

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P



Tesis Doctoral

**FORMACION Y ESTUDIO DE
COMPLEJOS MOLECULARES DE
VAN DER WAALS**

Dirección
Profesora Dra. Rosana Mariel Romano

Andrea Lorena Picone

La Plata, Argentina
2008

A mis padres, Rosa y Juan

A Demian

Este trabajo de tesis fue realizado en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Prof. Dra. Rosana Mariel Romano.

*“Los ideales que iluminan mi camino y una y otra vez
me han dado coraje para enfrentar la vida con alegría
han sido: la amabilidad, la belleza y la verdad”*

*Albert Einstein
(1879-1955)*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la Profesora Dra. Rosana M. Romano por la impecable dirección de esta tesis. Por su entusiasmo, su dedicación y su infinita paciencia. Por todo el apoyo y la comprensión que me brindó durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al Profesor Dr. Carlos O. Della Védova, quien como director del Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR y director del grupo de investigación posibilitó el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral. Además, le agradezco sus valiosos aportes realizados en las publicaciones compartidas.

También agradezco al Profesor Dr. Enrique J. Baran, quien como director del CEQUINOR durante los primeros años de la realización de este trabajo posibilitó el inicio del mismo.

Al Profesor Dr. Jaan Laane de la Universidad de Texas por su interés en la temática de este trabajo y por permitirme durante las estadias realizadas en su grupo de investigación completar parte de mi formación académica.

A los Profesores Dr. Anthony J. Downs y Dr. Helge Willner por sus aportes en las publicaciones compartidas.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral que me concedió durante gran parte del desarrollo de este trabajo.

A las siguientes instituciones que apoyaron económicamente al grupo de investigación durante el desarrollo de este trabajo: CONICET, Fundación Antorchas, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

A todo el personal del CEQUINOR por su compañerismo y además al personal técnico por la ayuda proporcionada en la realización de este trabajo.

A todos los integrantes del grupo de investigación, por su ayuda y su amistad durante estos años. Especialmente a mis compañeros Mariana, Yeny, Valeria, Nadia, Arles, Mirari y Nahir, por todos los momentos compartidos fuera y dentro del trabajo, por su cariño, su amistad y su paciencia, muchas gracias.

También quiero agradecer a mi familia y a mis amigos, que siempre me acompañan tanto en las buenas como en las malas. Especialmente a mi mamá Rosa por apoyarme siempre incondicionalmente en todo lo que emprendo en mi vida. Por su amor, su paciencia y su dedicación a los otros. Por enseñarme que lo más importante en la vida es la humildad.

Finalmente, quiero agradecerle de manera especial a Demian, por su paciencia, por confiar siempre en mí y por apoyarme en todo. Por enseñarme que con esfuerzo y dedicación se consiguen las cosas en la vida, por su amor sin egoísmos y por ser el mejor compañero que jamás pude imaginar.

Gracias también a aquellos que no he mencionado pero que de alguna manera han contribuido directa o indirectamente a la realización de este trabajo.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1: Introducción General	1
CAPÍTULO 2: Espectroscopia de Matrices	9
2.1 Introducción	9
2.2 Breve Reseña Histórica	10
2.3 Generalidades de la Técnica	13
2.3.1 Aplicaciones	13
2.3.2 Estudio de Especies Reactivas	14
2.3.3 Análisis Espectral	15
2.3.4 Efectos de Matriz	18
2.4 Descripción del Equipo	21
2.4.1 Sistemas de Refrigeración	22
2.4.2 Cámara y Sistema de Vacío	25
2.4.3 Controlador de Temperatura	28
2.4.4 Métodos para generar Especies Reactivas	28
2.4.4.1 Fotólisis	29
2.4.4.2 Pirólisis	29
2.4.4.3 Celdas Knudsen	30
2.4.5 Métodos de Análisis	30
2.4.5.1 Espectroscopia IR de Especies Aisladas en Matrices	31
2.4.5.2 Espectroscopia Raman de Especies Aisladas en Matrices	31
2.5 Preparación y Deposición de la Muestra	31
2.5.1 Elección del Gas de Matriz	31
2.5.2 Composición de la Matriz	33
2.5.3 Deposición de la Matriz	34
Referencias	35
CAPÍTULO 3: Cálculos Computacionales	37
3.1 Introducción	37

3.2 Breve Descripción de los Métodos <i>ab initio</i>	38
3.2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	38
3.2.2 Método de Hartree-Fock	40
3.2.3 Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)	43
3.3 Teoría del Funcional de la Densidad	45
3.4 Funciones Base	47
3.5 Error de Superposición de Bases (BSSE)	51
3.5.1 El método CP	52
3.5.2 PES y el error BSSE	55
3.5.3 Agregados Moleculares	57
3.6 Algunos Ejemplos Ilustrativos	58
Referencias	65
CAPÍTULO 4: Orbitales Naturales de Enlace y el Modelo	
“Donor-Aceptor”	67
4.1 Introducción	67
4.2 Energía de Estabilización “Donor-Aceptor”	69
4.3 Los Orbitales Naturales de Enlace (NBO)	74
4.4 Complejos Moleculares	79
4.4.1 Algunos Ejemplos Ilustrativos	79
4.4.2 Límites del Modelo “Donor-Aceptor”	83
Referencias	87
CAPÍTULO 5: Técnicas Experimentales	89
5.1 Introducción	89
5.2 Línea de Vacío	89
5.3 Equipos de Matrices de Gases Inertes a Temperaturas Criogénicas	92
5.4 Espectroscopia FTIR	93
5.6 Espectroscopia Raman	95
5.7 Fotoquímica de Matrices	95
5.8 Química Computacional	95
Referencias	96

CAPÍTULO 6: Complejos Moleculares formados entre el CS₂ y XY (XY = Cl₂, Br₂, BrCl, ICl Y IBr)	97
6.1 Introducción	97
6.2 Metodología	98
6.3 Cálculos Teóricos	99
6.3.1 Geometrías de Equilibrio	100
6.3.2 Espectros Vibracionales	101
6.3.3 Energías de Interacción	103
6.3.4 Análisis NBO	106
6.4 Resultados Experimentales	107
6.4.1 Complejo Molecular SCS...Cl ₂	107
6.4.2 Complejo Molecular SCS...Br ₂	111
6.4.3 Complejos Moleculares SCS...BrCl y SCS...ClBr	113
6.4.4 Complejos Moleculares SCS...ICl y SCS...ClI	116
6.4.5 Complejo Molecular SCS...IBr	119
6.5 Conclusiones	120
Referencias	122
CAPÍTULO 7: Complejos Moleculares formados entre el OCSe y F₂	123
7.1 Introducción	123
7.2 Metodología	124
7.3 Cálculos Teóricos	125
7.3.1 Geometrías de Equilibrio	125
7.3.2 Espectros Vibracionales	127
7.3.3 Energías de Interacción	131
7.3.4 Análisis NBO	131
7.4 Resultados Experimentales	133
7.5 Conclusiones	135
Referencias	138

CAPÍTULO 8: Complejos Moleculares formados entre el CO y SeX₂ (X = F, Cl)	139
8.1 Introducción	139
8.2 Metodología	140
8.3 Cálculos Teóricos	141
8.3.1 Geometrías de Equilibrio	141
8.3.2 Espectros Vibracionales	142
8.3.3 Energías de Interacción	142
8.3.4 Análisis NBO	145
8.4 Resultados Experimentales	149
8.4.1 Complejo Molecular C-SeF ₂ ⋯CO	150
8.4.2 Complejo Molecular C-SeCl ₂ ⋯CO	151
8.5 Conclusiones	153
Referencias	157

CAPÍTULO 9: Complejos Moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl Y IBr)	159
9.1 Introducción	159
9.2 Metodología	160
9.3 Cálculos Teóricos	162
9.3.1 Geometrías de Equilibrio	162
9.3.1.1 Complejos Moleculares 1:1	162
9.3.1.2 Complejos Moleculares 1:2 formados entre el OCS y el Cl ₂	166
9.3.2 Espectros Vibracionales	167
9.3.3 Energías de Interacción	169
9.3.4 Análisis NBO	172
9.4 Resultados Experimentales	178
9.4.1 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el Cl ₂	178
9.4.1.1 Fotólisis del ClC(O)SCI	178
9.4.1.2 Mezcla de OCS/Cl ₂	179
9.4.2 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el ClF	180
9.4.2.1 Fotólisis del FC(O)SCI	180
9.4.2.2 Mezcla de OCS/ClF	183

9.4.3 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el Br ₂	185
9.4.4 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el BrCl	189
9.4.4.1 Fotólisis del ClC(O)SBr	189
9.4.4.2 Mezcla de OCS/BrCl	190
9.4.5 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el ICl	194
9.4.6 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el IBr	196
9.5 Conclusiones	199
Referencias	202

CAPÍTULO 10: Complejos Moleculares formados entre el CS₂ y HCl, HBr, H₂S

	203
10.1 Introducción	203
10.2 Metodología	204
10.3 Cálculos Teóricos	205
10.3.1 Geometrías de Equilibrio	205
10.3.2 Espectros Vibracionales	206
10.3.3 Energías de Interacción	209
10.3.4 Análisis NBO	209
10.4 Resultados Experimentales	211
10.4.1 Complejo Molecular SCS...HCl	211
10.4.2 Complejo Molecular SCS...HBr	215
10.4.3 Complejo Molecular SCS...SH ₂	220
10.5 Conclusiones	226
Referencias	227

CAPÍTULO 11: Complejos Moleculares formados entre las Especies Cl₂, Br₂ y BrCl

Complejos Moleculares formados entre el HCl y XY

(XY = Cl₂, Br₂ y BrCl)

	229
11.1 Introducción	229
11.2 Metodología	231
11.3 Primera Parte: Complejos Moleculares formados entre las Especies Cl ₂ , Br ₂ y BrCl	232
11.3.1 Cálculos Teóricos	232

11.3.1.1 Geometrías de Equilibrio	232
11.3.1.2 Espectros Vibracionales	233
11.3.1.3 Energías de Interacción	235
11.3.1.4 Análisis NBO	235
11.3.2 Resultados Experimentales	240
11.4 Segunda Parte Parte: Complejos Moleculares formados entre el HCl y XY (XY = Cl ₂ , Br ₂ y BrCl)	243
11.4.1 Cálculos Teóricos	243
11.4.1.1 Geometrías de Equilibrio	243
11.4.1.2 Espectros Vibracionales	243
11.4.1.3 Energías de Interacción	244
11.4.1.4 Análisis NBO	245
11.4.2 Resultados Experimentales	251
11.4.2.1 Complejo Molecular Cl ₂ ⋯HCl	251
11.4.2.2 Complejo Molecular Br ₂ ⋯HCl	253
11.4.2.3 Complejos Moleculares formados entre el HCl y BrCl	255
11.5 Conclusiones	258
Referencias	260
CAPÍTULO 12: Estudios en Matrices de Gases Inertes utilizando Espectroscopia Raman	261
12.1 Introducción	261
12.2 Metodología	262
12.3 Resultados Experimentales	262
12.3.1 CS ₂ aislado en Matriz de Ar	263
12.3.2 HBr aislado en Matriz de Ar	270
12.3.3 HI aislado en Matriz de Ar	274
12.4 Conclusiones	274
Referencias	277
CAPÍTULO 13: Conclusiones Generales	279
13.1 Introducción	279
13.2 Estudio comparativo de los complejos moleculares formados entre moléculas triatómicas lineales (CS ₂ ,	

OCS y OCSe) y moléculas diatómicas (halógenos, interhalógenos y halogenuros de hidrógeno)	280
13.3 Estudio comparativo de diferentes complejos moleculares de moléculas triatómicas angulares (SeF ₂ , SeCl ₂ y SH ₂)	285
13.4 Complejos moleculares del BrCl	287
PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO	288

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Las interacciones intermoleculares desempeñan un rol fundamental en diferentes procesos químicos, físicos y biológicos. Su estudio posibilita no solo la determinación de su origen sino también del rol que desempeñan en tales procesos desde un punto de vista molecular.¹ Además, estas interacciones son las responsables de la formación de agregados moleculares que se conocen comúnmente como "aductos", "agregados supramoleculares", "complejos moleculares", "clusters" y "complejos de van der Waals".²

Las energías de unión intermolecular presentes en estos agregados moleculares presentan uno o dos ordenes de magnitud inferior a las energías correspondientes a uniones covalentes típicas (50-100 Kcal/mol). Aún complejos moleculares débiles con energías de unión del orden de 1-2 Kcal/mol pueden existir en concentraciones apreciables a temperatura ambiente, donde la energía térmica promedio es de ~ 0,6 Kcal/mol. Sin embargo, complejos moleculares extremadamente débiles solo pueden existir al disminuir la temperatura. Así, por ejemplo, el dímero He_2 está presente en cantidades significativas en fase gaseosa solo cuando la temperatura es extremadamente baja ($\ll 1$ K).² Contrariamente, complejos moleculares como el dímero del ácido fórmico $(\text{HCOOH})_2$ donde la interacción intermolecular es del tipo puente hidrógeno, existen a temperatura ambiente. Así, en una mezcla gaseosa de ácido fórmico coexisten en equilibrio tanto la forma monomérica como el dímero, siendo el dímero más estable que el monómero, con una diferencia de energía de 14 Kcal/mol.^{3,4}

Existen diferentes métodos experimentales que permiten caracterizar y estudiar complejos moleculares. Entre ellos se destacan los métodos espectroscópicos (IR, Raman, Microondas, Resonancia Magnética Nuclear), los métodos de difracción (Rayos X, neutrones) y los

métodos termodinámicos (medidas calorimétricas, determinación de constantes de equilibrio). La sensibilidad que proporcionan los diferentes métodos es distinta, presentando generalmente mayor resolución los espectroscópicos. Dentro de estos, los más utilizados para el estudio de complejos moleculares son la espectroscopia IR⁵ y la espectroscopia de microondas.^{6,7} A través de la primera es posible caracterizar las frecuencias correspondientes a los modos normales de vibración en los complejos moleculares, las que experimentan corrimientos respecto a las frecuencias correspondientes a las moléculas libres que los componen. La espectroscopia de microondas proporciona medidas de constantes rotacionales, constantes de distorsión centrífuga, cuadrupolos nucleares y constantes de acoplamiento de espines nucleares. Las geometrías moleculares, energías de enlace, constantes de fuerzas, momentos dipolares eléctricos, distribución de carga eléctrica y momentos de cuadrupolo eléctricos son magnitudes derivadas de estas medidas. Esta técnica es suficientemente sensible para dar información aún de complejos moleculares débiles.

