos estructuras 1:1, denominadas A y B, de las cuales solo la primera corresponde a un mínimo de energía cuando la optimización se realiza con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$ . La estructura optimizada del complejo cíclico  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A** se presenta en la Figura 7.22. En el complejo **1:1 A**, que no convergió, uno de los átomos de Br del  $\text{CH}_3\text{Br}$  interacciona con un átomo de O del  $\text{H}_2\text{O}$  con una geometría lineal. Esta estructura corresponde a un mínimo de energía para el sistema  $\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O}$ . La Tabla 7.12 presenta la comparación de los números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre el complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A** y sus monómeros.

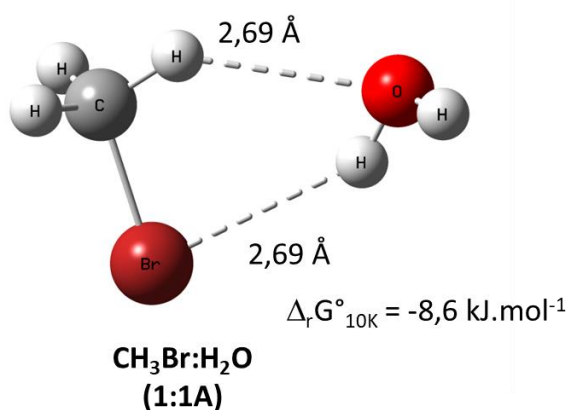


Figura 7.22. Estructura optimizada del complejo 1:1 entre  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$ . Se muestran las distancias en Å y la diferencia de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.12. Números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  1:1, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se indican las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ) y corrimientos teóricos ( $\Delta\nu =$

$\nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ )

$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ <b>1:1 A</b>		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3988,2 (63)	3956,7 (107)	-31,6	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
	3881,2 (5)	3829,8 (71)	-51,4	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3206,4 (1)		3212,2 (2)	5,8	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3211,3 (1)	4,9	
3096,6 (17)		3096,8 (16)	0,2	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1636,7 (77)	1642,5 (51)	5,8	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1482,3 (6)		1489,0 (5)	6,7	$\delta \text{CH}_3$
		1480,6 (5)	-1,7	
1343,5 (17)		1349,4 (14)	5,9	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
971,2 (4)		993,4 (6)	22,2	$\rho \text{CH}_3$
		977,4 (4)	6,2	
632,9 (11)		624,4 (12)	-8,4	$\nu \text{CBr}$
		360,0(176)		
		190,3 (84)		
		123,8 (21)		
		108,1 (51)		
		81,1 (5)		
		77,8 (34)		

Wang y colaboradores estudiaron teóricamente los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 con la aproximación  $\text{MP2/aug-cc-pVDZ}$ , encontrando cuatro mínimos de energía sobre la superficie de energía potencial [32]. Por otro lado, la investigación de heteroagregados  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$ , condujo a la obtención de tres mínimos de energía. A diferencia de las estructuras propuestas por Wang, no se encontró como mínimo de energía para el caso de  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 la estructura en la cual un dímero  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , a través del átomo de H y O de distintas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , interaccionan con el átomo de Br de  $\text{CH}_3\text{Br}$ .

El estudio de heteroagregados  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 (con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$ ) condujo a dos mínimos de energía, presentados en la Figura 7.23. A diferencia de  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$ , la optimización de la estructura 1:2 C no condujo a un mínimo cuando fue calculada con esta aproximación. En esta estructura, el dímero de agua interacciona con la molécula de  $\text{CH}_3\text{Br}$  únicamente a través de una de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . El complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A** resultó ser el de menor energía, seguido de la estructura **1:2 B**, de forma similar a los estudios previos  $\text{CH}_3\text{X}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ). Los espectros IR teóricos se presentan en la Tabla 7.13.

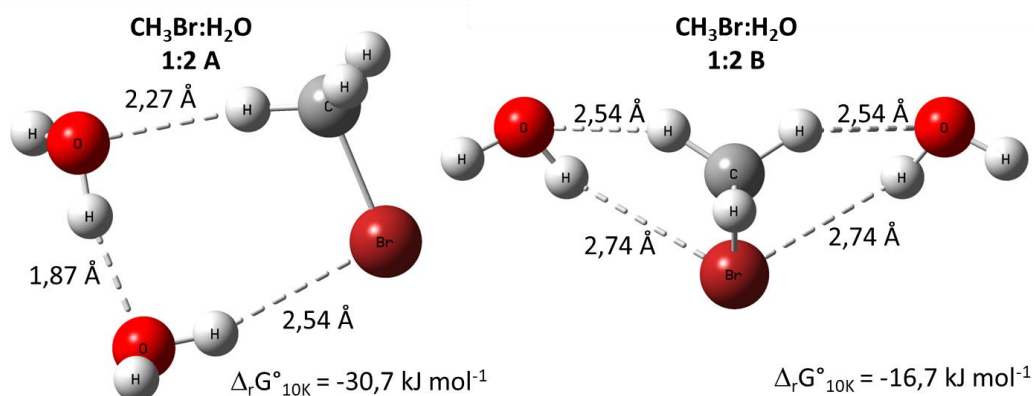


Figura 7.23. Estructura optimizada de los complejos 1:2 entre  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.13. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos del complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  1:2 y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ <b>1:2 A</b>		$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ <b>1:2 B</b>		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3988,2	3949,6 (73)	-38,7	3960,7 (7)	-27,5	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
		3941,5 (124)	-46,8	3959,7 (208)	-28,5	
	3881,2	3774,6 (268)	-106,6	3840,8 (38)	-40,4	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
		3671,9 (375)	-209,4	3839,4 (63)	-41,8	
3206,4		3211,8 (1)	5,4	3213,1 (0)	6,7	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3204,8 (28)	-1,6	3212,4 (10)	6,0	
3096,6		3088,7 (28)	-7,9	3092,7 (13)	-4,0	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$



CH <sub>3</sub> Br	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> Br⋯(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <b>1:2 A</b>		CH <sub>3</sub> Br⋯(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <b>1:2 B</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	1636,7	1663,0(38)	26,2	1641,2 (97)	4,4	$\delta$ H <sub>2</sub> O
		1640,5 (64)	3,8	1640,0 (11)	3,3	
1482,3		1496,2 (5)	13,9	1487,9 (4)	5,6	$\delta$ CH <sub>3</sub>
		1481,0 (5)	-1,3	1482,8 (3)	0,5	
1343,5		1358,5 (18)	15,0	1349,5 (11)	6,0	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
971,2		995,8 (3)	24,6	1001,4 (7)	30,2	$\rho$ CH <sub>3</sub>
		981,9 (3)	10,7	988,7 (4)	17,5	
632,9		614,0 (13)	-18,8	614,3 (14)	-18,5	$\nu$ CBr
		731,4 (125)		339,4 (207)		
		484,2 (91)		302,9 (150)		
		363,1 (104)		174,2 (125)		
		235,2 (64)		168,8 (23)		
		212,6 (115)		120,5 (21)		
		207,1 (20)		119,1 (102)		
		162,9 (58)		94,5 (73)		
		149,3 (9)		92,5 (5)		
		113,1 (12)		85,7 (19)		
		107,4 (12)		77,5 (19)		
		54,1 (1)		65,1 (4)		
		19,9 (3)		13,4 (1)		

No se encontraron reportes en la bibliografía de estudios teóricos sobre heteroagregados CH<sub>3</sub>Br:H<sub>2</sub>O con estequiometría 1:3, 2:1 o 2:2. Por este motivo, se tomaron por analogía las estructuras de los mínimos encontrados para CH<sub>3</sub>I:H<sub>2</sub>O. Para los heteroagregados 1:3, se plantearon cuatro geometrías diferentes (**1:3 A–D**), resultando todas ellas mínimos de energía, como se puede ver en la Figura 7.24. Se encontró que las estructuras cíclicas donde la interacción se produce entre el CH<sub>3</sub>Br y el trímero del H<sub>2</sub>O presentaron menor energía, de la misma manera que para CH<sub>3</sub>X:H<sub>2</sub>O (X = Cl, I). La Tabla 7.14 presenta los números de ondas (cm<sup>-1</sup>) de los heteroagregados con estequiometría 1:3.

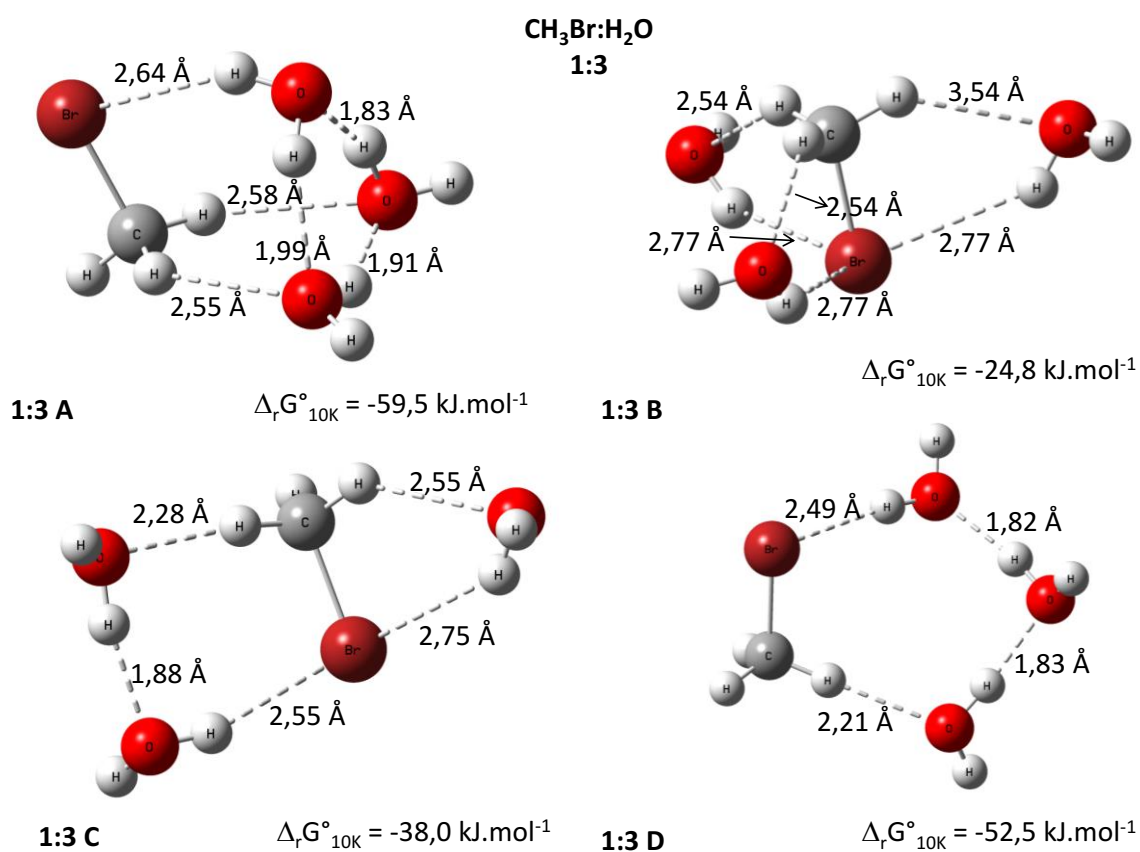


Figura 7.24. Estructuras optimizadas con la aproximación  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ de los complejos 1:3 entre CH<sub>3</sub>Br y H<sub>2</sub>O. Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10K}$ ).