En este trabajo se utilizó la espectroscopia IR en combinación con la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes para el estudio de diferentes complejos moleculares. Como se discutirá en el capítulo 12, para algunos de los sistemas estudiados mediante espectroscopia IR se realizaron medidas complementarias utilizando espectroscopia Raman; sin embargo los resultados obtenidos no fueron los esperados debido a la menor sensibilidad que presenta esta espectroscopia respecto a la IR.

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes constituye una herramienta fundamental para el estudio de complejos moleculares. Las especies aisladas en la matriz pueden caracterizarse mediante diferentes métodos espectroscópicos: IR, UV-Vis, Raman, ESR, etc. Sin embargo, el método más ampliamente utilizado es la espectroscopia IR, debido a que su elevada sensibilidad permite caracterizar especies aún presentes en muy baja proporción. En el capítulo 2 de este trabajo se presentan las principales características de esta técnica.

Existen diferentes formas de aislar complejos moleculares en matrices de gases inertes para su posterior estudio. Si los complejos

moleculares son estables a temperatura ambiente, entonces pueden formarse por mezcla de sus componentes en fase gaseosa para luego ser aislados y caracterizados en la matriz de gas inerte. En cambio, si los complejos moleculares son muy débiles o inestables debe recurrirse a otros métodos. Un método muy utilizado para generar complejos moleculares en fase gaseosa, consiste en disminuir la temperatura de la mezcla a través de proceso denominado expansión supersónica (en inglés supersonic-jet expansión).⁸ Los complejos moleculares generados de esta manera pueden luego ser aislados y caracterizados en matrices de gases inertes. Así, las especies $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}$ y $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{H}_2\text{O}$ generados mediante este método fueron aislados recientemente en matriz de argón y caracterizados a través de espectroscopia FTIR.⁹

Además, los complejos moleculares pueden también generarse a partir de especies previamente aisladas en la matriz. Un método consiste en elevar la temperatura de la matriz durante un cierto intervalo de tiempo para favorecer la difusión y por ende la interacción intermolecular. Este proceso se conoce como recocido o “*annealing*” y se explicará en detalle en el capítulo 2. Es comúnmente utilizado para formar agregados moleculares de una misma especie (dímeros, trímeros, etc.). Los experimentos realizados variando la proporción original de la mezcla gaseosa en combinación con el proceso de recocido constituyen una herramienta importante para la realización de las asignaciones en los espectros. En la Figura 1.1 se muestra en forma esquemática como dos moléculas de HBr aisladas en la matriz de gas inerte se agregan para formar el dímero $(\text{HBr})_2$ mediante el proceso de recocido. En la literatura existen numerosos estudios realizados aplicando este método.¹⁰ Recientemente, Sander *et al.* aisló y caracterizó en matriz de argón dos dímeros distintos del ácido fórmico a partir del recocido de una matriz conteniendo inicialmente al monómero.³ También, reportó estudios de complejos moleculares 1:1 formados entre el ácido fórmico y las moléculas de acetileno¹¹ y furano,¹² obtenidos a partir de este método.

Otro método consiste en generar los complejos moleculares a partir de la fotólisis de una especie previamente aislada. Los fragmentos producidos de esta manera se encuentran confinados en el mismo sitio

de matriz y a una temperatura de aproximadamente 10 K. En estas condiciones la difusión es prácticamente nula y la probabilidad de interacción resulta mayor que en fase gaseosa. Así, en la descomposición fotoquímica del FC(O)SCl aislado en matriz de argón se observó que uno de los caminos de fotólisis es la producción de OCS y ClF . Estas moléculas generadas en un mismo sitio de matriz interaccionan formando distintos complejos moleculares.¹³ En la Figura 1.2 se muestra una representación esquemática de este proceso. Recientemente, se reportaron estudios de complejos moleculares formados entre el monóxido de carbono y los interhalógenos ClF , BrF y IF generados a partir de la fotólisis de los compuestos FC(O)X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aislados en matriz de argón.^{14,15}

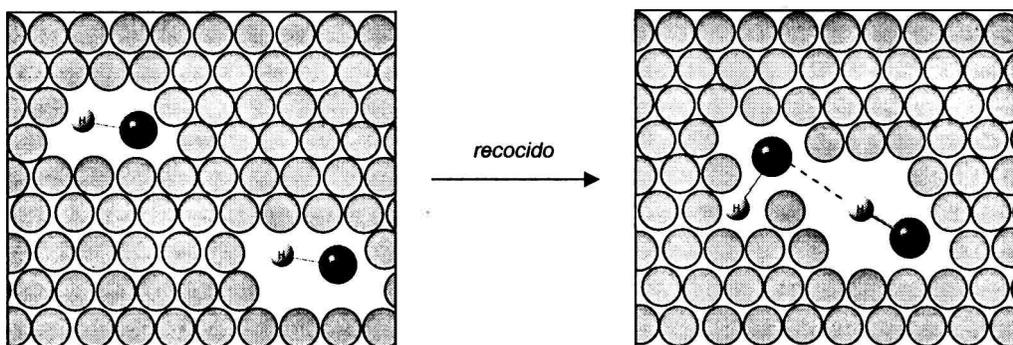


Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de recocido. Moléculas de HBr aisladas en la matriz difunden y forman el dímero $(\text{HBr})_2$.

Además, un mismo complejo molecular puede ser aislado en matrices de gases inertes utilizando más de uno de los métodos descritos anteriormente. Un ejemplo ilustrativo lo constituye el sistema CO/HF . El complejo molecular más estable $\text{OC}\cdots\text{HF}$ fue aislado y caracterizado por primera vez en matriz de argón por Andrews *et al.*¹⁶ a partir de la deposición de la mezcla gaseosa conteniendo CO y HF . Más tarde, también el complejo molecular menos estable $\text{CO}\cdots\text{HF}$ fue aislado en matriz utilizando el mismo método.¹⁷ Posteriormente, ambos

complejos moleculares, $\text{CO}\cdots\text{HF}$ y $\text{OC}\cdots\text{HF}$, fueron aislados y caracterizados en matrices de gases inertes a partir de la descomposición fotoquímica del fluoruro de formilo, HC(O)F .^{18,19}

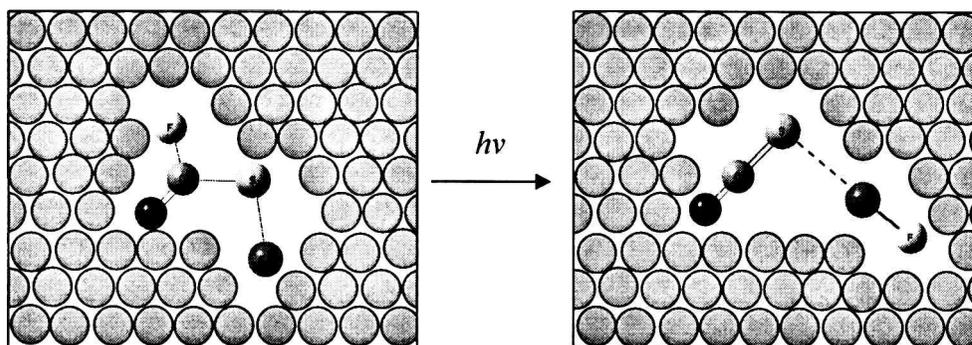


Figura 1.2 Representación esquemática de la fotólisis del FC(O)SCI aislado en matriz.

Es importante mencionar el rol fundamental que desempeña la química computacional en el estudio de estos sistemas moleculares. En este trabajo de tesis se emplearon métodos *ab initio* y de los funcionales de la densidad (B3LYP) para investigar en cada uno de los sistemas los posibles complejos moleculares y sus estabilidades relativas. Además, se evaluaron los parámetros geométricos y los espectros vibracionales. Estos resultados son de vital importancia para el análisis y la asignación de las absorciones en los espectros experimentales. En el capítulo 3 de este trabajo se describen brevemente los principios básicos de los métodos *ab initio* y DFT. Además, se describirán los principales métodos y estrategias que permiten evaluar correctamente la energía de interacción en complejos moleculares.

La interacción intermolecular en los sistemas estudiados pudo interpretarse en términos del modelo “donor-aceptor”. Para ello resulta de gran utilidad el empleo de orbitales naturales de enlace (NBO). El origen de estos orbitales junto con el modelo “donor-aceptor” se detallan en el capítulo 4.

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se estudiaron los complejos moleculares formados entre la molécula de sulfuro de carbono (CS_2) y Cl_2 , Br_2 , BrCl , ICl , IBr , HCl , HBr y H_2S aislados en matriz de argón a partir de las mezclas en fase gaseosa. Los resultados teóricos y experimentales obtenidos se presentan en los capítulos 6 y 10. Además, utilizando el mismo método se estudiaron los complejos moleculares formados entre el seleniuro de carbonilo (OCSe) y la molécula de F_2 (capítulo 7). El complejo molecular $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ desempeña un rol fundamental en el mecanismo de la reacción fotoquímica entre ambas especies, favoreciendo la formación del compuesto FC(O)SeF en conformación *anti*, menos estable que la *syn*, en los primeros tiempos de irradiación.

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el monóxido de carbono y SeX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) fueron aislados y caracterizados a partir de las reacciones fotoquímicas en matriz de argón entre el OCSe y X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). Los resultados teóricos y experimentales se presentan en el capítulo 8.

En este capítulo 9 se presentan los resultados obtenidos del estudio teórico y experimental de complejos moleculares formados entre el sulfuro de carbonilo (OCS) y Cl_2 , ClF , Br_2 , BrCl , ICl y IBr . La formación de estos complejos moleculares se estudió a partir de las mezclas gaseosas conteniendo estas especies y además, cuando fue posible, a partir de la fotólisis de los correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos, XC(O)SY .

En el capítulo 11 se presentan los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares formados entre las especies Cl_2 , Br_2 y BrCl aisladas en matriz de argón a partir de distintas mezclas en fase gaseosa. Además, se presenta el estudio de complejos moleculares formados entre la molécula de HCl y XY ($\text{XY} = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ y BrCl).

Las características de los equipos utilizados para la realización de este trabajo se describen en el capítulo 5.

Referencias

- ¹ (a) Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A. y Maitland, G. C.; *The Forces Between Molecules*; Clarendon, Oxford, **1986**. (b) Pimentel G. C. y McClelland, A. L.; *The Hydrogen Bond*; Freeman, San Francisco, CA, **1960**. (c) Hunter, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5310.
- ² Weinhold F. y Landis, C. R.; *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press., **2005**, p. 581.
- ³ Gantenberg, M.; Halupka, M. y Sander, W. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1865.
- ⁴ Taylor, M. D. y Bruton, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4151.
- ⁵ Nesbitt, D. J. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 843.
- ⁶ Legon, A. C. y Millen, D. J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 635.
- ⁷ Leopold, K. R.; Fraser, G. T.; Novick, S. E. y Klemperer, W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1807.
- ⁸ (a) Scoles, G.; *Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. 1*; Oxford University press: New York, U.S.A., **1988**. (b) Scoles, G.; *Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. 2*; Oxford University press: New York, U.S.A., **1992**.
- ⁹ Futami, Y.; Kudoh, S.; Takayanagi, M. y Nakata, M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 209.
- ¹⁰ Dunkin, I.; *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University press Inc.: New York, U.S.A., **1998**.
- ¹¹ George, L.; Sánchez-García, E. y Sander, W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6850.
- ¹² Sánchez-García, E.; Mardyukov, A.; Studentkowski, M.; Montero, L. y Sander, W. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13775.
- ¹³ Picone, A. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Downs, A. J. y Romano, R. M. *J. Phys. Chem. A*, manuscrito en preparación.
- ¹⁴ Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; García, P.; Pernice, H.; Willner, H.; Oberhammer, H.; Peterson, K. A. y Francisco, J. S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 917.
- ¹⁵ García, P.; Willner, H.; Oberhammer, H. y Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11900.
- ¹⁶ Andrews, L.; Arlinghaus, R. T. y Johnson, G. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6347.
- ¹⁷ Andrews, L. y Hunt, R. D. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 81.
- ¹⁸ Shatte, G.; Willner, H.; Hoge, D.; Knözinger, E. y Schrems, O. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6025.

¹⁹ Ahokas, J. M. E.; Vaskonen, K. J. y Kunttu, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6208.

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA DE MATRICES

2.1 Introducción

En un sentido general la técnica de aislamiento en matrices consiste en aislar una especie en una matriz rígida (Fig. 2.1). En estas condiciones la difusión de la especie aislada es prácticamente nula y no puede ocurrir una reacción bimolecular, excepto con las moléculas o átomos que conforman la matriz.

La sustancia que constituye la matriz rígida puede ser un sólido cristalino, un polímero o una sustancia líquida o gaseosa solidificada. Sin embargo, actualmente el término "Matrix Isolation" o su traducción "Aislamiento en Matrices" se refiere a la técnica en la cual se emplea un gas inerte como matriz rígida; en ese caso se requieren muy bajas temperaturas.

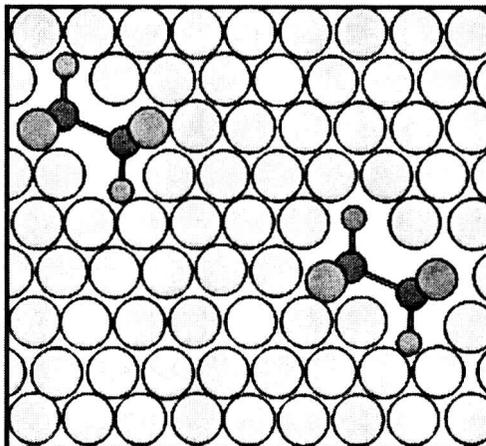


Figura 2.1 Representación esquemática de una especie aislada en matriz.

La especie aislada en matriz puede ser caracterizada mediante diferentes métodos espectroscópicos: IR, UV, Raman, ESR, etc. Pueden

estudiarse especies estables, radicales libres u otras especies reactivas, que pueden ser generadas en la matriz a partir de especies estables.

Como ya se discutirá a lo largo de este capítulo la técnica de espectroscopia de matrices presenta grandes ventajas frente a los métodos espectroscópicos convencionales y permite realizar estudios que no podrían llevarse a cabo con estos métodos.

Esta técnica se ha desarrollado durante más de 50 años y existen en la bibliografía numerosos libros y reviews sobre diferentes aspectos de la misma. Este capítulo está basado en los siguientes libros: *Matrix Isolation Spectroscopy*,¹ *Low Temperature Spectroscopy*,² *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*,³ así como también diferentes publicaciones que serán citadas oportunamente.

2.2 Breve Reseña Histórica

En la segunda mitad del siglo XIX se descubrieron métodos simples para licuar gases lo que dio origen a experimentos desarrollados a bajas temperaturas, especialmente experimentos de fosforescencia. Se observó que ciertos compuestos orgánicos que no experimentaban fosforescencia a temperatura ambiente sí lo hacían cuando eran enfriados a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

Durante las primeras décadas del siglo XX se realizaron experimentos fotoquímicos y fotofísicos, principalmente estudios de emisión. La forma en que se llevaban a cabo era congelando soluciones que contenían la sustancia de interés, pero estas no presentaban una calidad óptica tal que permitiera realizar estudios de absorción.

En 1930 Gilbert Lewis y sus colaboradores comenzaron la búsqueda de un solvente o una mezcla de solventes que al ser congelada presentara buenas propiedades ópticas. Una de las mejores mezclas obtenidas fue la conocida con el nombre de EPA, una mezcla de éter, isopentano y alcohol (etanol), generalmente en proporciones 5:5:2. Esta mezcla solidifica a aproximadamente la temperatura del nitrógeno líquido y es transparente en la región UV-Vis del espectro. Este descubrimiento posibilitó el estudio de especies reactivas congeladas en EPA empleando espectroscopia UV-Vis. Estos experimentos se llevaban

a cabo en una ampolla de cuarzo donde se colocaba la muestra, la cual se enfriaba suspendiéndola sobre un recipiente que contenía el nitrógeno o aire líquido. La ampolla no se sumergía para evitar la interferencia de las burbujas en la calidad de los espectros. Este sería el primer criostato empleado en espectroscopia de absorción.

Aún hoy la mezcla EPA es empleada para realizar ciertos estudios. Sin embargo, para el estudio de especies reactivas presenta ciertas limitaciones, debidas a la reactividad de sus componentes. Otra de las desventajas es la absorción que presenta en la región IR del espectro.

En 1954, George Pimentel⁴ empleó gases nobles como medio para atrapar especies reactivas. Esto presentaba grandes ventajas en comparación con los solventes que se habían usado anteriormente. Las gases nobles son químicamente inertes y además son transparentes en las regiones IR-Visible-UV, lo que permite emplear más técnicas espectroscópicas. Sin embargo, en los primeros experimentos realizados por Pimentel y colaboradores no se pudieron emplear gases nobles como neón, argón o kriptón debido a que la mínima temperatura que se alcanzaba en su laboratorio era de 66 K, lo suficientemente fría únicamente para emplear xenón como gas de matriz. Pero a esa temperatura las matrices de xenón no eran lo suficientemente rígidas y se observaban fenómenos de difusión, por ejemplo al estudiar especies que podían formar dímeros, trímeros, etc.

Para formar matrices rígidas de gases nobles era entonces necesario alcanzar temperaturas inferiores a las obtenidas empleando nitrógeno líquido. Los gases que se podían usar para ese fin eran hidrógeno (punto de ebullición 20 K) y helio (punto de ebullición 4,2 K). El uso de estos gases requiere de muchos cuidados experimentales debido a que el hidrógeno es un gas inflamable y el helio posee un bajo calor de vaporización que puede ocasionar explosiones cuando se lo guarda en recipientes cerrados.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema simplificado de un criostato enfriado con hidrógeno, donde se puede alcanzar una temperatura aproximada de 20 K. En la cámara de vacío puede observarse la ventana fría, donde la muestra es depositada junto con el

gas de matriz. En la sección 2.4 de este capítulo se describirán más detalladamente los diferentes tipos de criostatos y sus características.

Pudiéndose alcanzar la temperatura de 20 K fue posible estudiar especies empleando matrices de Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CH₄, CO, SF₆, etc. Se necesitó avanzar aún más en el desarrollo de los criostatos para poder emplear He y Ne como gases de matriz. Actualmente esto es posible empleando criostatos modernos, en general de circuito cerrado de helio, que pueden obtenerse comercialmente.

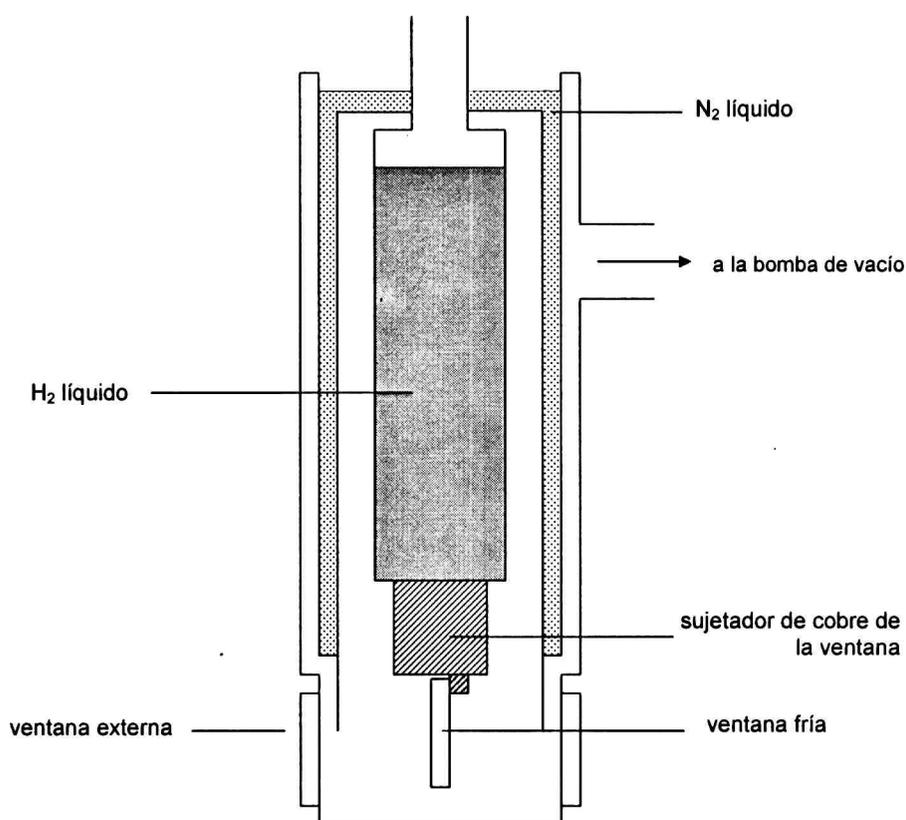


Figura 2.2 Representación esquemática de un criostato enfriado con hidrógeno líquido.

Desde el inicio de la técnica se han desarrollado numerosos estudios empleando diferentes espectroscopias y métodos para generar especies reactivas. Algunos de ellos serán mencionados en este capítulo.

2.3 Generalidades de la Técnica

2.3.1 Aplicaciones

En sus comienzos la técnica de Aislamiento en Matrices fue pensada básicamente para el estudio espectroscópico de especies reactivas, sin embargo puede emplearse también para estudiar especies estables y actualmente presenta un amplio rango de aplicaciones que va desde el análisis atmosférico^{5,6} hasta simular las condiciones del medio interestelar.⁷ Podemos resumir las aplicaciones de la técnica en los siguientes ítems:

- Observar y caracterizar intermediarios de reacción
- Generar y estudiar nuevas especies reactivas
- Determinar las estructuras de especies reactivas
- Caracterizar complejos moleculares y estudiar interacciones débiles entre especies
- Estudiar equilibrios conformacionales

Los resultados obtenidos a partir de esta técnica pueden ser comparados con los obtenidos de la química computacional y también con resultados experimentales obtenidos de otras técnicas.

Puede emplearse un amplio rango de espectroscopias para estudiar las especies aisladas en matrices a bajas temperaturas, desde técnicas más rutinarias como espectroscopias IR o UV-Vis y ocasionalmente otras como espectroscopia Raman, ESR hasta estudios más específicos donde pueden emplearse técnicas como espectroscopia Mössbauer o dicroísmo magnético circular. Es muy difícil aplicar espectroscopia RMN para el estudio de especies aisladas a bajas temperaturas; básicamente el problema consiste en adaptar experimentalmente el equipo de matrices a equipos RMN comerciales. Sin embargo, existen grupos de investigación que emplean esta espectroscopia con equipos diseñados especialmente para este fin.⁸

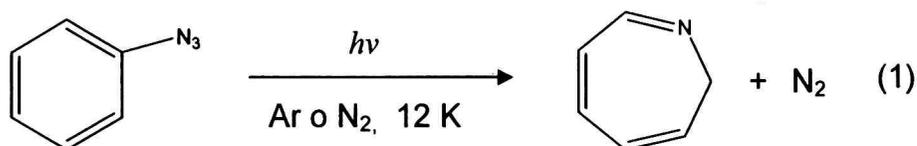
En general no es posible obtener más de una clase de espectro con la misma muestra de matriz, debido a las diferentes sensibilidades de

las distintas espectroscopias y a la incompatibilidad en los requerimientos experimentales, como tamaño y forma del portamuestra. En tales casos solo es posible obtener dos o más espectros diferentes realizando experimentos separados. Para el caso de las espectroscopias IR y UV-Vis es posible adaptar el equipo de matrices y obtener ambos tipos de espectros a partir de la misma muestra.

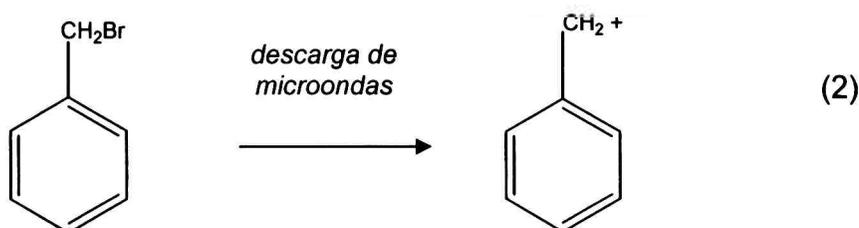
2.3.2 Estudio de Especies Reactivas

Existen al menos cuatro maneras de generar y aislar especies reactivas en matrices a bajas temperaturas:

- Deposición de la matriz conteniendo al precursor estable y posterior irradiación de la misma con luz UV, Rayos X o un haz de electrones. Por ejemplo, la fotólisis de la fenil azida:⁹



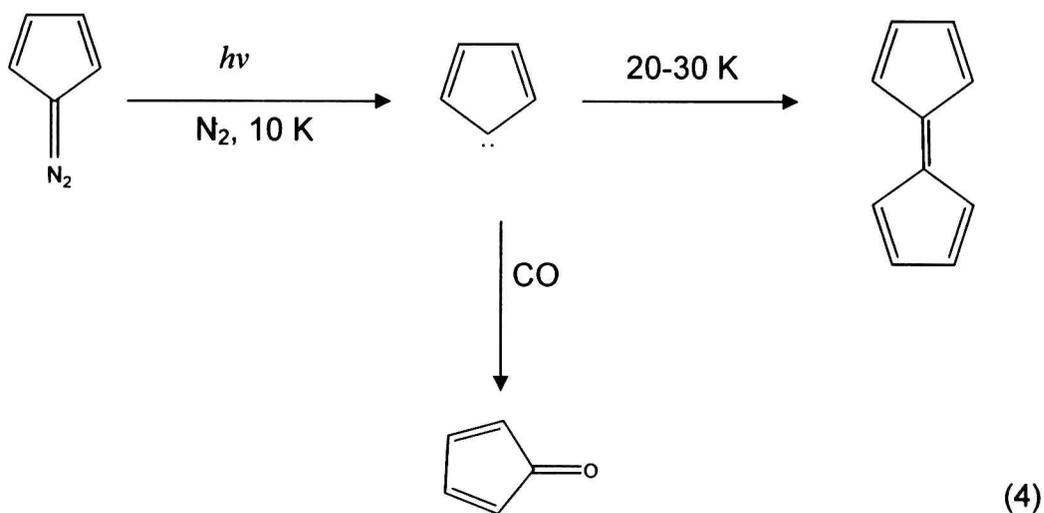
- Generación externa de la especie reactiva en fase gaseosa a partir de fotólisis, pirólisis o excitación con microondas y luego deposición de la misma junto con el gas de matriz. Por ejemplo, la obtención y caracterización del catión benzilo:¹⁰



- Codeposición en la ventana fría de dos sustancias que formen un intermediario reactivo, debiendo una de las dos sustancias o ambas introducirse junto con el gas de matriz. Por ejemplo, la obtención del radical metilo:^{11, 12}



- Permitir que la especie reactiva generada por alguno de los métodos mencionados anteriormente reaccione térmicamente con alguna otra sustancia depositada o con el propio gas de matriz. Por ejemplo, la generación de un carbeno¹³ como intermediario luego da origen a otras dos especies en la matriz:



Para que una reacción ocurra térmicamente dentro de la matriz es necesario que la temperatura sea superior a la de trabajo durante algunos minutos para permitir la difusión; este proceso se denomina recocido o “*annealing*”. Tanto la temperatura a la cual comienza a evidenciarse experimentalmente la difusión como la máxima temperatura a la que puede calentarse la matriz sin pérdida de la misma dependen del gas de matriz empleado.