Tabla 7.14. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$  1:3, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>1:3 A</b>		$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>1:3 B</b>		$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>1:3 C</b>		$\text{CH}_3\text{Br}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>1:3 D</b>		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3949,9 (63)	-38,4	3961,5 (35)	-26,7	3960,3 (98)	-27,9	3950,0 (145)	-38,3	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
3948,2 (94)	-40,0	3960,1 (140)	-28,2	3950,2 (72)	-38,1	3949,0 (53)	-39,2	
3852,7 (221)	-135,6	3959,2 (139)	-29,1	3942,0 (137)	-46,3	3944,3 (79)	-44,0	
3722,0 (282)	-159,2	3845,8 (19)	-35,4	3842,4 (43)	-38,9	3753,2 (356)	-128,0	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3663,8 (364)	-217,4	3843,9 (47)	-37,4	3781,9 (262)	-99,3	3657,6 (533)	-223,7	
3551,2 (305)	-330,0	3843,2 (52)	-38,0	3678,9 (356)	-202,3	3604,6 (557)	-276,7	
3214,8 (1)	8,4	3214,7 (8)	8,3	3215,2 (1)	8,8	3211,4 (1)	5,0	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
3214,0 (1)	7,6	3212,2 (9)	5,8	3206,9 (38)	0,5	3196,1 (43)	-10,4	
3098,7 (9)	2,1	3089,5 (6)	-7,2	3087,4 (19)	-9,2	3078,9 (43)	-17,8	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1671,1 (16)	34,4	1640,2 (35)	3,5	1661,5 (38)	24,7	1676,7 (35)	39,9	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1658,5 (140)	21,7	1639,3 (40)	2,5	1641,8 (80)	5,0	1662,1 (26)	25,3	
1647,3 (58)	10,6	1637,4 (83)	0,6	1639,5 (34)	2,8	1638,3 (85)	1,6	
1490,3 (23)	8,0	1488,7 (2)	-1,6	1497,4 (3)	15,1	1497,1 (6)	14,8	$\delta \text{CH}_3$
1482,3 (8)	0	1488,3 (2)	-2,1	1482,4 (4)	0,1	1480,4 (6)	-1,9	
1354,4 (18)	10,9	1353,5 (11)	10,9	1362,1 (16)	18,6	1362,0 (19)	18,6	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
983,3 (4)	12,1	1009,1 (6)	37,9	1012,7 (4)	41,5	999,3 (2)	28,1	$\rho \text{CH}_3$

CH <sub>3</sub> Br···(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <b>1:3 A</b>		CH <sub>3</sub> Br···(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <b>1:3 B</b>		CH <sub>3</sub> Br···(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <b>1:3 C</b>		CH <sub>3</sub> Br···(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <b>1:3 D</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
979,0 (3)	7,8	1007,8 (6)	36,6	992,0 (4)	20,8	984,1 (4)	12,9	ρ CH <sub>3</sub>
913,3 (30)	-57,9	605,5 (14)	-27,4	724,5 (116)		833,2 (98)	-138,0	
679,2 (222)	46,4	332,8 (67)		604,3 (15)	-28,6	695,7 (144)	62,8	ν CBr
619,9 (30)	-12,9	293,1 (216)		484,2 (87)		612,4 (18)	-20,4	

Se encontraron dos mínimos de energía para heteroagregados  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  2:1 (**B** y **D**), entre las cinco estructuras propuestas. En los heteroagregados  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$ , la estructura 2:1 **D** resultó la de menor energía con una diferencia de  $1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respecto a la estructura 2:1 **B**. Los mínimos de energía  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  2:1 **B** y **D** se presentan en la Figura 7.25, y sus números de ondas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en la Tabla 7.15.

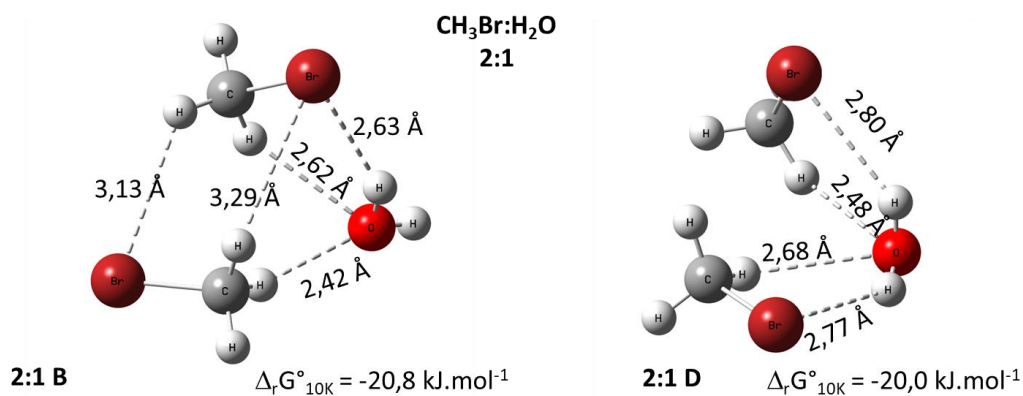


Figura 7.25. Estructura optimizada con la aproximación  $\omega\text{B97X-D}/\text{aug-cc-pVTZ}$  de los complejos 2:1 entre  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10\text{K}}$ ).

Tabla 7.15. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  2:1, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos  $\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{Br})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ <b>2:1 B</b>		$(\text{CH}_3\text{Br})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ <b>2:1 D</b>		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	3988,2	3956,1 (113)	-32,1	3916,6 (133)	-71,67	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
	3881,2	3817,7 (90)	-63,5	3828,3 (34)	-52,88	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3206,4		3215,5 (1)	9,1	3211,1 (1)	4,65	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		3212,2 (4)	5,8	3209,8 (1)	3,37	
		3211,7 (3)	5,3	3208,5 (1)	2,09	
		3204,9 (2)	-1,5	3205,9 (2)	-0,48	
3096,6		3097,8 (9)	1,2	3095,9 (18)	-0,71	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
		3095,1 (8)	-1,6	3092,9 (10)	-3,74	
	1636,7	1637,2 (60)	0,5	1650,9 (61)	14,2	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1482,3		1495,6 (11)	13,3	1493,8 (2)	11,5	$\delta \text{CH}_3$
		1484,9 (20)	13,3	1486,6 (21)	4,3	
		1479,6 (3)	2,6	1480,8 (10)	-1,5	
		1479,2 (20)	-2,7	1476,6 (5)	-5,7	
1343,5		1353,7 (3)	10,3	1347,6 (16)	4,1	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1348,0 (32)	4,5	1345,7 (15)	2,2	
971,2		987,0 (6)	15,8	990,6 (6)	19,4	$\rho \text{CH}_3$
		977,7 (4)	6,5	989,5 (6)	18,3	
		976,7 (3)	5,5	977,0 (4)	5,8	
		975,5 (3)	4,3	975,5 (5)	4,4	
632,9		625,0 (16)	-7,9	628,6 (10)	-4,2	$\nu \text{CBr}$
		619,7 (9)	-13,1	625,6 (11)	-7,3	
		364,7 (118)		383,4 (273)		
		229,6 (88)		331,5 (43)		
		140,3 (8)		185,6 (33)		
		126,8 (17)		143,1 (6)		
		113,3 (26)		119,5 (24)		

CH <sub>3</sub> Br	H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> ⋯H <sub>2</sub> O <b>2:1 B</b>		(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> ⋯H <sub>2</sub> O <b>2:1 D</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
		96,9 (44)		111,1 (0)		
		87,8 (11)		105,2 (6)		
		84,8 (12)		83,5 (8)		
		55,6 (17)		80,2 (3)		
		50,0 (5)		56,2 (3)		
		34,0 (1)		34,2 (0)		
		11,7 (1)		11,5 (0)		

Se plantearon diez estructuras iniciales (**2:2 A–J**) para heteroagregados de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  2:2, resultando solo seis de ellas mínimos de energía, las cuales pueden verse en la Figura 7.26. Posteriormente, se simularon los espectros IR teóricos de los heteroagregados **2:2 A–D, H y J**, presentados en la Tabla 7.16. El mínimo global de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  2:2 correspondió a la estructura **2:2 A**, como se mencionó en la Sección anterior. Por el contrario, para heteroagregados  $\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}$  la estructura de menor energía resultó ser la **2:2 B**. De forma similar, se encontró que  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **2:2 B** se predice como el mínimo global.



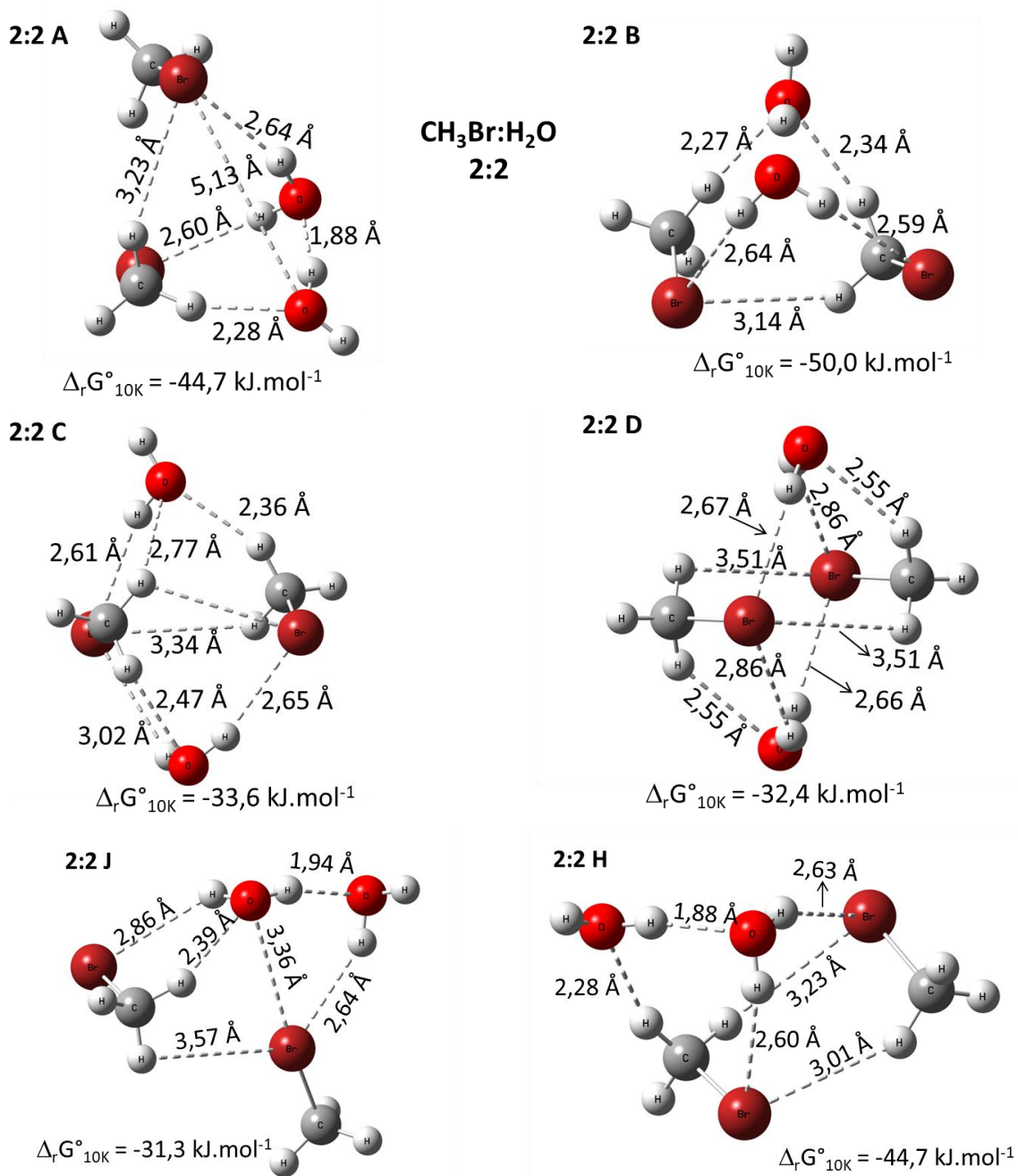


Figura 7.26. Estructuras de los complejos 2:2 entre CH<sub>3</sub>Br y H<sub>2</sub>O optimizadas con la aproximación  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ. Se muestran las distancias en Å y las diferencias de energía libre de Gibbs entre el agregado y los monómeros a 10 K ( $\Delta_r G^\circ_{10K}$ ).

Tabla 7.16. Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) teóricos de los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  2:2, y sus monómeros calculados con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  (entre paréntesis se encuentran las intensidades absolutas en  $\text{Km/mol}$ ). Se incluyen los corrimientos teóricos

$$\Delta v = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$$

$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2A		$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2B		$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2C		$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2D		$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2H		$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ 2:2J		Modo vibracional
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
3951,8 (77)	-35,9	3949,8 (72)	-38,4	3955,6 (121)	-32,6	3926,9 (193)	-61,3	3952,1 (77)	-36,1	3943,8 (132)	-44,4	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$
3867,0 (202)	-120,8	3857,5 (262)	-130,7	3934,4 (89)	-53,8	3922,6 (0)	-65,6	3864,2 (208)	-124,0	3896,4 (189)	-91,8	
3790,6 (134)	-89,5	3783,2 (143)	-98,0	3813,7 (204)	-67,51	3824,5 (63)	-56,8	3789,2 (133)	-92,0	3806,0 (163)	-75,2	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$
3660,6 (432)	-220,8	3599,8 (405)	-281,5	3812,3 (17)	-68,9	3824,0 (91)	-57,3	3660,9 (435)	-220,4	3729,8 (244)	-151,4	
3216,3 (0)	9,7	3210,0 (4)	3,5	3222,1 (1)	15,7	3214,9 (1)	8,5	3215,3 (0)	8,9	3216,7 (2)	10,3	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
3212,6 (1)	7,1	3207,9 (17)	1,5	3218,5 (6)	12,1	3214,6 (1)	8,2	3212,8 (2)	6,3	3213,1 (1)	6,7	
3212,4 (2)	5,9	3207,5 (4)	1,1	3217,4 (7)	11,0	3210,6 (3)	4,1	3212,4 (0)	6,0	3212,1 (1)	5,7	
3206,6 (22)	1,2	3201,6 (10)	-4,8	3212,7 (5)	6,3	3209,2 (2)	2,8	3207,5 (22)	1,1	3210,8 (3)	4,4	
3100,4 (13)	3,8	3091,5 (25)	-5,1	3101,1 (15)	4,5	3095,2 (13)	-1,5	3099,6 (13)	3,0	3103,7 (16)	7,1	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
3089,2 (22)	-5,8	3086,9 (15)	-9,7	3100,1 (8)	3,4	3094,2 (13)	-2,5	3090,0(22)	-6,7	3099,7 (18)	3,1	
1663,1 (33)	26,4	1664,8 (32)	28,0	1647,0 (60)	10,3	1642,0 (3)	5,2	1663,0 (34)	26,3	1664,1 (52)	27,4	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1649,4 (125)	12,4	1650,0 (89)	13,3	1634,4 (57)	-2,3	1640,4 (193)	3,6	1648,5 (124)	11,8	1635,7 (40)	-1,0	
1497,9 (7)	15,8	1498,4 (3)	16,1	1498,5 (18)	16,2	1485,7 (15)	3,4	1497,8 (8)	15,5	1509,9 (11)	27,6	$\delta \text{CH}_3$
1484,2 (9)	2,2	1490,4 (3)	8,1	1487,5 (8)	5,2	1485,2 (3)	2,9	1483,9 (9)	1,6	1493,8 (6)	11,5	
1479,1 (7)	-2,8	1482,5 (6)	0,2	1483,9 (11)	1,6	1477,0 (6)	-5,3	1479,3 (7)	-3,0	1487,1 (7)	4,8	
1477,6 (2)	-4,0	1477,5 (9)	-4,8	1475,2 (7)	-7,1	1474,5 (5)	-7,8	1477,7 (2)	-4,6	1485,9 (7)	3,6	

CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2A		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2B		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2C		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2D		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2H		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O 2:2J		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
1355,2 (18)	14,6	1358,3 (9)	14,8	1358,7 (13)	15,2	1348,7 (21)	5,2	1354,7 (18)	11,2	1358,9 (16)	15,4	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1345,3 (9)	4,0	1352,5 (27)	9,0	1350,6 (17)	7,1	1345,8 (0)	2,4	1345,5 (9)	2,0	1351,0 (20)	7,5	
995,2 (3)	27,2	993,9 (3)	22,7	997,9 (5)	26,7	992,3 (4)	21,1	994,5 (3)	23,3	1006,2 (6)	35,0	$\rho$ CH <sub>3</sub>
985,3 (7)	18,6	992,5 (4)	21,3	994,4 (4)	23,2	991,1 (7)	19,9	985,0 (7)	13,8	986,5 (3)	15,3	
980,5 (6)	13,4	982,6 (5)	11,4	990,9 (6)	19,7	979,7 (3)	8,5	980,4 (5)	9,3	985,5 (5)	14,3	
977,2 (5)	9,5	979,6 (4)	8,4	981,9 (6)	10,7	978,9 (8)	7,7	977,5 (5)	6,3	973,1 (3)	1,9	
624,9 (11)	-6,3	619,7 (11)	-13,2	619,8 (14)	-13,1	619,6 (1)	-13,2	624,7 (11)	-8,2	630,6 (8)	-2,3	$\nu$ CBr
611,8 (11)	-19,6	617,1 (10)	-15,7	611,9 (10)	-21	619,0 (21)	-13,8	611,8 (11)	-21,1	622,0 (11)	-10,9	
735,9 (101)		786,9 (99)		379,7 (120)		360,5 (234)		735,1 (98)		694,0 (154)		
528,2 (52)		551,5 (106)		367,2 (71)		351,6 (4)		530,3 (53)		458,8 (64)		
394,6 (107)		401,8 (101)		333,4 (123)		331,0 (132)		391,5 (105)		345,0 (207)		
332,2 (117)		366,9 (127)		258,6 (62)		319,8 (21)		334,3 (121)		311,4 (112)		
252,5 (46)		261,5 (47)		239,3 (91)		185,9 (33)		248,8 (47)		228,7 (66)		
207,7 (12)		239,9 (7)		156,9 (17)		183,9 (71)		207,4 (12)		219,6 (11)		
169,3 (24)		181,4 (72)		127,3 (40)		117,7 (3)		169,3 (29)		206,2 (74)		
152,6 (38)		152,5 (12)		120,0 (2)		108,4 (4)		155,5 (39)		169,4 (22)		
114,84 (13)		133,3 (3)		112,1 (25)		101,6 (0)		114,9 (16)		128,3 (1)		
105,4 (27)		122,8 (3)		110,8 (34)		98,4 (5)		107,4 (17)		121,6 (10)		
101,1 (9)		110,0 (2)		101,9 (30)		93,8 (26)		98,9 (9)		97,5 (1)		

CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2A</b>		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2B</b>		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2C</b>		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2D</b>		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2H</b>		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>2:2J</b>		Modo vibracional
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
90,4 (1)		103,8 (13)		90,2 (3)		75,0 (2)		87,1 (0)		76,7 (1)		
64,2 (2)		97,0 (2)		82,7 (15)		68,8 (2)		63,8 (2)		66,4 (1)		
48,4 (1)		65,2 (2)		70,1 (6)		62,4 (1)		50,3 (1)		60,0 (2)		
45,8 (1)		50,3 (1)		55,3 (4)		47,3 (2)		45,7 (1)		54,2 (2)		
33,3 (2)		41,8 (1)		35,6 (1)		41,9 (2)		33,4 (1)		34,3 (4)		
27,6 (0)		22,1 (1)		27,2 (1)		23,6 (0)		27,8 (0)		26,0 (3)		
18,8 (1)		15,0 (0)		24,4 (1)		12,0 (7)		19,2 (19)		24,4 (>1)		

#### 7.4.2.2 Estudio experimental de heteroagregados $(\text{CH}_3\text{Br})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$

Se estudió la interacción entre las especies  $\text{CH}_3\text{Br}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  mediante su aislamiento en matrices de Ar. Para ello, se prepararon matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  con diferentes proporciones: 2:1:2000, 2:1:1000, 1:1:2000, 1:10:2000 y 1:25:1500. Estas experiencias se llevaron a cabo en CEQUINOR y en el ISM. En primer lugar se compararon los espectros IR con el de los monómeros en condiciones muy similares, en este punto cabe recordar que en la matriz  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  1:1000 se propuso la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  como impureza. En todos los casos, se observaron las bandas características de los monómeros  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sus homoagregados, como se discutió en la Sección anterior. Además, se detectó la aparición de nuevas bandas en la región de los modos fundamentales de los monómeros, lo cual sugiere la formación de complejos o heteroagregados entre ambas especies. Estas bandas, incrementaron su intensidad de absorción IR luego de realizar la técnica de *annealing* y con la proporción de  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Regiones de absorción del $\text{CH}_3\text{Br}$

En  $3055,1 \text{ cm}^{-1}$  se detectó la absorción del modo vibracional  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  correspondiente al monómero  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Adicionalmente, se observaron absorciones con baja intensidad en  $3063,7/3056,9$  y  $3058,9 \text{ cm}^{-1}$  en las matrices con mayor proporción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  1:10:2000 y 1:25:1500). Estas señales se asignaron a los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A** y **1:1 A**, respectivamente. Debido al ensanchamiento de esta señal podría estar compuesta por otras absorciones superpuestas.