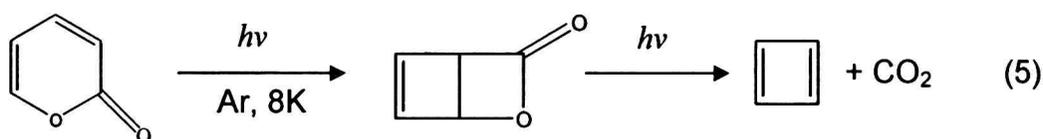
2.3.3 Análisis Espectral

Antes de continuar resulta importante mencionar algunos cuidados que deben tenerse al analizar espectros de nuevas especies o especies reactivas. Sin duda los estudios previos de especies similares y la química computacional ayudan en la asignación de las bandas que

corresponden a dichas especies. Hay varias cuestiones a tener en cuenta a la hora de analizar los espectros, más aún porque en muchos casos se forman más de un intermediario reactivo y entonces el número de bandas aumenta considerablemente. Las más importantes son:

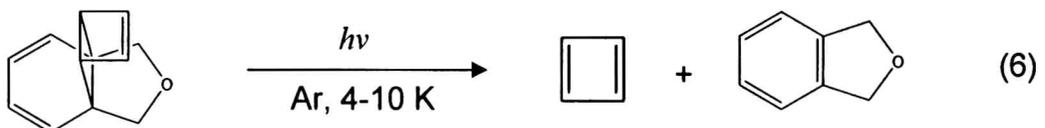
- Todas las bandas asignadas a la especie deben presentar el mismo comportamiento frente a la irradiación
- Analizar la relación de intensidades de las bandas, que también debe mantenerse constante durante la irradiación
- Es aconsejable realizar más de un experimento cambiando el gas de matriz para eliminar cualquier efecto de matriz específico (ver más adelante)
- Es conveniente realizar algún experimento de sustitución isotópica especialmente si existen dudas sobre la asignación de alguna frecuencia vibracional
- Si es posible, emplear más de una técnica espectroscópica
- También si es posible se puede generar la especie reactiva o nueva a partir de métodos distintos e independientes, por ejemplo a partir de la fotólisis de dos compuestos diferentes

Respecto al último ítem cabe aclarar que las frecuencias observadas dependen del entorno de la especie, por lo tanto varían con el gas de matriz empleado, pero también con la especie que haya sido generada en el mismo sitio que la de interés cuando se irradió la matriz. Es importante tener en cuenta esto para evitar confusiones. Un ejemplo ilustrativo lo constituye la molécula de ciclo butadieno. Durante los años 1972 y 1973 tres grupos reportaron el espectro IR en matriz de argón del ciclo butadieno generado a partir de la fotólisis de la molécula de α -pirona (ecuación 5):^{14,15,16}



La estructura del ciclo butadieno fue objeto de debate durante muchos años. Estudios teóricos anteriores a 1972 predecían dos estructuras estables, una cuadrada y la otra rectangular, aunque mayor número de cálculos favorecían la estructura rectangular. Si la molécula de ciclo butadieno fuese rectangular entonces poseería siete vibraciones fundamentales activas en infrarrojo y si fuese cuadrada solo cuatro.

En las experiencias mencionadas anteriormente fueron asignadas a la molécula de ciclo butadieno cuatro vibraciones: 3040, 1240, 650 y 570 cm^{-1} , con lo cual más cuestionamientos sobrevinieron a la determinación de la estructura: si estas cuatro vibraciones podían asignarse a la molécula cuadrada o si solo era posible observar cuatro modos debido a la baja intensidad de los restantes tres para el caso en que la molécula fuera rectangular. Recién unos años más tarde, en 1976, se publicó un trabajo de Masamune¹⁷ y colaboradores, donde obtuvieron la molécula de ciclo butadieno a partir de la fotólisis de otro compuesto (ecuación 6):



En esta experiencia solo se observaron tres bandas en el espectro IR a 3040, 1240 y 570 cm^{-1} . La banda de 650 cm^{-1} previamente atribuida al ciclo butadieno corresponde a una de las frecuencias fundamentales de la molécula de CO_2 , que se encuentra perturbada de su valor 667 cm^{-1} por la presencia del ciclo butadieno en el mismo sitio. De hecho esta perturbación es debida al complejo molecular formado entre las moléculas de CO_2 y ciclo butadieno, estudiado en trabajos posteriores.¹⁸ Después de muchos años de discusión se pudo concluir que el ciclo butadieno es una molécula rectangular y que solo se observaron tres frecuencias en IR debido a la baja intensidad de las cuatro restantes.

2.3.4 Efectos de Matriz

Como se ha mencionado anteriormente, en esta técnica la especie a estudiar se halla aislada en un entorno rígido de gas inerte. Es este entorno el que ocasiona una serie de efectos que luego se reflejan en las características de los espectros. Estos efectos pueden ser clasificados en tres categorías: físicos, químicos y de “cage” o jaula.

a. Efectos Físicos

El principal efecto y tal vez el más importante es la inhibición de la difusión y de la rotación de las especies aisladas en matriz. En la Figura 2.3 se muestra una región del espectro IR, correspondiente al estiramiento antisimétrico del CO₂. En el espectro en fase gaseosa pueden observarse las bandas P y R con estructura fina correspondiente a los tránsitos vibro-rotacionales. Sin embargo, en el espectro en matriz se observan principalmente dos bandas muy delgadas, una a 2339,2 cm⁻¹ y otra a 2344,7 cm⁻¹. Estas bandas corresponden a dos *sitios de matriz* diferentes. La presencia de diferentes sitios de matriz es muy común y como cada sitio presenta un entorno diferente las interacciones entre la especie aislada y el gas de matriz varían y estas diferencias se reflejan en las frecuencias vibracionales. Como es de esperar el número de sitios de matriz varía con el gas inerte empleado, por lo tanto una manera de analizar si una banda corresponde o no a un sitio de matriz es repetir la experiencia empleando diferentes gases de matriz.

Como se mencionó anteriormente las bandas observadas en matriz son muy delgadas (en general el ancho medio de banda es menor a 1 cm⁻¹), por lo que se reduce la posibilidad de solapamiento. Este hecho favorece ciertos estudios, por ejemplo equilibrios conformacionales de moléculas, que no podrían llevarse a cabo en fase gaseosa.

Existen otras causas, además de los sitios de matriz, que pueden originar la aparición de un número mayor de bandas que el esperado:

- Resonancia de Fermi: es una propiedad intrínseca de la molécula pero puede ser observada en matriz debido a la disminución del ancho de las bandas.

- Interacciones entre las especies aisladas: desde interacciones débiles hasta uniones tipo puente de hidrógeno u otro tipo de complejación. Es obvio que la existencia de estos agregados (dímeros, trímeros, etc.) produce la aparición de nuevas bandas en el espectro correspondiendo éstas a las especies asociadas.

La formación de agregados moleculares puede controlarse disminuyendo la proporción de la especie respecto al gas inerte. Para algunos casos extremos donde obtener el espectro de la especie monomérica resulta muy difícil, existen métodos donde se varía la temperatura antes de depositar la mezcla en la ventana fría.

- Interacciones con impurezas, tales como agua, nitrógeno, oxígeno, etc., que pueden estar presentes incluso en el gas inerte comercial empleado. alguna de estas impurezas puede interaccionar con la especie en estudio originando bandas propias de los complejos moleculares.

Considerando el último ítem y debido a la alta sensibilidad de la técnica se requieren gases inertes de muy alta pureza al igual que los compuestos que se desean estudiar. Incluso a veces se corre el riesgo de tener impurezas transparentes a la espectroscopia empleada pero que pueden afectar las medidas por interaccionar con la especie en estudio.

Volviendo a la Figura 2.3, además de las dos bandas correspondientes a la molécula de CO_2 en dos sitios diferentes se observan dos bandas a mayores frecuencias $2346,3 \text{ cm}^{-1}$ y $2346,0 \text{ cm}^{-1}$ que fueron asignadas al dímero de CO_2 y al complejo molecular $\text{CO}_2 \cdots \text{N}_2$.¹⁹

Anteriormente se mencionó que la técnica de matrices inhibía la rotación de las especies aisladas, sin embargo esto no es cierto para moléculas pequeñas. Por ejemplo, especies como H_2 , HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), H_2O , NH_3 , CH_4 , etc. presentan rotación cuando se encuentran aisladas en matrices de gases nobles.

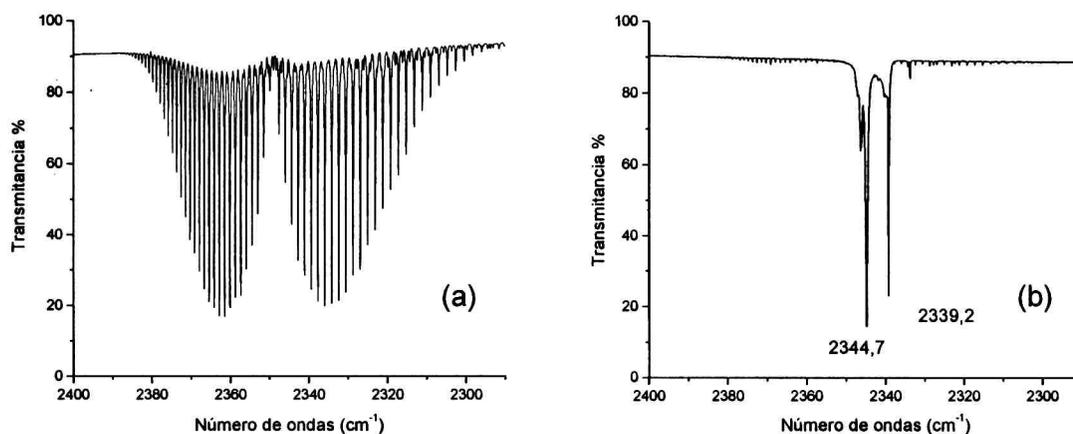


Figura 2.3 Espectros IR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del CO_2 . (a) en fase gaseosa a temperatura ambiente, y (b) aislado en matriz de Ar a 10 K (proporción CO_2 :Ar 1:1000).

b. Efectos Químicos

En algunos casos existe la posibilidad de interacciones de carácter química entre la especie aislada y el gas inerte. Por eso es muy importante la elección del gas de matriz dependiendo de los objetivos de la experiencia. Uno de los gases mayormente utilizado es el nitrógeno, por su bajo precio y su transparencia a la radiación IR, sin embargo no puede ser empleado cuando se estudian átomos o complejos metálicos con sitios de coordinación vacantes, ya que el nitrógeno los coordina fuertemente. Uno de los gases que menor interacción presenta con las especies aisladas es el neón. Sin embargo, las matrices de neón no se encuentran tan difundidas porque es necesario alcanzar una temperatura inferior a las 6 K y en la mayoría de los laboratorios se alcanzan temperaturas cercanas a 10 K.

c. Efecto "Cage" o jaula

Si dos especies son generadas fotoquímicamente en un mismo sitio de la matriz no sería raro esperar la recombinación de ambas. Sin embargo, existen una serie de factores que reducen esta probabilidad de

recombinación y así es posible aislar y estudiar intermediarios de reacciones fotoquímicas.

Uno de los factores es que en muchas reacciones fotoquímicas se generan especies pequeñas muy estables (CO_2 , N_2 , CO , etc.) que pueden ser eliminadas del sitio de matriz. Existen varios mecanismos propuestos para explicar como una molécula puede escapar del sitio de la matriz rígida. Uno de los mecanismos postula que ocurrida la reacción fotoquímica la molécula posee suficiente energía como para escapar de la matriz. Otro propone que esa energía es disipada aumentando la temperatura local y permitiendo la difusión de la molécula hasta que la matriz se enfríe nuevamente y recupere su rigidez. Sin importar el mecanismo por el cual uno de los productos abandona el sitio de matriz, la reacción inversa a la producida por la fotólisis queda inhibida.

En otros casos es probable que la reacción inversa no ocurra debido a razones termodinámicas. O simplemente, que debido a las bajas temperaturas del entorno no haya suficiente energía para superar la energía de activación de la reacción inversa.

2.4 Descripción del Equipo

Un equipo de matrices debe contener al menos:

- Un sistema de refrigeración (criostato)
- Un compartimiento o cámara para la muestra
- Un sistema de vacío
- Un controlador de temperatura (en realidad es opcional, dependiendo del tipo de experimentos que se deseen realizar)
- Un método para generar las especies de interés (Ej. radiación UV o pirólisis)
- Un método de análisis (generalmente uno o dos espectrómetros)

En esta sección se discutirán las principales características de cada una de las partes que constituyen un equipo de matriz. Sin embargo, existen grupos de investigación que han adaptado y

rediseñando los equipos de matrices más clásicos para ser empleados en algún estudio particular.

2.4.1 Sistema de Refrigeración

Los primeros trabajos en matrices de gases inertes se llevaron a cabo empleando como refrigeración hidrógeno líquido o helio líquido. Ya hemos discutido las desventajas del empleo de hidrógeno básicamente debido a su inflamabilidad. Por este motivo se prefiere el empleo de helio líquido aunque este posee un costo elevado.

Hoy en día continúan fabricándose criostatos que emplean helio líquido como refrigerante. Existen dos tipos, los que emplean al helio como baño refrigerante y los de flujo continuo. La elección dependerá del tiempo requerido por los experimentos. Para tiempos cortos, un par de horas, se recomiendan los de flujo, mientras que los de baño son recomendados para experimentos largos.