El modo  $\nu_s \text{CH}_3$ , ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ) del  $\text{CH}_3\text{Br}$  se detectó en  $2966,9 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que se observó una banda adicional en  $2963,6 \text{ cm}^{-1}$ . La banda del monómero en matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  se encontró a menores números de ondas ( $2965,0 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual sugiere que se podrían encontrar otras absorciones solapadas. Las simulaciones teóricas predicen una nueva banda en esta región para el complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A** con un corrimiento  $\Delta\nu_{\text{teórico}} = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Como se puede ver en la Figura 7.27 (panel izquierdo), la absorción en  $2963,6 \text{ cm}^{-1}$  incrementa su intensidad tanto con el *annealing* como con el aumento de la proporción de  $\text{H}_2\text{O}$ . La banda de absorción del modo  $\delta \text{CH}_3$  del  $\text{CH}_3\text{Br}$  en matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  ( $1435,8 \text{ cm}^{-1}$ ) presentó un ancho de banda de  $13,7 \text{ cm}^{-1}$ , como puede verse en la Figura 7.27 (panel derecho). Luego del *annealing*, se resolvieron las bandas centradas en  $1442,8$ ;  $1439,4$ ;  $1437,3$  y  $1434,5 \text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1442,8 \text{ cm}^{-1}$ , de baja intensidad, se asignó al heteroagregado  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**, y las bandas en  $1439,4$  y  $1434,5 \text{ cm}^{-1}$ , de mayor intensidad, al complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**. Adicionalmente, se observó la banda del dímero  $(\text{CH}_3\text{Br})_2$  **HT** en  $1437,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 1,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Tanto la banda del monómero

como la del dímero disminuyeron su intensidad de absorción tras el *annealing*, mientras que las demás incrementaron.

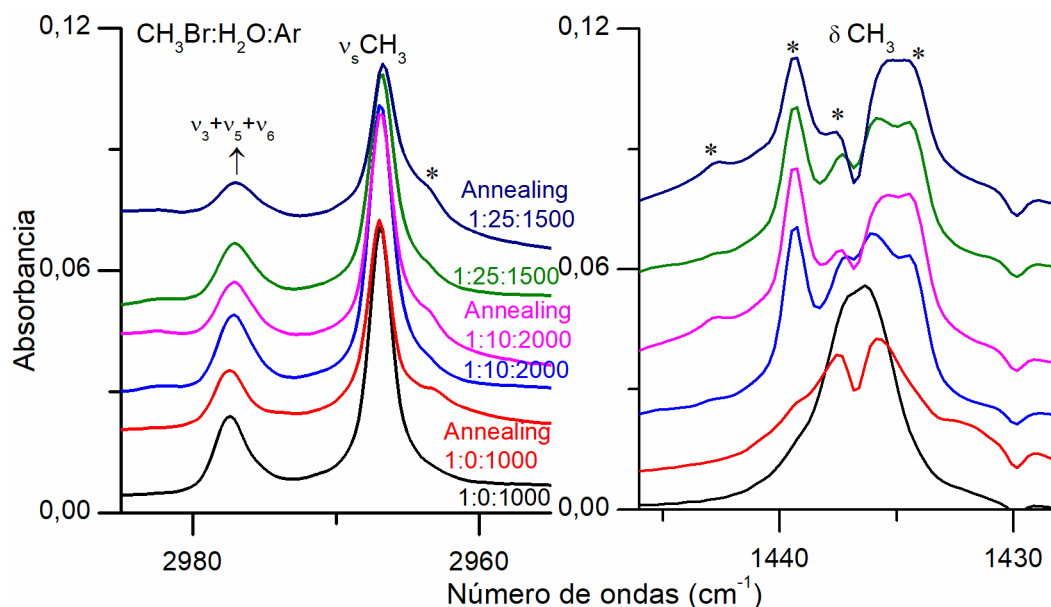


Figura 7.27. Espectros FTIR de matrices formadas a partir del codepósito de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  (1:1000) y  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  (10:1000 y 50:1000) antes y después del *annealing*. Se muestra la región entre 2985–2955 y 1446–1428  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con  $R = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Se indican con asteriscos las bandas asignadas a los agregados moleculares.

Todas las matrices conteniendo  $\text{CH}_3\text{Br}$  presentaron la banda más intensa en 1300,2  $\text{cm}^{-1}$ , en la región de la deformación simétrica  $\delta_s \text{CH}_3$ , asignada al monómero  $\text{CH}_3\text{Br}$ . En matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  (1:250 y 1:500), se observaron las bandas en 1303,1; 1302,2  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al dímero **HT**, y en 1298,2  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al trímero THT-2. Después del *annealing*, estas bandas se intensificaron. En los espectros de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ , se detectaron las señales en 1310,7; 1308,9; 1307,6; 1305,4; 1303,3 y 1298,0  $\text{cm}^{-1}$ . Se deben tener en cuenta diferentes aspectos para la asignación de estas bandas. Por un lado, en las matrices en proporciones  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  1:250 y 1:500 no se observó presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en las matrices, o bandas correspondientes a los heteroagregados en ninguna de las regiones de absorción. El análisis del comportamiento de las bandas en 1303,1 y 1302,2  $\text{cm}^{-1}$  presentaron una relación de intensidades totalmente diferente, respecto al monómero y al resto de las bandas presentes en la matrices  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$ . En la Figura 7.28 (panel izquierdo) se presentan las nuevas bandas en la región del modo  $\delta_s \text{CH}_3$ , marcadas con un asterisco, asignadas a heteroagregados  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ . Es posible que debido a su intensidad se encuentren solapadas con las señales del dímero **HT**.

La banda en 1310,7 y 1303,3  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A** y **1:1 A**, en acuerdo con las predicciones teóricas. Adicionalmente se observaron bandas en 1308,9; 1307,6 y 1305,4  $\text{cm}^{-1}$  en las matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  1:10:2000 y 1:25:1500. No se descarta la posible formación de un heteroagregado con diferente estequiometría, como por ejemplo la estructura **1:3 A** ( $\Delta G_{10\text{K}} = -59,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) con un corrimiento teórico ( $\Delta\nu$ ) de 10,9  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, no se observaron bandas adicionales en otras regiones del espectro IR que pudieran corresponder a dicha estructura. Por lo tanto, las bandas observadas podrían atribuirse a sitios de matrices diferentes de **1:2 A** y **1:1 A**.

En el panel central de la Figura 7.28, se presenta la región del modo  $\rho$   $\text{CH}_3$  del bromuro de metilo. La banda de absorción en 968,0  $\text{cm}^{-1}$  no se observó en las matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporción 1:250 y 1:500, por lo cual se descartó que se deban a homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Br}$ , aunque se observó en la matriz  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  1:1000. Esta banda de absorción se observó en todas las experiencias de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ , y se asignó al complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**. De forma similar se asignó la absorción en 955,6 a este heteroagregado, aunque podría encontrarse en una posición muy cercana al dímero **HT**. La señal en 959,7  $\text{cm}^{-1}$ , de menor intensidad, se atribuyó a  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**. Finalmente, en 953,4  $\text{cm}^{-1}$  se encontró la banda del dímero **HT**.

El modo  $\nu$  CBr se presenta en el panel derecho de la Figura 7.28. La calidad de los espectros permitió detectar los modos  $\nu$   $\text{C}^{79}\text{Br}$  y  $\nu$   $\text{C}^{81}\text{Br}$  de los isotopólogos de  $\text{CH}_3\text{Br}$  con una separación de 1,0  $\text{cm}^{-1}$ . Todas las experiencias de matrices realizadas a partir del depósito o codepósito de la mezcla  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  presentaron también bandas de absorción en 595,3 y 594,2  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales incrementaron su intensidad tanto con la proporción de  $\text{H}_2\text{O}$  empleada como luego de realizar el annealing. Estas absorciones se asignaron al heteroagregado  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**. Adicionalmente, se observó una señal con muy baja intensidad en 588,0  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al complejo  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**.

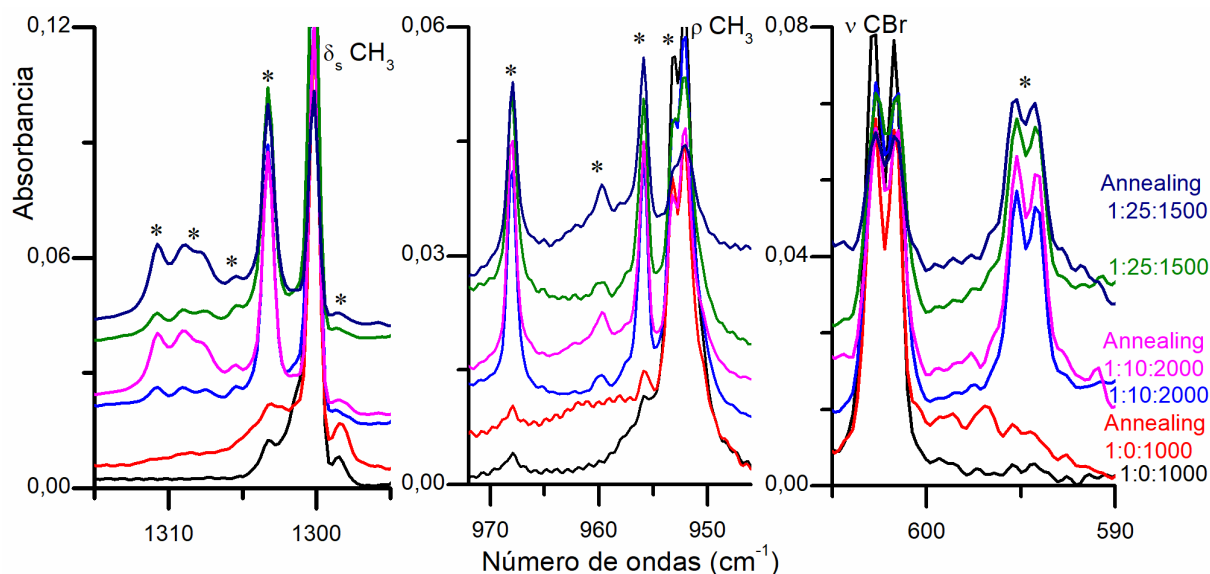


Figura 7.28. Espectros FTIR de matrices formadas a partir del codepósito de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  (1:1000) y  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  (10:1000 y 50:1000) antes y después del *annealing*. Se muestra la región entre 1315–1295, 972–946 y 605–590  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros colectados con  $R = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  y 100 acumulaciones. Se indican con asteriscos las bandas asignadas a los agregados moleculares.

### Regiones de absorción del $\text{H}_2\text{O}$

Se observaron las bandas correspondientes a los modos vibracionales  $\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$  (Q) en  $3733,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$  (Q) en  $3638,0 \text{ cm}^{-1}$ , y  $\delta \text{H}_2\text{O}$  (Q) en  $1590,6 \text{ cm}^{-1}$ , en buen acuerdo con la literatura, como se discutió anteriormente. Adicionalmente, se detectaron las bandas de absorción correspondientes modos vibrorrotacionales y los homoagregados de  $\text{H}_2\text{O}$ . La asignación de las bandas de los heteroagregados de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  se realizó en función del comportamiento de estas bandas y su relación de intensidades con respecto al monómero, ya que su posición puede encontrarse cercana a la de dímeros o trímeros de  $\text{H}_2\text{O}$ . En  $3699,2 \text{ cm}^{-1}$  se asignó el modo vibracional  $\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$  del heteroagregado  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A**, y en  $3694,6/3688,1 \text{ cm}^{-1}$  el correspondiente a  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**, como se puede ver en el panel izquierdo de la Figura 7.29 (bandas marcadas con asteriscos).

En la región del modo  $\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$  se encontraron las señales en  $3606,2$  y  $3549,0/3521,8 \text{ cm}^{-1}$  asignadas a los complejos  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A** y **1:2 A**, respectivamente (Figura 7.29, panel central). Finalmente, en la región de la deformación  $\delta \text{H}_2\text{O}$  se asignaron las bandas en  $1608,3$  y  $1598,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:2 A**, mientras que la señal en  $1599,7 \text{ cm}^{-1}$  se asignó a  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$  **1:1 A** (Figura 7.29, panel derecho).



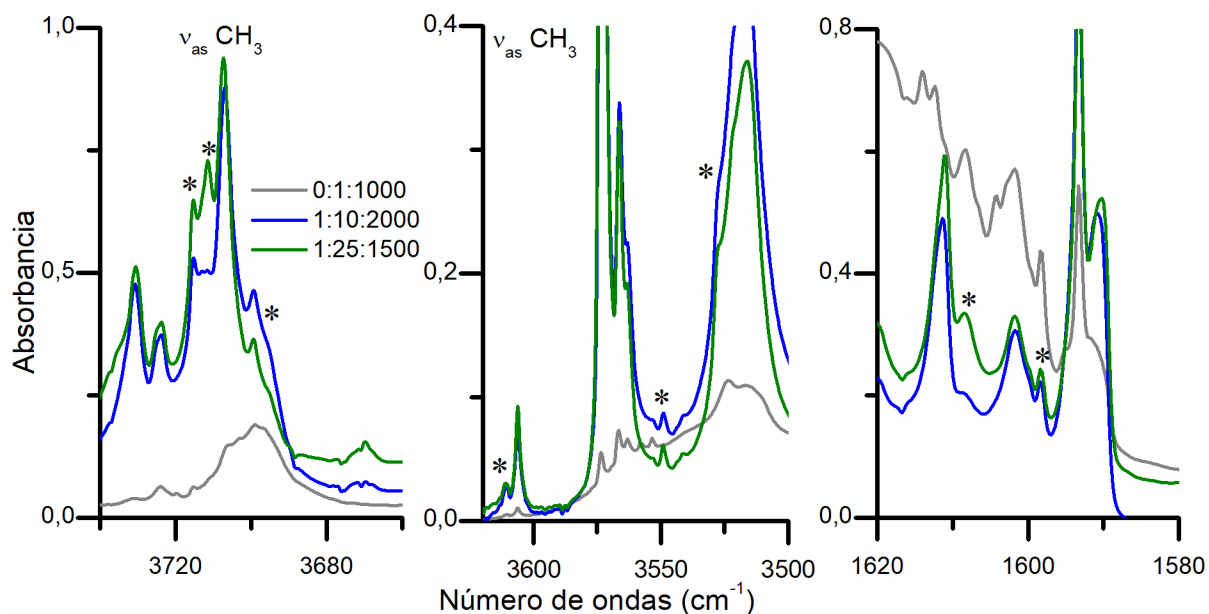


Figura 7.29. Espectros FTIR de matrices formadas a partir del codepósito de  $CH_3Br:H_2O:Ar$  (0:1:1000, 1:10:2000 y 1:25:1500). Se muestra la región entre 3740–3660, 3620–3500 y 1620–1580  $cm^{-1}$ . Espectros colectados con  $R = 0,5 cm^{-1}$  y 200 acumulaciones. Se indican con asteriscos las bandas asignadas a los agregados moleculares.

En la Tabla 7.17 se presentan las asignaciones propuestas para las bandas de absorción en las matrices de  $CH_3Br:H_2O:Ar$ , y su comparación con las calculadas empleando la aproximación  $\omega B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP$ .

Tabla 7.17. Comparación de números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de monómero y agregados en matrices de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  y calculados empleando la aproximación  $\omega_{\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}}$ . Se incluyen los corrimientos  $\Delta\nu = \nu_{\text{agregado}} - \nu_{\text{monómero}}$ .

Matriz de Ar		$\omega_{\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}}$	Asignación tentativa		Referencia
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Especie	Modo vibracional	
3777,9					3777 <sup>a</sup>
3755,9			$\text{H}_2\text{O}$ vibrorrotación		3756 <sup>a</sup>
3751,5					3752 <sup>a</sup>
3737,5			$(\text{H}_2\text{O})_2$		3738 <sup>a</sup>
3733,0			$\text{H}_2\text{O}$ (Q)		3733 <sup>a</sup>
3723,9			$\text{H}_2\text{O}$ vibrorrotación		3724 <sup>a</sup>
3715,3			$(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{as}} \text{H}_2\text{O}$	3716 <sup>a</sup>
3713,2			$(\text{H}_2\text{O})_2$		3715 <sup>a</sup>
3711,3			$\text{H}_2\text{O}$ vibrorrotación		371 <sup>a</sup>
3706,9			$(\text{H}_2\text{O})_2$		3708 <sup>a</sup>
3699,2	-36,3	-31,6	$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ <b>1:1A</b>		
3694,6	-41,8	-38,7	$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ <b>1:2A</b>		
3688,1	-50,1	-46,8	$\text{CH}_3\text{Br}:\text{H}_2\text{O}$ <b>1:2A</b>		
3642,2			$(\text{H}_2\text{O})_2$		3642 <sup>a</sup>
3639,8			$(\text{H}_2\text{O})_2$	$\nu_{\text{s}} \text{H}_2\text{O}$	3640 <sup>a</sup>
3638,0			$\text{H}_2\text{O}$ (Q)		3638 <sup>a</sup>
3633,1			$\text{H}_2\text{O}$ vibrorrotación		3633 <sup>a</sup>

Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP	Asignación tentativa		Referencia
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional	
3610,9			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		3612 <sup>a</sup>
3606,2	-31,6	-51,4	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
3573,3			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		3574 <sup>a</sup>
3566,3			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		3567 <sup>a</sup>
3563,4			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		3564 <sup>a</sup>
3549,0	-89,0	-106,6	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
3527,9			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		3528 <sup>a</sup>
3521,8	-116,2	-210,3	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
3517,0			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		3516 <sup>a</sup>
3374,2			(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>		3373 <sup>a</sup>
3325,7			(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>		3325 <sup>a</sup>
3063,7	8,6	5,8	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
3058,9	4,1	5,4	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
3056,9	2,0	4,9	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	
3055,1			CH <sub>3</sub> Br		3054 <sup>b</sup>
2977,1			CH <sub>3</sub> Br	$\nu_3 + \nu_5 + \nu_6$	2977 <sup>b</sup>
2966,9			CH <sub>3</sub> Br		2967 <sup>b</sup>
2963,6	-3,3	0,2	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	$\nu_s \text{CH}_3$	
		-7,9	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>		

Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP	Asignación tentativa		Referencia
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional	
2867,8	17,6				
2850,2			CH <sub>3</sub> Br	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_6$	
2592,2	6,6		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>	2 ( $\delta_s$ CH <sub>3</sub> )	
2585,6			CH <sub>3</sub> Br		
1624,7			H <sub>2</sub> O vibrorrotación		1624 <sup>a,c</sup>
1619,7			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		1620 <sup>a,c</sup>
1611,2			H <sub>2</sub> O vibrorrotación		1611 <sup>a,c</sup>
1608,3	17,6	26,0	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>	$\delta$ H <sub>2</sub> O	
1601,8			(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		1602 <sup>b</sup>
1599,7	9,1	5,8	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
1598,3	7,7	3,8	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
1593,3			(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		1593 <sup>b</sup>
1590,6			H <sub>2</sub> O (Q)		1590 <sup>b</sup>
1442,8	6,8	13,9	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>	$\delta$ CH <sub>3</sub>	
1439,4	3,4	6,7	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
1437,3	1,5	4,1/3,5	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> <b>HT</b>		
1435,8			CH <sub>3</sub> Br		1436 <sup>b</sup>
1434,5	-1,3	-1,7	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
1432,0	-3,8	-2,5 / -1,9	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>		

Matriz de Ar		$\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP	Asignación tentativa		Referencia
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Especie	Modo vibracional	
1310,7 <sup>d</sup>	10,5	15,0	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
1308,9 <sup>d</sup>	8,8		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
1307,6 <sup>d</sup>	7,4		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>		
1305,4 <sup>d</sup>	5,3		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	
1303,3	2,0	5,9	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>		
1300,2			CH <sub>3</sub> Br		1300 <sup>b</sup>
1298,0	-2,0	-1,5	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> <b>HT</b>		
968,0	16,0	22,1	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>		
959,7	7,6	10,7/24,0	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2 A</b>		
955,6	3,5	6,2	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1 A</b>	$\rho$ CH <sub>3</sub>	956 <sup>b</sup>
953,4	1,3	8,4/5,5/4,0/3,6	(CH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> <b>HT</b>		
952,1			CH <sub>3</sub> Br		952 <sup>b</sup>
602,7			CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	$\nu$ C <sup>79</sup> Br	603 <sup>b</sup>
601,7			CH <sub>3</sub> <sup>81</sup> Br	$\nu$ C <sup>81</sup> Br	602 <sup>b</sup>
595,3	-7,4	-8,4	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>	$\nu$ C <sup>79</sup> Br	
594,2	-7,5		CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:1A</b>	$\nu$ C <sup>81</sup> Br	
588,0	-14,7	-18,8	CH <sub>3</sub> Br:H <sub>2</sub> O <b>1:2A</b>	$\nu$ CBr	

a. Ref. [24]. b. Ref. [15]. c. Ref. [26].d. Se observan en matrices 1:10:2000 y 1:25:1500.