Se emplean criostatos de helio líquido cuando se desea:

- Obtener temperaturas inferiores a 10 K
- Poseer un criostato muy compacto
- No generar vibraciones durante la realización de los experimentos

Otro tipo de criostato muy utilizado es el de ciclo cerrado de helio, que utiliza para su funcionamiento el principio de Joule Thomson: al expandir un gas adiabáticamente a través de un estrangulamiento se produce una disminución de la temperatura del gas (siempre que la temperatura inicial se halle por debajo de la temperatura de inversión del gas).

El criostato de ciclo cerrado de helio consiste en una unidad compresora conectada a una unidad de expansión o módulo principal (Fig. 2.4) por medio de dos líneas (mangueras) de alta y baja presión de helio, alimentación y retorno, respectivamente. En el módulo principal el gas se expande en dos etapas, la temperatura alcanzada en la primera etapa es de 80 K mientras en la segunda es de aproximadamente 10 K. La unidad compresora necesita un circuito de circulación de agua, que

debe cumplir ciertas especificaciones respecto al flujo y temperatura del agua, según el criostato.

Los criostatos de ciclo cerrado de helio no son económicos por lo que se requiere una inversión inicial, pero prácticamente no requieren gastos de mantenimiento. Presentan la desventaja de ser bastante grandes, ruidosos y de producir vibraciones, aunque estas generalmente no afectan las medidas. Si se desea alcanzar temperaturas inferiores a las 10 K, existen en el mercado criostatos de ciclo cerrado de helio que llegan a aproximadamente 4 K. Sin embargo, para los experimentos clásicos de matriz trabajar con una temperatura de 10 K es suficiente.

La muestra junto con el gas inerte debe ser depositada sobre una superficie fría (portamuestra) para formar la matriz. La superficie sobre la cual se deposite la muestra dependerá del tipo de espectroscopia que se realice. El portamuestra se atornilla en la parte inferior del módulo principal del criostato. Es importante que haya una buena conducción térmica para alcanzar en él la temperatura de 10 K. En general el cobre es un buen conductor del calor, incluso a bajas temperaturas pero para mejorar aún más la conducción se emplean juntas de indio entre las conexiones. Es importante que exista el menor gradiente de temperatura posible entre el la parte inferior del módulo principal y el portamuestra, ya que en caso contrario la calidad de las matrices formadas no es buena y se pierde gas de matriz por evaporación.

En la Figura 2.5 se muestran algunos portamuestras empleados en experimentos de matriz. Para espectroscopia IR se emplean generalmente ventanas de CsBr o CsI sujetadas por una estructura de cobre o cobre niquelado (Fig. 2.5 (a)). Estas ventanas son más caras pero menos frágiles que las de KBr o NaCl. Para espectroscopia UV-Vis muchas veces pueden ser empleadas las mismas ventanas que para IR, sin embargo si se emplean ventanas de zafiro o CaF₂ se obtienen espectros de mejor calidad.

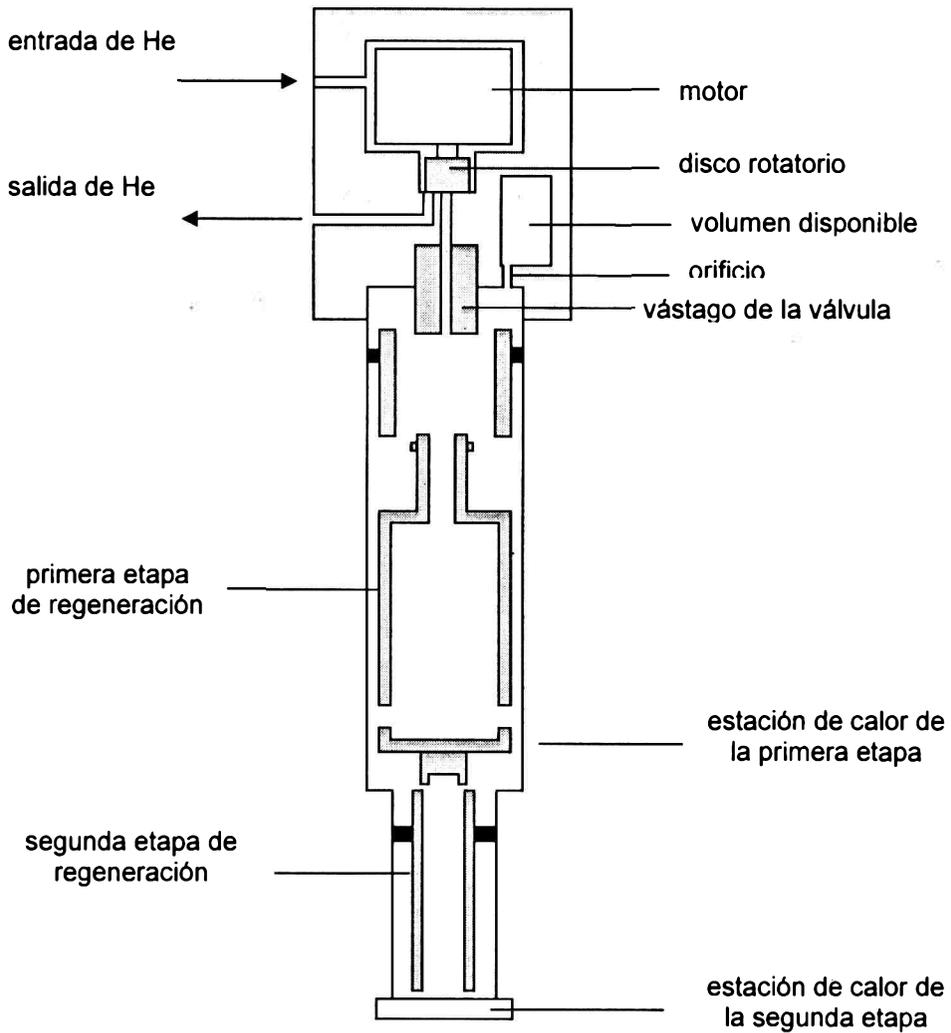


Figura 2.4 Esquema simplificado del módulo de expansión de un criostato de ciclo cerrado de helio.

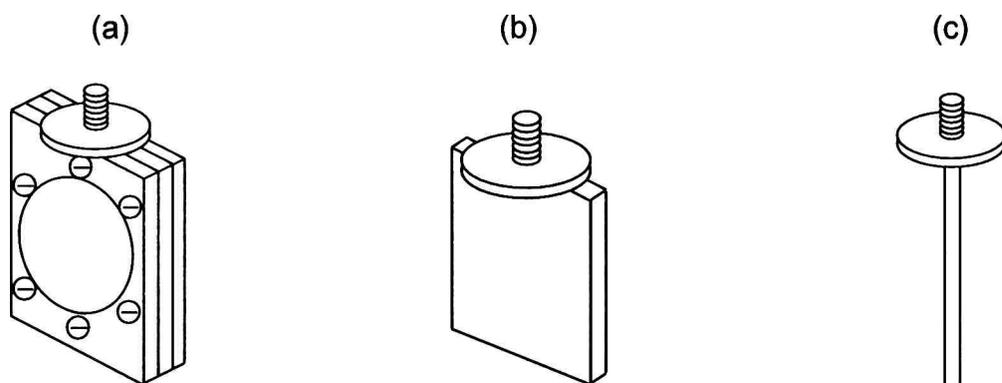


Figura 2.5 Algunos portamuestras empleados en experimentos de matrices (a) para espectroscopias IR o UV-Vis; (b) para espectroscopia Raman o de reflexión y (c) para espectroscopia ESR.

Para técnicas que no requieren la transmisión de la luz a través de la muestra como espectroscopia Raman o espectroscopia IR por reflectancia, se suele depositar la matriz en una placa metálica atornillada al módulo principal del criostato (Fig. 2.5 (b)). En este caso, por tratarse de un metal, el contacto térmico es más eficiente que en las ventanas de CsBr o CsI. Se emplean portamuestras de oro, cobre, aleaciones cobre-oro, etc. Para espectroscopia de resonancia de espín (ESR) se emplea un portamuestra en forma de barra, generalmente de cobre de muy alta pureza o de zafiro (Fig. 2.5 (c)).

2.4.2 Cámara y Sistema de Vacío

La ventana fría o portamuestra donde se formará la matriz está dentro de una cámara, en general de forma cúbica, conectada al sistema de vacío, que se discutirá más adelante. La cámara es bastante versátil y dependiendo del tipo de espectroscopia que se lleva a cabo se elige el material de las ventanas externas. En la Figura 2.6 (a) se muestra un esquema de la cámara de vacío. En cada una de las caras del cubo se encuentran las ventanas externas. Si retiramos una de estas ventanas observamos que en el interior se halla el portamuestras (Figura 2.6 (b))

atornillado a la parte inferior del módulo principal del criostato, como se discutió anteriormente.

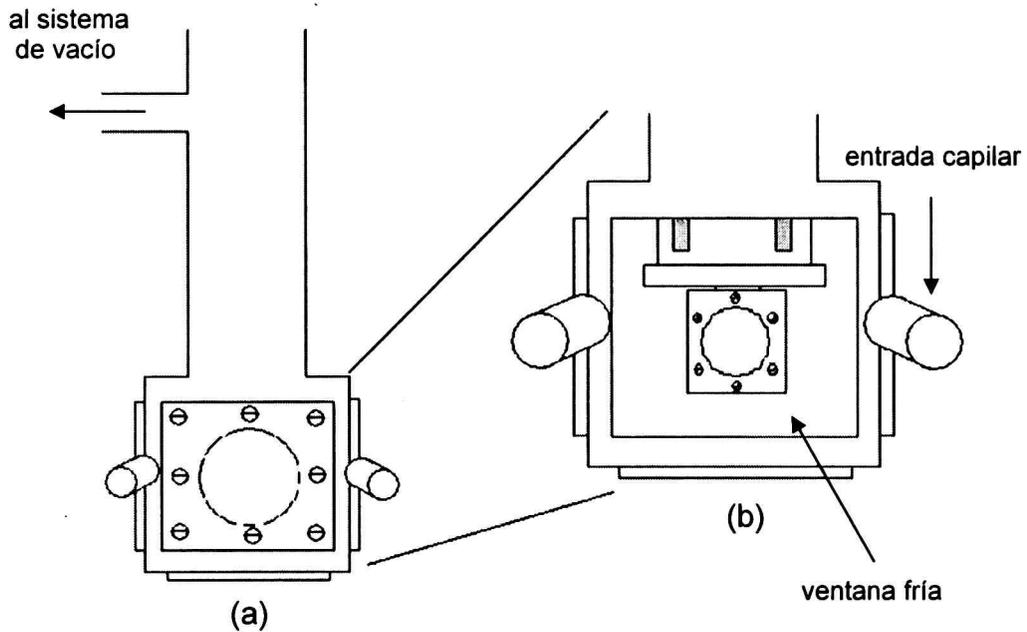


Figura 2.6 Esquema de la cámara de vacío (a) parte exterior de forma cúbica y (b) parte interior, donde puede observarse la ventana fría.

En la Figura 2.6 también pueden observarse en dos de las aristas de la cámara, entradas capilares, para introducir gases en la cámara. Estas entradas son opcionales, más adelante se discutirá que existen diferentes modos de introducir la muestra. De hecho en general se recomienda que el tamaño de la entrada sea mayor para evitar que se bloqueen, especialmente si se trabaja con sustancias reactivas que puedan reaccionar con el metal de la entrada. Según los requerimientos experimentales (forma de hacer el depósito, reactividad de las muestras,

etc.) puede modificarse alguna de las caras del cubo diseñando algún accesorio para la introducción de la muestra, diferente de los ofrecidos comercialmente.

Las ventanas externas de la cámara pueden ser de KBr, que no poseen un precio muy elevado y son transparentes en la zona de IR medio y UV-Vis. Sin embargo, para experimentos donde se emplee radiación UV se prefieren ventanas de cuarzo o silica fundida que son mucho más robustas que las de KBr. Cuando se extiende el rango IR se utilizan ventanas de CsBr o Csl, mucho más costosas y delicadas que las de KBr.

Es importante mencionar que el portamuestra puede ser enfrentado a las distintas ventanas accesibles en la cámara de vacío, la forma en que se realiza este procedimiento depende de la construcción del equipo. En algunos modelos la parte móvil es el cubo, en otros es la ventana fría, que puede moverse desde la parte superior del módulo principal.

La cámara de vacío debe poder adaptarse al espectrómetro que se utilice, por lo que el tamaño y la forma son dos factores importantes. En general, las cámaras de vacío que se disponen comercialmente son ofrecidas por los mismos proveedores de los sistemas de refrigeración.

La cámara con el portamuestra se conecta a un sistema de vacío. Esta es una de las partes más importantes del equipo de matrices, ya que obtener un buen vacío reduce el calentamiento de la muestra por conducción y convección, y además previene la contaminación de la muestra por condensación de impurezas, como por ejemplo aire. En un experimento típico de matrices, la presión en la cámara debe mantenerse entre 10^{-5} y 10^{-7} torr y monitorearse continuamente, asegurándose de esta manera el buen funcionamiento del equipo. Este vacío puede alcanzarse empleando una bomba difusora de aceite, que para operar requiere un prevacío (del orden de 10^{-2} torr) por lo que se debe acoplar a una bomba rotatoria. Las bombas difusoras más viejas funcionan con mercurio y no se recomiendan porque son más frágiles y el mercurio puede llegar a contaminar la muestra. En lugar de la bomba difusora puede emplearse una bomba turbomolecular. Esta posee la ventaja de no trabajar con

aceite, por lo que es mucho más limpia, pero requiere más mantenimiento que la difusora.