## 7.5 Aislamiento de CH<sub>3</sub>I sobre ASW, Ic y Ih

---

En colaboración con el Dr. Stéphane Coussan y la Dra. Sophie Sobanska de las Universidades de Bordeaux y Marseille, Francia, se estudió la interacción de CH<sub>3</sub>I a nivel molecular con diferentes estructuras de hielo, mediante la técnica de matrices criogénicas. Parte las experiencias fueron realizadas por el Dr Stéphane Coussan y otras se realizaron durante una estadía en el año 2023. Estos estudios dieron origen a una publicación científica en la revista *ACS Earth and Space Chemistry* [11].

En la naturaleza el hielo puede existir con diferentes estructuras, entre ellas la estructura cúbica (*ice cubic*, Ic) y hexagonal (*ice hexagonal*, Ih). En condiciones de vacío (presiones menor a  $10^{-6}$  mbar), el depósito de H<sub>2</sub>O en fase gaseosa a temperaturas inferiores a 110 K sobre una superficie sólida generan hielo con estructura amorfa (*amorphous solid water*, ASW). El ASW es un sistema sólido con gran relevancia en el campo de la fisicoquímica debido a su presencia en el medio interestelar y en el sistema solar, además de proponerse su presencia en la atmósfera superior [33–35]. Las estructuras cristalinas, Ih y Ic, poseen relevancia en la química atmosférica a causa de su presencia en la atmósfera terrestre [36].

El hielo ASW posee cuatro sitios de interacción característicos a nivel molecular, que pueden ser detectados en su espectro IR. Estos sitios, se denominan *dangling modes* en inglés: dH (3720 y 3698 cm<sup>-1</sup>), dO (3549 cm<sup>-1</sup>) y s4 (3503 cm<sup>-1</sup>), representados en la Figura 7.30. La reorganización de la estructura amorfa para dar lugar a las estructuras cristalinas (Ic y Ih), implica una reestructuración para maximizar el carácter donador de protones de las moléculas de H<sub>2</sub>O que se encuentran en la superficie de hielo. En consecuencia los sitios dH desaparecen de la superficie.

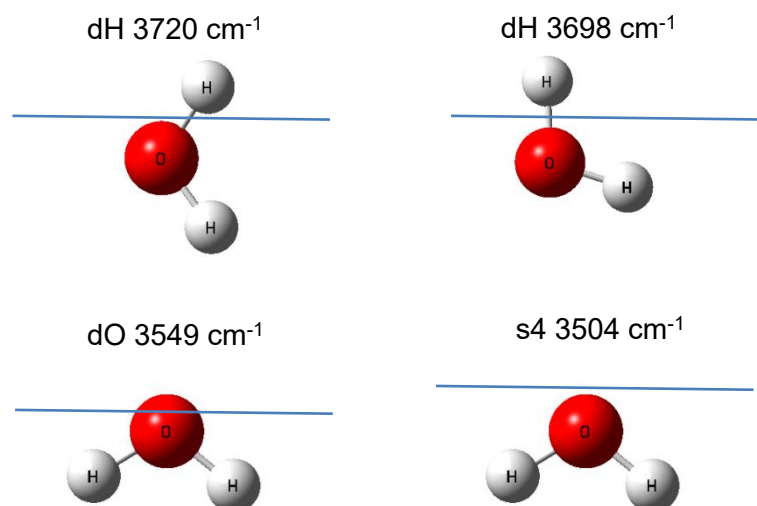


Figura 7.30. Representación esquemática de los sitios dH, dO y s4, característicos de las diferentes estructuras de hielo.

El equipo de matrices empleado se describió en el **Capítulo 2**. Entre sus características más destacadas se encuentra el portamuestras, ya que se trata de una superficie metálica (aleación de oro-cobre), por lo cual se pueden depositar sistemáticamente muestras de  $\text{H}_2\text{O}$  sin dañar la superficie. Las diferentes estructuras de hielo se formaron a partir de mezclas de  $\text{H}_2\text{O}:\text{He}$  en proporciones 1:25. Estas mezclas se depositaron mediante la técnica de depósito por pulsos, sobre la superficie de oro-cobre del portamuestras enfriada a 50 K. El depósito se realiza a esta temperatura con el objetivo de evitar que queden atrapadas moléculas de  $\text{N}_2$  [34]. Posteriormente, se enfrió la matriz a temperaturas cercanas a los 4 K, y se obtuvo de esta manera hielo con estructura ASW, observándose en todos los casos la presencia de los sitios dH, dO y s4. Para la obtención de hielo con estructura cúbica (Ic) y hexagonal (Ih) se realizó la técnica de *annealing* a partir de ASW hasta temperaturas de 140 y 170 K, respectivamente.

Sobre la superficie hielo se depositó la mezcla  $\text{CH}_3\text{I}:\text{Ar}$  en proporción 1:1000 mediante la técnica de depósito por pulsos a 20 K. Se colectó el espectro IR después de enfriar la matriz a 4 K. El espectro obtenido, no presentó diferencias en la posición de las bandas del  $\text{CH}_3\text{I}$  en comparación a los obtenidos previamente en matrices criogénicas de Ar por el Dr. Stéphane Coussan, y a los reportados en la literatura [10,17]. El  $\text{CH}_3\text{I}$  depositado sobre las diferentes estructuras de hielos, presentó sus bandas de absorción en 3044, 2966, 1431 y 1242  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a los modos  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  ( $\nu_4$ , E),  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$  ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ),  $\delta \text{CH}_3$  ( $\nu_5$ , E) y  $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$  ( $\nu_2$ ,  $A_1$ ), respectivamente. En las regiones de absorción de los sitios característicos de ASW, Ih y Ic se observaron nuevas bandas con corrimientos hacia mayores números de ondas, en 3682 y 3607  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a las interacciones entre las moléculas entre

CH<sub>3</sub>I y H<sub>2</sub>O en los sitios dH, dO y s4 de ASW, o sitios dO y s4 de las estructuras cristalinas, como se puede ver en la Tabla 7.18.

Tabla 7.18. Números de ondas del modo  $\nu$  H<sub>2</sub>O (cm<sup>-1</sup>) de los sitios de adsorción de CH<sub>3</sub>I, sobre estructuras de hielo ASW, Ic y Ih.

Sitio	ASW <sup>a</sup>	Ic	Ih	Hielo + CH <sub>3</sub> I
dH	3720			3682 <sup>b</sup>
dH	3698			3682 <sup>b</sup>
dO	3549	n.o.	n.o.	3607 <sup>b,c</sup>
s4	3503	n.o.	n.o.	3607 <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Ref [35]. n.o.: no observadas. <sup>b</sup> sobre ASW. <sup>c</sup> sobre Ic y Ih.

La fotólisis del CH<sub>3</sub>I en fase gaseosa [37] y adsorbido sobre hielo [38] ha sido estudiada previamente. En la región UV entre 210–350 nm el CH<sub>3</sub>I puede experimentar cinco transiciones electrónicas diferentes desde el estado fundamental (<sup>3</sup>Q<sub>2</sub>(1E), <sup>3</sup>Q<sub>0-</sub>(1A<sub>2</sub>), <sup>3</sup>Q<sub>0+</sub>(2A<sub>1</sub>), <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> y <sup>3</sup>Q<sub>1</sub>). Estas transiciones electrónicas promueven un electrón de un orbital enlazante a un orbital antienlazante ( $\sigma^* \leftarrow n$ ), lo que eventualmente puede conducir a la ruptura del enlace C–I, y como consecuencia a la formación de diferentes fotoproductos, entre los cuales se encuentra el I<sub>2</sub> [39].

El análisis de estudios de fotoquímica en matrices de CH<sub>3</sub>I:Ar y CH<sub>3</sub>I:H<sub>2</sub>O:Ar con exceso de H<sub>2</sub>O, realizados previamente por el grupo de investigación, mostraron evidencia de fotofragmentación de CH<sub>3</sub>I. Estas matrices fueron expuestas a luz UV-visible  $\lambda > 290$  nm mediante la utilización de un filtro, con el objetivo de simular la radiación solar durante 60 minutos. Luego, se irradiaron 60 minutos adicionales en el amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm). Se observó una reducción de la fragmentación del CH<sub>3</sub>I en los espectros IR de las matrices conteniendo un exceso de H<sub>2</sub>O. Se propuso que la presencia de H<sub>2</sub>O genera una vía alternativa para la relajación electrónica y favorece la transferencia del exceso de energía a la matriz, actuando como sumideros del exceso de energía, evitando o reduciendo la fragmentación del CH<sub>3</sub>I.

De forma similar, se sometió al CH<sub>3</sub>I sobre las diferentes estructuras de hielo a la radiación con luz UV-visible empleando luz de amplio espectro ( $200 \leq \lambda \leq 800$  nm), y también con  $\lambda > 290$  nm, durante diferentes períodos de tiempo. Estos estudios mostraron una disminución de las bandas de absorción del monómero CH<sub>3</sub>I y de los sitios de interacción con hielo, dO y s4, lo que indica la fotofragmentación y desorción, respectivamente. Por el contrario no se observaron cambios en los sitios dH, independientemente de la estructura del hielo, como se puede ver en la Figura 7.31. El razonamiento anterior se puede trasladar a los casos de CH<sub>3</sub>I sobre hielo amorfo, donde predomina la interacción entre CH<sub>3</sub>I y H<sub>2</sub>O por puentes de H (sitios



dH), que puede conducir a una vía alternativa de relajación electrónica, a diferencia de las interacciones  $I \cdots O$  entre  $CH_3I$  y  $H_2O$  en la superficie de hielo con estructura cristalina (sitios dO y s4).

Se concluyó que el hielo no cataliza la fotodegradación de  $CH_3I$ , ya que se observó un comportamiento similar de este fenómeno empleando la técnica de matrices criogénicas de Ar, como se mencionó anteriormente, y en estudios reportados en fase gaseosa [40]. Además, la evidencia demostró que la fotodegradación del  $CH_3I$  depende de la naturaleza de la interacción con las moléculas de agua:  $CH_3I \cdots OH_2$  o  $CH_3I \cdots HOH$ .