Debido a que el aceite de la bomba difusora puede contaminar la matriz, en general se coloca una trampa de nitrógeno entre la cámara y la bomba difusora. Igualmente los aceites modernos son de una elevada calidad y no presentan ningún problema.

2.4.3 Controlador de Temperatura

Existen diferentes dispositivos que permiten medir la temperatura de la matriz. Estos dispositivos varían en material y costo dependiendo del rango de temperatura que se desee medir. Los más utilizados son: termocuplas, diodos de silicio y válvulas de vapor de hidrógeno. Además del sensor de temperatura, algunos equipos de matrices poseen un controlador que permite aplicar a la matriz una rampa de temperatura y realizar experimentos de recocido.

2.4.4 Métodos para generar Especies Reactivas

No todas las experiencias realizadas en matriz tienen como objetivo el aislamiento de especies reactivas. También puede ser empleada en el estudio de complejos moleculares o de especies estables. Sin embargo, desde sus orígenes la técnica de matrices se aplicó principalmente al estudio de especies reactivas, como radicales libres, intermediarios, etc. Esto se debe a que las bajas temperaturas permiten que estas especies existan por largos períodos de tiempo, facilitándose así su detección y estudio por técnicas espectroscópicas.

Existen numerosos métodos que pueden aplicarse para generar especies reactivas. Entre ellos pueden mencionarse radiación UV, pirólisis, Rayos X, descarga de microondas, descarga de electrones, ultrasonido, reacciones químicas, etc. La formación de la o las especies reactivas puede realizarse justo antes de depositarse en la ventana fría o una vez formado el depósito. En esta sección se describirán los métodos utilizados más comúnmente.

2.4.4.1 Fotólisis

Existe un amplio rango de fuentes de luz que pueden ser empleados en experimentos de fotólisis, desde lámparas de filamento de tungsteno hasta láseres. Posiblemente la fuente más versátil de radiación UV-Vis sea la lámpara de alta presión de arco de mercurio o mercurio-xenón (200-800 nm). Esta lámpara puede alcanzar una potencia de salida de 200-1000 W. Existen lámparas de plasma de argón que tienen una mayor intensidad en la región de 210 a 260 nm.

También pueden emplearse lámparas de arco de baja presión, que constituyen la fuente más económica de radiación UV, entre las que puede mencionarse la lámpara de Hg que produce una luz monocromática de 254 nm. El problema de esta última es que emite a una única longitud de onda y solo se podrán producir procesos fotoquímicos que ocurran a esa energía.

La irradiación de la muestra puede realizarse durante el tiempo de vuelo, para depositar directamente las especies reactivas o irradiar la o las especies depositadas en la ventana fría. De esta última manera se puede estudiar el proceso de fotólisis, tomando espectros a distintos tiempos de irradiación.

Si la lámpara empleada produce además radiación IR es conveniente colocar un filtro de agua a la salida de la lámpara para absorberla. Por otro lado, cuando se desea acotar el rango de longitudes de onda se suelen utilizar filtros. Existen tres tipos de filtros: filtros de corte de vidrio, filtros de interferencia y filtros de soluciones, que absorben una cierta región de la luz emitida por la lámpara y dejan pasar otra. De esta manera se puede discriminar que procesos fotoquímicos ocurren en cada rango de energía.

2.4.4.2 Pirólisis

En este caso, las especies reactivas se generan térmicamente antes de ser depositadas en la ventana fría. Para ello se emplea un dispositivo compacto de cuarzo o algún otro material refractario.

Otra alternativa es la denominada pirólisis pulsada, desarrollada más recientemente por Maier, Reisenauer y colaboradores.^{20,21} Consiste

en un tubo capilar de aproximadamente 1 mm de diámetro interno y unos pocos centímetros de longitud concéntrico a un tubo exterior de óxido de aluminio. El calentamiento es proporcionado por un espiral de tungsteno que envuelve solo 1 cm del tubo capilar, generando temperaturas de hasta 2000 K. La muestra junto con el gas noble se hace pasar desde un balón a través del tubo pero de a pulsos de 2 milisegundos de duración, una vez que atraviesa el tubo es depositada en la ventana fría.

Existe además otra forma de pirólisis, menos convencional, que consiste en pasar la especie precursora a través de un tubo reactivo, o sea, que contenga alguna sustancia química que reaccione al ser calentada. Por ejemplo, se hizo pasar POCl_3 por un tubo que contenía Ag a 1100 K generándose la especie reactiva POCl , que fue caracterizada en matriz de Ar.²²

2.4.4.3 Celdas Knudsen

Las celdas Knudsen son dispositivos de metal o de algún material refractario, que poseen un orificio a través del cual es posible hacer pasar un flujo de gas. La celda posee en su interior un pequeño horno que puede alcanzar temperaturas en general de hasta 1100 K. En ese horno pueden colocarse muestras poco volátiles o metales para ser vaporizados y luego depositados en la ventana fría. También puede emplearse para realizar reacciones a altas temperaturas, depositando los productos para su posterior estudio. La primera celda Knudsen fue diseñada por Andrews y Pimentel para generar un haz de átomos de litio.²³

2.4.5. Métodos de Análisis

Existen diversas técnicas espectroscópicas empleadas en el estudio de matrices a bajas temperaturas. En el desarrollo de este capítulo se han mencionado las más ampliamente utilizadas y a continuación se discutirán las principales características de las espectroscopias IR y Raman, debido a que estas fueron las empleadas en este trabajo.

2.4.5.1. Espectroscopia IR de Especies Aisladas en Matrices

La espectroscopia IR es sin duda la técnica más utilizada para el estudio de matrices a bajas temperaturas. Esto se debe principalmente a la información que esta proporciona y a su fácil acceso.

El uso de espectroscopia IR para el estudio de matrices fue reportado por primera vez por Whittle, Dows y Pimentel en 1954.⁴ El avance de la tecnología ha permitido el desarrollo de espectrómetros IR por transformada de Fourier y también el mejoramiento de las fuentes de IR. Estos equipos modernos poseen una gran resolución y sensibilidad.

2.4.5.2. Espectroscopia Raman de Especies Aisladas en Matrices

Recién en 1965 se reportó el primer trabajo en matrices empleando espectroscopia Raman. En este trabajo se estudió al metano aislado en matriz de kriptón.²⁴

El empleo de espectroscopia Raman en comparación con IR resulta más dificultoso, debido a las siguientes razones:²⁵

- Las señales Raman son más débiles, por lo que se requiere en general el empleo de concentraciones más elevadas, dando origen en algunos casos a la formación de dímeros, trímeros, etc.
- Si se aumenta la potencia del láser para obtener mayores señales es probable que se genere un calentamiento local en la matriz, debido a la incidencia del haz, y se aceleren procesos de difusión
- La calidad del espectro Raman depende de cómo fue preparado el depósito de la matriz

Actualmente, muchos de estos problemas están superados ya que los espectrómetros Raman de última generación poseen una buena resolución y sensibilidad.

2.5 Preparación y Deposición de la Muestra

2.5.1 Elección del Gas de Matriz

En la mayoría de los experimentos se emplean gases nobles o nitrógeno para formar la matriz. De los gases nobles el más utilizado es

el argón, ya que para formar matrices de neón, se necesita alcanzar una temperatura de alrededor de 6 K y utilizar kriptón o xenón resultaría mucho más costoso. Además, como se mencionó anteriormente algunos experimentos se realizan empleando alguna especie reactiva, como monóxido de carbono, oxígeno, metano, etc. para formar la matriz o simplemente una mezcla gas reactivo/gas inerte.

En la Tabla 2.1 se muestran los principales gases utilizados en experimentos de matrices, indicando su temperatura de fusión (T_f), temperatura de ebullición (T_e) y además, la temperatura a la cual comienza a ser evidente el proceso de difusión (T_d).

Tabla 2.1 Propiedades térmicas de algunos gases empleados como gases de matriz.

gas	T_d (K)	T_f (K)	T_e (K)
Ne	10	24,5	27,1
Ar	35	83,9	87,4
Kr	50	116,6	120,8
Xe	65	161,2	166,0
N ₂	30	63,3	77,4
CH ₄	45	90,7	109,2
CO	35	68,1	81,7
O ₂	26	54,8	90,2
SF ₆	-	222,7	209,4 ^a

^a sublima

Es importante destacar que la pureza de los gases empleados como gases de matriz debe ser lo más elevada posible. En algunos casos la proporción de impurezas puede ser del orden de la muestra (especialmente cuando se emplean proporciones 1:1000 o menores). La técnica de matrices es una técnica muy sensible, por más baja que sea la concentración de las impurezas se observarán en el espectro, si es que

son activas a la espectroscopia que se esté utilizando. No solo es importante conocer las impurezas para asignar las bandas del espectro sino porque muchas de ellas (H_2O , O_2 , etc.) pueden reaccionar o formar complejos moleculares con las sustancias que se estén estudiando, dando origen a nuevas bandas en el espectro. Por ejemplo, en el estudio de CO_2 en matrices de argón se mencionó que la banda observada a $2346,0 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al complejo molecular $\text{CO}_2 \cdots \text{N}_2$.¹⁹ Esta absorción aparece porque el argón utilizado contiene N_2 como impureza. En la referencia 18 se realizó un análisis exhaustivo estudiando diferentes mezclas $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar}$ para corroborar el origen de esta banda.

2.5.2 Composición de la Matriz

La proporción más comúnmente utilizada de muestra:gas inerte está en el rango de 1:100 a 1:10000. Esta relación dependerá de muchos factores, entre ellos:

- La técnica de detección empleada, por ejemplo como ya se mencionó, la espectroscopia Raman es menos sensible que la IR, por lo que se utilizan normalmente concentraciones más altas de la muestra
- También existe un límite superior de concentración, ya que si la proporción de muestra es muy elevada respecto al gas de matriz, se perderá la condición de matriz, es decir, que la especie a estudiar se encuentre aislada en un ambiente inerte y esto se refleja en la forma de las bandas en el espectro
- Otro factor importante es el objetivo del estudio, por ejemplo cuando se desean estudiar interacciones moleculares se suelen usar altas proporciones de analitos porque justamente lo que se desea investigar es la interacción entre ambos

En general, la exactitud de la proporción muestra:gas inerte dependerá del método que se utilice para preparar la mezcla y también del método de deposición utilizado, que se discutirá más adelante.

Si la muestra utilizada posee una presión de vapor razonable a temperatura ambiente, de al menos 0,5-1 torr, entonces la mezcla con el gas inerte puede realizarse en una línea de vacío, transfiriendo la mezcla a un balón, por ejemplo de un litro, que luego se usará para formar el depósito. La proporción simplemente se determinará midiendo en el manómetro de la línea las presiones de la muestra y del gas de matriz.

Por otro lado, si la muestra es poco volátil, generalmente se la debe arrastrar con el gas inerte para poder depositarla en la ventana fría. Existen numerosos métodos para trabajar con sustancias poco volátiles, algunos se han discutido en este capítulo, por ejemplo las celdas Knudsen. En estos casos resulta más difícil estimar la proporción muestra:gas inerte.

Una vez preparada la mezcla es importante que ésta sea homogénea. En general, esto se garantiza introduciendo con cierta turbulencia el gas de matriz en el balón con la muestra. Pero algunos investigadores, prefieren asegurarse mezclando de manera mecánica los gases en el balón, empleando para ello un agitador magnético.

2.5.3 Deposición de la Matriz

Existen dos métodos para realizar la deposición de las sustancias en la ventana fría; el método de deposición continua y el de deposición por pulsos.

El método de deposición continua consiste en la adición lenta de los componentes que conformarán la matriz en la ventana fría. La deposición puede realizarse a partir de una mezcla que contenga la muestra y el gas de matriz, o la adición de ambos por separado, produciéndose la mezcla en el momento previo a la deposición. Esto proporciona a este método de deposición gran versatilidad, ya que por ejemplo pueden depositarse sustancias poco volátiles. Esta técnica emplea válvulas de aguja para regular el flujo de entrada de la mezcla o de los gases por separado. La velocidad de la deposición puede variar, generalmente entre 1-10 mmol h⁻¹, lo que hace al proceso lento, siendo esto una de las principales desventajas del método.

El método de deposición por pulsos fue desarrollado por Perutz y Turner²⁶ en 1973, y consiste en realizar una serie de condensaciones rápidas de la mezcla sobre la ventana fría. En este caso, se reemplaza la válvula de aguja por una llave de vacío común. Se requiere de un segmento o espacio previo a la entrada, de entre 10-30 cm³ (volumen del pulso), regulado por dos llaves, las cuales permiten o impiden el paso desde el balón, que contiene la mezcla, hacia la ventana fría. El depósito se realiza primero expandiendo la mezcla del balón hacia el segmento libre, y luego, se abre la llave más próxima al sistema permitiendo la deposición del volumen del segmento en la ventana (pulso). Esta operación se repite luego de unos segundos varias veces hasta depositar la cantidad de muestra deseada. En algunos laboratorios existen sistemas automáticos de deposición por pulsos. Este método presenta algunas ventajas respecto al de deposición continua:

- Mayor rapidez en la deposición
- Mayor calidad óptica de los depósitos formados
- Al realizarse la deposición en menor tiempo se evita la posibilidad de depositar en la matriz impurezas provenientes de pequeñas pérdidas en el sistema

Referencias

- ¹ Barnes, A. J.; Orville-Thomas, W. J.; Müller, A. y Gaufres, R.; *Matrix Isolation Spectroscopy*; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, Holland, **1981**.
- ² Mayer B.; *Low Temperature Spectroscopy*; American Elsevier Publishing Company, Inc.: New York, U.S.A., **1971**.
- ³ Dunkin, I.; *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University press Inc.: New York, U.S.A., **1998**.
- ⁴ Whittle E.; Dows, D. A. y Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943-1943.
- ⁵ Viswanathan, K. S.; Sankaran, K. y Sundararajan, K. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd., **2000**.
- ⁶ Griffith, D. W. T and Schuster G. *J. Atm. Chem.* **1987**, 5, 59.
- ⁷ Henning, Th. y Salama, F. *Science.* **1998**, 282, 2204.
- ⁸ Carduner, K.; Villa, M. y White, D. *Rev. Sci. Instrum.* **1984**, 55, 68.