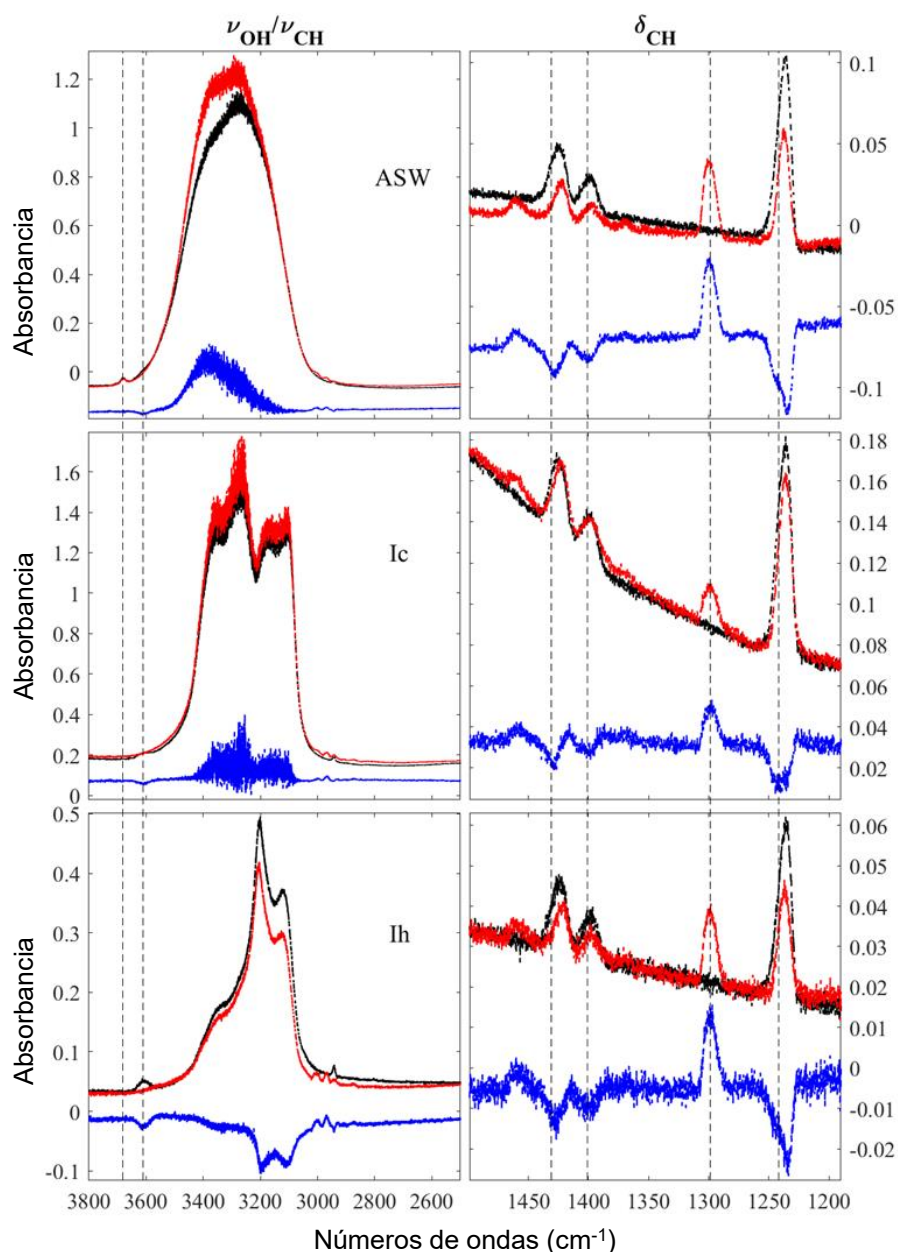


Figura 7.31. Espectros FTIR de  $\text{CH}_3\text{I}$  adsorbido sobre hielo con estructura ASW, Ic y Ih (arriba hacia abajo). Espectros negros: después del depósito a 20 K. Espectros rojos: panel superior: 60 minutos de irradiación utilizando un filtro de  $\lambda > 290$  nm, seguido de 70 minutos sin filtro. Panel medio: después de 210 minutos de irradiación utilizando un filtro de  $\lambda > 290$  nm, seguido de 30 minutos sin filtro. Panel inferior: 150 minutos de irradiación utilizando un filtro de  $\lambda > 290$  nm, seguido de 70 minutos sin filtro.

## 7.6 Conclusiones

---

Se estudió la interacción molecular de los haloformos  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{Br}$  mediante espectroscopia FTIR en matrices criogénicas de Ar. Se detectó la formación del dímero de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en matrices de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Ar}$  en proporciones 1:1000. Por otro lado, se lograron identificar un dímero y un trímero de  $\text{CH}_3\text{Br}$  en matrices criogénicas de  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$ . Como estrategia experimental, en este último caso se realizaron estudios de matrices  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en diferentes proporciones: 1:250, 1:500 y 1:1000. Los estudios experimentales mostraron un incremento de las absorciones asignadas a los homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Br}$  con el incremento de la proporción de halometano. En todos los casos se observó que las bandas de absorción de los homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{Br}$  incrementaron como consecuencia del *annealing*.

El estudio computacional con la aproximación  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$  para todos los átomos excepto Br y con  $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ-PP}$  para los átomos de Br, nos permitió simular las posibles estructuras de los homoagregados de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{Br}$ . La evidencia experimental sugiere la formación del dímero más estable, la estructura HT, en buen acuerdo con la literatura. Además, se propone la formación del trímero THT2 en la matriz  $\text{CH}_3\text{Br}:\text{Ar}$  en proporción 1:250. Debido a la pérdida de degeneración de los halometanos  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), se produce un desdoblamiento de los modos degenerados. Adicionalmente, las bandas de los diferentes homoagregados se predicen con corrimientos pequeños, por este motivo es posible que se encuentren solapadas. Por este motivo, fue muy importante el estudio en diferentes proporciones, y su comportamiento con el *annealing*.

Las matrices de  $\text{CH}_3\text{X}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) presentaron evidencia de la formación de complejos  $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:1 y 1:2. Las simulaciones teóricas de las estructuras 1:1 A y 1:2 A resultaron las de menor energía, y reprodujeron satisfactoriamente los resultados experimentales.

Finalmente, se pudieron estudiar las diferentes estructuras de hielo en matrices criogénicas, observando sus espectros FTIR característicos. El  $\text{CH}_3\text{I}$  depositado sobre estas superficies interactuó con el hielo a través de sus sitios característicos, dH, dO y s4. Se observó la fotólisis de  $\text{CH}_3\text{I}$  en estas matrices ( $\lambda > 290$  y  $\lambda > 200$  nm) en los sitios dO y s4, donde la interacción ocurre a través del átomo de I del  $\text{CH}_3\text{I}$  y el O del  $\text{H}_2\text{O}$ . A partir del análisis y comparación con resultados experimentales anteriores del grupo de investigación de la Universidad de Marseille, Francia, se observó que no existen diferencias en la fotólisis de  $\text{CH}_3\text{I}$  en las diferentes estructuras de hielo y en matrices criogénicas de Ar, concluyendo que el hielo no cataliza la fotólisis de este haloformo. Además, se propone una vía alternativa de relajación electrónica en la estructura de hielo, a través de las interacciones por puentes de hidrogeno entre el  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (sitios dH). El estudio de

los mecanismos de adsorción de  $\text{CH}_3\text{I}$  y su fotólisis son de suma importancia para el entendimiento de su evolución en la atmósfera.

## 7.7 Referencias

---

- [1] Tegtmeier, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., Blake, D. R., Boenisch, H., Engel, A., Hepach, H., Hossaini, R., Navarro, M. A., Raimund, S., Sala, S., Shi, Q., Ziska, F. "The contribution of oceanic methyl iodide to stratospheric iodine". *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 11869-11886 (2013).
- [2] Aschmann, J., Sinnhuber, B. M., Atlas, E. L., Schauffler, S. M. "Modeling the transport of very short-lived substances into the tropical upper troposphere and lower stratosphere". *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 9237-9247 (2009).
- [3] Villamayor, J., Iglesias-Suarez, F., Cuevas, C. A., Fernandez, R. P., Li, Q., Abalos, M., Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Lamarque, J.-F., Saiz-Lopez, A. "Very short-lived halogens amplify ozone depletion trends in the tropical lower stratosphere". *Nat. Clim. Chang.* **13**, 554-560 (2023).
- [4] Daniel, J. S., Solomon, S., Portmann, R. W., Garcia, R. R. "Stratospheric ozone destruction: The importance of bromine relative to chlorine". *J. Geophys. Res. Atmos.* **104** (1999).
- [5] Hartmann, S. C., Keppler, F., Greule, M., Lauer, R., Horst, A. "Triple-Element Stable Isotope Analysis of Chloromethane Emitted by Royal Fern and Degraded by Club Moss". *J. Geophys. Res. Biogeosciences* **128**, 23871-23880 (2023).
- [6] Deventer, M. J., Jiao, Y., Knox, S. H., Anderson, F., Ferner, M. C., Lewis, J. A., Rhew, R. C. "Ecosystem-Scale Measurements of Methyl Halide Fluxes From a Brackish Tidal Marsh Invaded With Perennial Pepperweed (*Lepidium latifolium*)". *J. Geophys. Res. Biogeosciences* **123**, 2104-2120 (2018).
- [7] Baker, J. M., Sturges, W.T., Sugier, J., Sunnenberg, G., Lovett, A. A., Reeves, C. E., Nightingale, P.D., Penkett, S.A. "Emissions of CH<sub>3</sub>Br, organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae". *Chemosph. Glob. Chang. Sci.* **3**, 93-106 (2001).
- [8] Carpenter, L. J., Malin, G., Liss, P. S., Küpper, F. C. "Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic". *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 1191-1204 (2000).
- [9] Nicewonger, M. R., Saltzman, E. S., Montzka, S. A. "ENSO-Driven Fires Cause Large Interannual Variability in the Naturally Emitted, Ozone-Depleting Trace Gas CH<sub>3</sub>Br". *Geophys. Res. Lett.* **49**, (2022).
- [10] Sobanska, S., Houjeij, H., Coussan, S., Aupetit, C., Taamalli, S., Louis, F., Cantrel, L., Gregoire, A.C., Mascetti, J. "Infrared matrix-isolation and theoretical studies of interactions between CH<sub>3</sub>I and water". *J. Mol. Struct.* **1236**, 130342 (2021).
- [11] Sobanska, S., Custodio-Castro, M. T., Romano, R. M., Mascetti, J., Coussan,

- S. "Photochemistry of  $\text{CH}_3\text{I}\cdots(\text{H}_2\text{O})_n$  Complexes: From  $\text{CH}_3\text{I}\cdots\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{CH}_3\text{I}$  in Interaction with Water Ices and Atmospheric Implications". *ACS Earth Space Chem.* **8**, 992–999 (2024).
- [12] Pritchard, B.P., Altarawy, D., Brett, D., Gibson, T.D., Windus, T.L. "A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community". *J. Chem. Inf. Model* **59** (2019).
- [13] Kryachko, E.S., Zeegers-Huyskens, T. "Theoretical Study of the  $\text{CH}\cdots\text{O}$  Interaction in Fluoromethanes $\cdot\text{H}_2\text{O}$  and Chloromethanes $\cdot\text{H}_2\text{O}$  Complexes". *J. Phys. Chem. A* **105**, 4814–4820 (2001).
- [14] Kryachko, E., Scheiner, S. " $\text{CH}\cdots\text{F}$  Hydrogen Bonds. Dimers of Fluoromethanes". *J. Phys. Chem. A* **108**, 2527–2535 (2004).
- [15] Futami, Y., Kudoh, S., Ito, F., Nakanaga, T., Nakata, M. "Structures of methyl halide dimers in supersonic jets by matrix-isolation infrared spectroscopy and quantum chemical calculations". *J. Mol. Struct.* **690**, 9–16 (2004).
- [16] Futami, Y., Kudoh, S., Takayanagi, M., Nakata, M. "Structures of  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}$  and  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complexes in a supersonic jet studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation". *Chem. Phys. Lett.* **357**, 209–216 (2002).
- [17] Ito, F., Nakanaga, T., Futami, Y., Kudoh, S., Takayanagi, M., Nakata, M. "Isomeric structures of  $\text{CH}_3\text{I}$  dimers in a supersonic jet studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and ab initio calculation". *Chem. Phys. Lett.* **343**, 209–216 (2001).
- [18] Dozova, N., Krim, L., Alikhani, M.E., Lacome, N. "Vibrational spectra and structure of  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{NO}$  complex: IR matrix isolation and DFT study". *J. Phys. Chem. A* **109**, 10880–10885 (2005).
- [19] Dozova, N., Krim, L., Alikhani, M.E., Lacome, N. "Vibrational spectra and structure of  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{D}_2\text{O})_2$  complexes. IR matrix isolation and ab initio calculations". *J. Phys. Chem. A* **111**, 10055–10061 (2007).
- [20] Dozova, N., Krim, L., Esmail, M., Lacome, N. "Vibrational Spectra and Structure of  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{HDO}$ , and  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{D}_2\text{O}$  Complexes. IR Matrix Isolation and ab initio Calculations". **109**, 10273–10279 (2005).
- [21] Ault, B.S. "Infrared Matrix Isolation Study of Magnesium Metal Atom Reactions. Spectra of an Unsolvated Grignard Species". *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3480–3484 (1980).
- [22] Hockey, E.K., Vlahos, K., Howard, T., Palko, J., Dodson, L.G. "Weakly Bound Complex Formation between HCN and  $\text{CH}_3\text{Cl}$ : A Matrix-Isolation and Computational Study". *J. Phys. Chem. A* **126**, 3110–3123 (2022).
- [23] Law, M.M. "Joint local- and normal-mode studies of the overtone spectra of the methyl halides:  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{Br}$ , and  $\text{CH}_3\text{I}$ ". *J. Chem. Phys.* **111**,

- 10021–10033 (1999).
- [24] Bentwood, R.M., Barnes, A.J., Orville-Thomas, W.J. "Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy: Self-association of water". *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 391–404 (1980).
- [25] Ceponkus, J., Karlström, G., Nelander, B. "Intermolecular Vibrations of the Water Trimer, a Matrix Isolation Study". *J. Phys. Chem. A* **109**, 7859–7864 (2005).
- [26] Pardanaud, C., Vasserot, A.M., Michaut, X., Abouaf-Marguin, L. "Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593 cm<sup>-1</sup> structure of H<sub>2</sub>O trapped in argon matrices: Nitrogen impurities and the H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> complex". *J. Mol. Struct.* **873**, 181–190 (2008).
- [27] Jones, E.W., Popplewell, R.J.L., Thompson, H.W. "Vibration–rotation bands of methyl bromide". *Spectrochim. Acta* **22**, 647–657 (1966).
- [28] King, W.T., Mills, I.M., Crawford, B. "Normal Coordinates in the Methyl Halides". *J. Chem. Phys.* **27**, 455–457 (1957).
- [29] Binbrek, O.S., Anderson, A., Torrie, B.H. "Raman and far infrared spectra of the two solid phases of methyl bromide: CH<sub>3</sub>Br and CD<sub>3</sub>Br". *J. Chem. Phys.* **82**, 1468–1475 (1985).
- [30] Barnes, A.J., Hallam, H.E., Howells, J.D.R., Scrimshaw, G.F. "Infra-red cryogenic studies. Part 13.—Halogenoalkanes in argon matrices". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **69**, 738–749 (1973).
- [31] Lasson, E., Nielsen, C.J. "Reaction between atomic oxygen and bromomethanes studied by matrix isolation infrared spectroscopy". *Acta Chem. Scand.* **51**, 1–7 (1997).
- [32] Wang, W., Tian, A., Wong, N.B. "Theoretical study on the bromomethane-water 1:2 Complexes". *J. Phys. Chem. A* **109**, 8035–8040 (2005).
- [33] Coussan, S., Noble, J.A., Cuppen, H.M., Redlich, B., Ioppolo, S. "IRFEL Selective Irradiation of Amorphous Solid Water: from Dangling to Bulk Modes". *J. Phys. Chem. A* **126**, 2262–2269 (2022).
- [34] Noble, J.A., Martin, C., Fraser, H.J., Roubin, P., Coussan, S. "IR Selective Irradiations of Amorphous Solid Water Dangling Modes: Irradiation vs Annealing Effects". *J. Phys. Chem. C* **118**, 20488–20495 (2014).
- [35] Murray, B.J., Jensen, E.J. "Homogeneous nucleation of amorphous solid water particles in the upper mesosphere". *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.* **72**, 51–61 (2010).
- [36] Murray, B.J., Knopf, D.A., Bertram, A.K. "The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere". *Nat.* **434**, 202–205 (2005).
- [37] Li, G., Shin, Y.K., Hwang, H.J. "State-to-State Reaction Dynamics of CH<sub>3</sub>I

- Photodissociation at 304 nm". *J. Phys. Chem. A* **109**, 9226–9231 (2005).
- [38] Desimone, A.J., Olanrewaju, B.O., Grieves, G.A., Orlando, T.M. "Photodissociation of methyl iodide adsorbed on low-temperature amorphous ice surfaces". *J. Chem. Phys.* **138**, 84703 (2013).
- [39] Alekseyev, A.B., Liebermann, H.P., Buenker, R.J. "An ab initio study of the CH<sub>3</sub>I photodissociation. II. Transition moments and vibrational state control of the I\* quantum yields". *J. Chem. Phys.* **126** (2007).
- [40] Warne, E.M., Downes-Ward, B., Woodhouse, J., Parkes, M.A., Bellshaw, D., Springate, E., Majchrzak, P., Zhang, Y., Karras, G., Wyatt, A.S., Chapman, R.T., Kirrander, A., Minns, R.S. "Photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I probed via multiphoton ionisation photoelectron spectroscopy". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11142–11149 (2019).



## PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

---

### *Revistas internacionales*

#### Publicaciones

**“Ar-Matrix Studies of the Photochemical Reaction between CS<sub>2</sub> and ClF: Prereactive Complexes and Bond Isomerism of the Photoproducts”**

Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Helge Willner, Rosana M. Romano, *Photochem*, **2022**, 2, 765–778 (DOI: 10.3390/photochem2030049).

**“Photochemistry of CH<sub>3</sub>I⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> complexes. From CH<sub>3</sub>I⋯H<sub>2</sub>O to CH<sub>3</sub>I in interaction with water ices and atmospheric implications”**

Sophie Sobanska, Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano, Jöelle Mascetti, Stéphane Coussan, *ACS Earth Space Chem*, **2024**, 8, 992–999 (DOI: 10.1021/acsearthspacechem.3c00351).

#### Publicaciones en evaluación

**“Exploring conformational preferences in XC(W)ZY molecules with X, Y = F, Cl, Br and W, Z = O, S, Se: Unraveling the influence of hyperconjugative and anomeric effects”**

Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano. *Journal of Physical Organic Chemistry* (Referato recibido, en proceso de respuesta).

### *Publicaciones en eventos científicos*

**“Aislamiento de bromometanos en matrices criogénicas de gases inertes: Investigación de agregados moleculares y su evolución fotoquímica mediante espectroscopia FTIR”**

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano. Jornada de becarias y becarios, CEQUINOR, La Plata, 2023. Presentación oral.

**“Estudio espectroscópico del  $\text{CHBr}_3$  aislado en matrices criogénicas de gases inertes y su evolución en presencia de sustancias de interés atmosférico”**

Michelle T. Custodio Castro. XXX Jornadas de Jóvenes Investigadores, AUGM, Universidad Nacional de Asunción, Paraguay, 2023. Presentación oral y póster (premiadas).

**“Efecto de la energía de la radiación incidente en los mecanismos de oxidación fotoquímica del bromoformo”**

Custodio Castro Michelle T.; Romano, Rosana M. XXIII Congreso argentino de fisicoquímica y química inorgánica, El Calafate, Santa Cruz, 2023. Póster.

**“Mecanismos de oxidación fotoquímica del bromoformo”**

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano. V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino. CEQUINOR, La Plata, 2022. Póster.

**“Complejos moleculares de bromoformo aislados en matriz de argón”**

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano. V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino. CEQUINOR, La Plata, 2022. Presentación oral.

**“Complejos de acetonitrilo aislados en matriz de argón”**

Sergio F. Carreras, Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano. V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino. CEQUINOR, La Plata, 2022. Póster.

**“Análisis de Litiasis por métodos espectroscópicos”**

Custodio Castro Michelle T., Della Védova Carlos O., Gribaudo Bartocci, Virginia; Peluas, Melina G; Picone, A. Lorena; Romano, Rosana M; Tamone, Luciana M. IX Jornadas de Jóvenes Investigadores y Extensionistas, Universidad Nacional de La Plata, 2021. Póster.

**“Estudio de mecanismos de reacciones fotoquímicas de compuestos halogenados en fase gaseosa y en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas”**

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano. Jornada de becarias y becarios, CEQUINOR, La Plata, 2021. Presentación oral.

**“Complejos moleculares entre CIF y CS<sub>2</sub>: aislamiento en matrices de Ar y estudio computacional”**

Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Helge Willner y Rosana M. Romano. XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Universidad Nacional de La Plata, 2021. Póster.

**“Aislamiento de CIC(S)SF y FC(S)SCI en matriz de Ar”**

Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Helge Willner y Rosana M. Romano. XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Universidad Nacional de La Plata, 2021. Póster.

**“Aislamiento de nuevos compuestos moleculares a partir de complejos prerreactivos”**

Michelle T. Custodio, Rosana M. Romano. Encuentro de Becarías de Posgrado de la UNLP, La Plata, 2020. Presentación oral (video).