- ⁹ Chapman, O. L. y Le Roux, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 282.
- ¹⁰ Andrews, L. y Keelan, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 99.
- ¹¹ Andrews, W. L. S. y Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2527.
- ¹² Andrews, W. L. S. y Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3637.
- ¹³ Baird, M. S.; Dunkin, I. R. y Poliakoff, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 904.
- ¹⁴ Lin, C. Y. y Krantz, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111-1112, 1316.
- ¹⁵ Chapman, O. L.; McIntosh, C. L. y Pacanasky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 244.
- ¹⁶ Pong, R. G. S. y Shirk, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 248.
- ¹⁷ Masamune, S.; Sagahara, Y.; Morio, K. y Bertie, J. E. *Canad. J. Chem.* **1976**, *54*, 2679.
- ¹⁸ Breda, S.; Reva, I.; Lapinski, L. y Fausto, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 929.
- ¹⁹ Gómez Castaño, J. A.; Fantoni, A. y Romano, R. M. *J. Mol. Struct.* **2008**, *881*, 68.
- ²⁰ Maier, G.; Preiss, T. y Reisenauer, H. P. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 779.
- ²¹ Maier, G.; Pacl, H.; Reisenauer, H. P.; Meult, A. y Janoschek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12712.
- ²² Binnewies, M.; Lakenbrink, M. y Schnöckel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *497*, 7.
- ²³ Andrews, W. L. S. y Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2361.
- ²⁴ Cabana, A.; Anderson, A. y Sarvoie, R. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1122.
- ²⁵ Ferraro, J. R.; Nakamoto, K. y Brown C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*; Academic Press. **2003**.
- ²⁶ Perutz, R. N. y Turner, J. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1973**, *69*, 452.

CAPÍTULO 3

CÁLCULOS COMPUTACIONALES

3.1 Introducción

La química computacional se utiliza como una herramienta fundamental de la química moderna. Puede ser empleada de diferentes maneras; una es *post facto*, es decir para interpretar resultados experimentales. Por ejemplo, si los productos de fotólisis de una determinada sustancia en matriz corresponden a especies nuevas desconocidas no se podrán comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura. En esta situación la química computacional es una herramienta fundamental para el análisis y la caracterización de las nuevas especies formadas. También puede emplearse para realizar cálculos *a priori* optimizando el diseño de un determinado proceso experimental. Además se pueden predecir propiedades de sustancias que por sus características resulten muy dificultosas de medir experimentalmente, por ejemplo reacciones que ocurren en la alta atmósfera o que involucran compuestos explosivos o tóxicos.

Los métodos más importantes utilizados para calcular propiedades moleculares son: la mecánica molecular, los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio* y los métodos de los funcionales de la densidad. La mecánica molecular no es un método mecanocuántico y considera a la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, expresando su energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace, y otros parámetros.

Los métodos semiempíricos son métodos mecanocuánticos pero en lugar de emplear el Hamiltoniano molecular correcto emplean un Hamiltoniano más simple y parámetros cuyos valores se ajustan con datos experimentales o con resultados de cálculos *ab initio*. En contraste, un cálculo *ab initio* (o de primeros principios) usa el Hamiltoniano correcto, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores

de algunas pocas constantes físicas fundamentales. Sin embargo, hay que tener presente que un método *ab initio* no es estrictamente exacto, se hacen aproximaciones para poder resolver matemáticamente la ecuación de Schrödinger, como la aproximación de Born-Oppenheimer o las suposiciones hechas en el método de Hartree-Fock.

El método de los funcionales de la densidad no calcula la función de onda molecular, sino la densidad de probabilidad electrónica molecular, ρ , a partir de la cual obtiene la energía electrónica molecular.

En este trabajo se emplearon métodos *ab initio* y de los funcionales de la densidad, los que se describirán brevemente en este capítulo.

La química computacional constituye una herramienta fundamental para el estudio de complejos moleculares. En este capítulo también se describe el cálculo de las propiedades de los complejos moleculares (energía de interacción, geometría del complejo, espectro vibracional, etc.) dándole fundamental importancia a los diferentes métodos y estrategias para eliminar o minimizar el error de superposición de bases (BSSE).

Existen numerosos libros sobre química cuántica y computacional. Este capítulo está basado fundamentalmente en los siguientes libros: *Química Cuántica*,¹ *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*,² *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*,³ *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*,⁴ *Introduction to the Computational Chemistry*,⁵ así como también diferentes publicaciones que se citan a lo largo del capítulo.

3.2 Breve Descripción de los Métodos *ab initio*

3.2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La mayoría de los sistemas de interés químico pueden resolverse a través de la mecánica cuántica no relativista empleando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano o energía, $\Psi(r, R)$ es la función de onda, que depende de las coordenadas electrónicas (r) y nucleares (R), y E corresponde a la energía del estado estacionario descrito a través de la función de onda $\Psi(r, R)$. El autovalor más bajo de energía corresponde al estado estacionario fundamental del sistema. Para una dada molécula el operador Hamiltoniano puede expresarse:

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (2)$$

Los dos primeros términos de la ecuación (2) corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones y núcleos; el tercer término corresponde a la atracción coulombica entre núcleos y electrones y los últimos dos términos representan la repulsión entre núcleos y electrones, respectivamente. En la ecuación (2) tanto los electrones como los núcleos se consideran partículas puntuales y además se desprecian las interacciones espín-orbita y otras interacciones relativistas.

Para resolver la ecuación de Schrödinger se utiliza la aproximación de *Born-Oppenheimer*, donde los núcleos se consideran fijos en una determinada configuración, despreciando el movimiento nuclear (\hat{T}_N). Además el término de repulsión núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) toma un valor constante para cada configuración adoptada. Los términos restantes de la ecuación (2) constituyen el denominado Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el}(r; R) = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (3)$$

La energía puramente electrónica y la función de onda electrónica se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4)$$

Tanto el Hamiltoniano electrónico como la función de onda electrónica dependen explícitamente de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las coordenadas nucleares. La energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear (U) para cada configuración nuclear viene dada por:

$$U = E_{el} + \hat{V}_{NN}(R) \quad (5)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer es de gran importancia en química cuántica y se fundamenta en la diferencia de masas existente entre núcleos y electrones. Esta diferencia hace al movimiento nuclear mucho más lento que el electrónico y permite considerar a los núcleos fijos en una configuración determinada resolviendo así la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico para esa configuración.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger para cada configuración nuclear es posible obtener una hipersuperficie de la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear (U) y el o los mínimos (si es que lo tiene) de esta hipersuperficie corresponde a la o las estructuras de equilibrio de la molécula.

3.2.2 Método de Hartree-Fock

Debido al término de repulsión interelectrónica no es posible resolver exactamente la ecuación de Schrödinger para sistemas con más de un electrón. Sin embargo, existe un amplio número de métodos que permiten la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectrónicos, entre ellos el método de *Hartree-Fock* (HF).

El método de Hartree-Fock (HF) considera 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.

La función de onda Hartree-Fock molecular se describe como un producto antisimétrico (determinante de Slater) de espín-orbitales, siendo cada espín-orbital (χ_i) el producto de un orbital espacial (ϕ_i) y una función de espín (α o β), para una molécula N-electrónica:

$$|\Psi_{HF}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (6)$$

La expresión de la energía electrónica molecular *Hartree-Fock*, E_{HF} , viene dada por:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle + V_{NN} \quad (7)$$

Entonces, la energía molecular de Hartree-Fock para una molécula de capa cerrada es:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (8)$$

donde H_{ii}^{core} es:

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \chi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (9)$$

donde $\hat{H}^{core}(1)$ es el operador Hamiltoniano de core de un electrón:

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{1\alpha} \quad (10)$$

es la suma del operador energía cinética para el electrón 1 y los operadores energía potencial para las atracciones entre el electrón 1 y los núcleos. Las sumas sobre i y j se extienden a los $N/2$ orbitales ocupados, ϕ_i , de la molécula N -electrónica. Las integrales de Coulomb, J_{ij} y de Intercambio, K_{ij} , se extienden a las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2, y tienen la siguiente expresión:

$$J_{ij} \equiv \langle \chi_i(1)\chi_j(2) | 1/r_{12} | \chi_i(1)\chi_j(2) \rangle \quad (11)$$

$$K_{ij} \equiv \langle \chi_i(1)\chi_j(2) | 1/r_{12} | \chi_j(1)\chi_i(2) \rangle \quad (12)$$

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales, χ_i , que minimizan la integral variacional E_{HF} . Los OM Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen:

$$\hat{F}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \quad (13)$$

donde ε_i es la energía orbital, y el operador de Fock, \hat{F} , es:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (14)$$

donde el operador de Coulomb \hat{J}_j y el operador de intercambio \hat{K}_j están definidos por:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\chi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (15)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \chi_j(1) \int \frac{\chi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (16)$$

donde f es una función arbitraria, y las integrales son integrales definidas para todo el espacio.

El operador de Coulomb es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $|\chi_j(2)|^2$; el factor 2 en la ecuación (14) aparece debido a que hay dos electrones en cada orbital espacial. El operador de intercambio no tiene una interpretación física simple, pero proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

El verdadero operador Hamiltoniano y la función de onda dependen de las coordenadas de los N electrones. El operador Hamiltoniano de Fock es un operador de un electrón y solo incluye las coordenadas de este electrón. El operador de Fock depende de sus propias funciones propias que inicialmente no se conocen, es por eso que las ecuaciones de Hartree-Fock deben resolverse mediante un procedimiento iterativo. Por esta razón en general se refiere al método de Hartree-Fock como *método del campo autoconsistente* (en inglés self-consistent field, SCF).

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el propuesto por Roothaan en 1951 y consiste en expandir los orbitales espaciales ϕ_i como combinaciones lineales de una serie de funciones base de un electrón γ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \gamma_s \quad (17)$$

Para representar exactamente los OM χ_i , las *funciones base* γ_s deberían formar una serie completa, lo que requiere un número infinito de funciones base. En la práctica, se utiliza un número finito, b , de funciones base. Si b es lo suficientemente grande y las funciones γ_s se eligen convenientemente, se puede representar los OM con un error despreciable. La sustitución del desarrollo (17) en las ecuaciones de Hartree-Fock (13) conforman las ecuaciones de *Hartree-Fock-Roothaan* que se deben resolver mediante un proceso iterativo, obteniéndose los coeficientes de la combinación lineal de funciones base y las energías de los OM.

Una de las limitaciones más importantes que presenta el método de Hartree-Fock es que no considera la correlación electrónica. Es decir, solo tiene en cuenta en forma promediada la repulsión interelectrónica, pero no considera explícitamente la interacción electrón-electrón.

Existen numerosos métodos que incluyen la correlación electrónica: el método de Interacción de Configuraciones (CI), el método de Coupled Clusters o Clusters Acoplados (CC), los métodos multiconfiguracionales, dentro de los cuales el más difundido es el SCF Multiconfiguracional (MSCF) y los métodos que emplean la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP).

En la siguiente sección se discutirán los métodos de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset por haber sido empleados en la realización de este trabajo.

3.2.3 Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)

El método posiblemente más popular para el cálculo de la energía de correlación hasta la utilización en forma masiva de la teoría de los

funcionales de la densidad, está basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT). En 1934, Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock; esta forma de MBPT se llama *teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)*.

La idea general de la teoría de perturbaciones es que el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (18)$$

donde $\hat{H}^{(0)}$ es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, del cual conocemos la solución, \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema perturbado y \hat{H}' es la perturbación.

El objetivo es relacionar las autofunciones y autovalores desconocidos del sistema perturbado con las autofunciones y autovalores conocidos del sistema sin perturbar. Omitiendo la demostración que puede encontrarse en la mayoría de los libros citados en la introducción de este capítulo, por ejemplo en la referencia 1, la energía exacta para el n-ésimo nivel no degenerado puede expresarse:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (19)$$

De manera similar, la función de onda exacta del n-ésimo nivel no degenerado del sistema puede expresarse:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (20)$$

donde $\Psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ son las correcciones de la función de onda y energía de orden k, para k=1, 2, 3, etc.

Analizando el estado fundamental del sistema, es decir n=0, la corrección de primer orden MP a la energía, $E_0^{(1)}$, viene dada por:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (21)$$

También puede demostrarse que:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}} \quad (22)$$

Por lo tanto para mejorar la energía de Hartree-Fock es necesario al menos la corrección de segundo orden, que puede expresarse como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (23)$$

Tomando la energía molecular como la suma de la energía de Hartree-Fock y la corrección de segundo orden obtenemos un cálculo designado MP2 o MBPT(2), donde el 2 indica que se incluyó hasta la corrección de segundo orden. Los cálculos MP que incluyan correcciones de mayor orden se denominan MP3, MP4, etc., según incluyan hasta correcciones de orden 3, 4, etc. El MP más comúnmente utilizado es el MP2; el siguiente más usado es el MP4, que es mucho más costoso en lo que refiere al tiempo de cálculo.

Una de las ventajas más importantes de los métodos MP es que son consistentes en tamaño, lo que los hace particularmente útiles para estudiar complejos moleculares. Sin embargo, hay que tener presente que estos métodos no son variacionales y pueden predecir una energía por debajo de la energía verdadera.

3.3 Teoría del Funcional de la Densidad

Ya desde los comienzos de la Química Cuántica se pensó en utilizar a la densidad electrónica en lugar de la función de onda para obtener las propiedades del sistema. Esto presenta una importante ventaja ya que la densidad depende únicamente de tres coordenadas espaciales, mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las partículas que componen el sistema.

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades

electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, ρ_0 . Se dice que la energía electrónica del estado fundamental es una *funcional* de ρ_0 . La *teoría del funcional de la densidad* (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 .

El teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 , sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. Sin embargo, el teorema no dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni como obtener ρ_0 sin obtener previamente la función e onda. En el año 1965, Kohn y Sham desarrollaron un método práctico para obtener ρ_0 y así calcular E_0 . Este método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación de KS da lugar a resultados aproximados.

Según el formalismo de Kohn-Sham, la energía electrónica del estado fundamental puede expresarse como la suma de diferentes términos:

$$E_0 = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (24)$$

donde E_T es el término correspondiente a la energía cinética, E_V incluye la atracción electrón-núcleo y la repulsión núcleo-núcleo, E_J es la energía de repulsión electrónica y E_{XC} es la energía intercambio y correlación electrónica. El funcional desconocido es el que proporciona la energía de intercambio y correlación. Sin embargo, existe un amplio número de funcionales para calcular de manera aproximada la energía de intercambio y de correlación. Básicamente pueden mencionarse tres aproximaciones: la Aproximación de la Densidad Local (LDA), la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y la Aproximación del Gradiente Meta Generalizado (mGGA). Además existen los funcionales denominados híbridos, en los cuales la energía de intercambio es una combinación lineal de la energía de intercambio de Hartree-Fock y la de

la aproximación GGA, mientras que la energía de correlación es igual a la de la aproximación GGA, es decir:

$$E_{XC}^{GGAh} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (25)$$

donde a es el coeficiente de mezcla.

El empleo de la teoría del funcional de la densidad presenta como principal ventaja la inclusión de la correlación electrónica sin un elevado costo computacional. Parte de los cálculos computacionales presentados en este trabajo se realizaron empleando el funcional B3LYP, desarrollado por Becke.⁶ El funcional B3LYP es un funcional híbrido de tres parámetros ajustados con datos experimentales.

En la literatura existen numerosos trabajos que validan la utilización del método DFT para el estudio de complejos moleculares, observándose buena concordancia con los resultados obtenidos a partir de métodos post-Hartree-Fock.^{7,8,9,10}

3.4 Funciones Base

Para realizar cálculos computacionales empleando cualquiera de los métodos discutidos a lo largo de este capítulo, es necesario elegir un conjunto de funciones base para expresar los OM, como se mencionó en la sección 3.2.2.

Habitualmente, las funciones de base γ_s (ecuación 17) se toman como orbitales atómicos centrados en los núcleos. Los orbitales hidrogenoides (orbitales tipo Slater, STO) tienen un comportamiento de la forma $\exp(-\xi r)$, donde r es la distancia al núcleo y el parámetro ξ se denomina exponente orbital. Una *base mínima* de STO consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo.

Una *base doble zeta (DZ)* se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales ξ (zeta). Cada función de base γ_s tiene sus propios coeficientes variacionales determinados independientemente, c_{si} . El número de

parámetros variacionales en una función de onda en una base doble zeta, es dos veces los de la función de onda en una base mínima. En una *base triple zeta (TZ)* se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

Una *base de valencia desdoblada (SV)* usa dos (o más) STO para cada OA de valencia pero solamente un STO de capa interna (core). Es decir, una base SV es mínima para los OA de capa interna, y doble zeta (o triple zeta o superior) para cada orbital atómico de valencia.

Los OA se distorsionan en su forma y tienen sus centros de carga desplazados como consecuencia de la formación de la molécula. Para permitir esta *polarización*, se añaden STO a las funciones base cuyos números cuánticos son mayores que el l máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo. Tal base es una *base polarizada*.

Para el estudio de aniones, complejos moleculares o compuestos con pares libres que poseen una densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo, se adicionan funciones *difusas*. Una función difusa es una función con un exponente orbital muy pequeño.

La evaluación de las integrales empleando STO se hace muy dificultosa incluso para moléculas pequeñas; es por eso que estos orbitales tipo Slater se reemplazan por funciones gaussianas de la forma $\exp(-\alpha r^2)$. La dependencia del exponencial con la distancia al cuadrado simplifica notablemente las integrales, especialmente aquellas que involucran varios centros atómicos. En lugar de usar las funciones gaussianas individuales como funciones base, se reemplaza cada OA como una combinación lineal normalizada de unas cuantas gaussianas:

$$\gamma_s = \sum_u d_{us} g_u \quad (26)$$

donde g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas centradas en el mismo átomo. Los *coeficientes de contracción* d_{us} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo, en la ecuación (26) γ_s se denomina *función tipo gaussiana contraída (CGTF)*, y las g_u se llaman *gaussianas primitivas*. Usando como bases gaussianas contraídas, en lugar de

primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar, lo que ahorra mucho tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción son elegidos correctamente.

Las clasificaciones dadas para las bases STO también se aplican a las bases CGTF. Por ejemplo, una *base mínima* de gaussianas contraídas consta de una función gaussiana contraída para cada OA de capa interna y para cada OA de la capa de valencia. Una base DZ tiene dos CGTF para cada uno de tales OA, y una DZP añade gaussianas contraídas con valores de l más altos a la serie DZ.

En cálculos moleculares que usan funciones de base CGTF, los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción de las funciones de base se mantienen fijos en los valores predeterminados de las bases usadas. Por lo tanto, en un cálculo con base mínima CGTF, no hay forma de ajustar los tamaños de las funciones de base a los diferentes entornos moleculares. Usando una base doble zeta, se permite que los OA varíen de una molécula a otra.

La serie 3-21G (definida para los átomos comprendidos entre H y Xe) y la serie 6-31G (definida para los átomos comprendida entre H y Zn) son series de bases de valencia desdoblada de CGTF. En la serie 3-21G, cada OA de capa interna se representa por una simple CGTF, que es combinación de tres gaussianas primitivas; para cada OA de la capa de valencia hay dos funciones de base, una de las cuales es una CGTF, que es una combinación lineal de dos primitivas gaussianas y una gaussiana con una primitiva. La serie 6-31G usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna y representa cada OA de la capa de valencia con una CGTF con tres primitivas y una gaussiana con una primitiva. Los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción d_{us} se determinaron usando estas bases para minimizar las energías SCF de átomos. Sin embargo, en la base 3-21G, los exponentes orbitales que se obtuvieron para el H en un cálculo atómico se aumentaron empleando un factor de escala, y en la serie 6-31G, los exponentes orbitales de valencia del H y desde el Li hasta el O, están escalados para que sean más apropiados para cálculos moleculares.

La base 6-31G* (definida para los átomos comprendidos entre H y Zn) es una base doble zeta polarizada que añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas del tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn. La base 6-31G** añade a la serie 6-31G* una serie de tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y de helio. Las series 6-31G* y 6-31G** se denotan algunas veces como 6-31G(d) y 6-31G(d,p).

Para átomos del segundo período, los orbitales d contribuyen significativamente al enlace. Para permitir eso, las bases 3-21G^(*) (definida para los átomos comprendidos entre H y Ar) se construyen por la adición a la serie 3-21G de una serie de seis funciones gaussianas de tipo d sobre cada átomo del segundo período. Para H-Ne, la serie 3-21G^(*) (que también se denomina 3-21G*) es la misma que la serie 3-21G.

Las bases 3-21+G y 6-31+G* se forman a partir de las series 3-21G y 6-31G* por la adición de cuatro funciones altamente difusas (s , p_x , p_y , p_z) sobre cada átomo distinto del hidrógeno. Las series 3-21++G y 6-31++G* también incluyen una función s altamente difusa sobre cada átomo de hidrógeno.

Dunning y sus colaboradores han desarrollado las bases CGTF, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z (conjuntamente denominadas cc-pVXZ), diseñadas para el uso en los métodos de cálculo que incluyan la correlación electrónica. Aquí, cc-pVDZ quiere decir correlación consistente con las funciones doble zeta de valencia polarizadas. Para los átomos del primer período la serie cc-pVDZ es $[3s2p1d]$, y la serie cc-pVTZ es $[4s3p2d1f]$. La adición de las funciones difusas para estas series, da las series aumentadas aug-cc-pVDZ, etc.

Para los elementos más pesados de la tabla periódica existe una serie de funciones base referidas al potencial efectivo core (ECP), por lo que se las denomina funciones pseudopotenciales. Es decir, solo se tienen en cuenta los electrones de valencia y la carga nuclear considerada es la efectiva, teniendo en cuenta el apantallamiento

ocasionado por los electrones core. Las funciones ECP más ampliamente utilizada son las desarrolladas por Hay y Wald,^{11,12,13} denominadas funciones LANL por ser desarrolladas en Los Alamos National Laboratory. En este trabajo se empleó la base LANL2DZ para los cálculos que involucraron átomos como Br, Se u otros átomos pesados.

3.5 Error de Superposición de Bases (BSSE)

Para calcular la energía de interacción de un complejo molecular AB, siendo A y B las moléculas que lo conforman, el procedimiento más simple consiste en calcular la diferencia entre las energías del complejo AB y las dos especies A y B:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (27)$$

Sin embargo, este procedimiento implica una inconsistencia. Cuando se calculan las energías correspondientes a cada fragmento A o B, se utiliza una determinada cantidad de funciones base que depende de la cantidad de átomos que conforman a los fragmentos A y B. Sin embargo, cuando se calcula la energía del complejo molecular se utilizan todas las funciones bases de A y B, lo que produce una disminución artificial en la energía del complejo. Esta disminución artificial se conoce como error de superposición de bases (BSSE).

Desde que este error fue considerado por primera vez en 1969¹⁴ se han desarrollado una serie de métodos y estrategias para eliminarlo o al menos minimizarlo. Obviamente, la forma natural de eliminarlo es utilizando un conjunto infinito de bases pero esto no es factible desde el punto vista práctico. En general, se observa que al aumentar el tamaño de la base, el error BSSE disminuye. Es por este motivo, que ciertos autores prefieren emplear bases grandes para el cálculo y despreciar el error BSSE.^{15,16}

Existen dos clases de métodos para corregir el BSSE, los métodos *a posteriori* y los métodos *a priori*, según se obtenga una energía de interacción que luego deba ser corregida (*a posteriori*) o directamente la energía de interacción corregida (*a priori*). Los métodos *a posteriori* se

basan en la corrección de sobrepeso, en inglés counterpoise (CP), desarrollado por Boys y Bernardi¹⁷ en 1970, que ha dado origen a numerosas discusiones que incluso perduran hasta el día de hoy. Dentro de los métodos *a priori* que pueden encontrarse en la literatura pueden mencionarse: la aproximación del Hamiltoniano Químico (CHA) desarrollado por Mayer¹⁸ en 1983, la aproximación denominada "Constrained Dimer Function" (CDF),¹⁹ la aproximación "Strictly Monomer Molecular Orbital" (SMMO) desarrollada por Cullen²⁰ en 1991, el método SCF-MI propuesto por Gianinietti^{21,22} y colaboradores y reformulado por Iwata.²³

Además de los métodos *a priori* mencionados existen en la literatura numerosos métodos,^{24,25,26} que al igual que los anteriores (excepto los métodos CHA y los SCF-MI) no resultaron apropiados y por ese motivo no se ha continuado con su desarrollo.

Los métodos CHA y CP dan correcciones BSSE similares, a pesar de ser dos métodos muy diferentes. También se ha observado que cuando se incrementa el tamaño de la base los resultados obtenidos por CHA y CP convergen a un mismo resultado más rápidamente que la desaparición del BSSE.²⁷

En esta sección se presenta en forma detallada el método CP, debido a que fue el formalismo empleado para obtener la energía de interacción de los complejos estudiados en este trabajo.

3.5.1 El método CP

Para obtener la energía de interacción sin el error debido a la superposición de bases, Boys y Bernardi¹⁷ propusieron calcular la energía de los fragmentos A y B con la misma cantidad de funciones bases empleadas para calcular la energía del complejo AB. Así, por ejemplo, la energía de A se calcula empleando no solamente las funciones base de A sino también las del fragmento B, localizadas en las mismas posiciones que en B solo que sin la presencia de los núcleos y los electrones de B, por lo que a estas funciones se las denomina orbitales "fantasmas" (en inglés: "ghost" orbitals). De esta forma, la energía de A será menor cuando se utilicen además de las funciones

base de A las funciones “fantasmas”. Lo mismo ocurre con B y cuando se calcula la diferencia de energías entre la energía del complejo molecular AB y las de los fragmentos A y B calculadas todas con la misma cantidad de funciones base se obtiene la energía corregida por el método CP. Las energías de interacción sin corregir y corregida empleando el método CP pueden expresarse:

$$\Delta E^{s/corr} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (28)$$

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (29)$$

En las ecuaciones (28) y (29), E(AB), E(A) y E(B) corresponde a la energía del complejo y de los fragmentos A y B respectivamente, los superíndices representan a las funciones base empleadas y los subíndices la geometría utilizada para el cálculo. Por ejemplo, $E_{AB}^{AB}(A)$, corresponde a la energía de la especie A que presenta la misma geometría que en el complejo AB y que fue calculada empleando las mismas funciones base que para el cálculo de AB.

El error de superposición de bases BSSE puede calcularse simplemente como la diferencia entre las energías de interacción sin corregir y corregida por el método CP, siempre que las geometrías empleadas para calcular los fragmentos, A y B, sean las que los fragmentos presentan en el complejo AB.²⁸ Pero según la ecuación (28), $\Delta E^{s/corr}$ ha sido definida a partir de las energías de los fragmentos calculadas con la geometría que estos poseen en el equilibrio, no con la que presentan en el complejo. Aunque esta diferencia en energía es pequeña será tenida en cuenta. El error BSSE puede expresarse como:

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_{AB}^B(B) \quad (30)$$

donde $E_{AB}^A(A)$, representa la energía del fragmento A con la geometría que presenta en el complejo pero calculada empleando únicamente sus

funciones base y de forma análoga $E_{AB}^B(B)$ es la energía del fragmento B con la geometría que presenta en el complejo pero empleando únicamente sus propias funciones base. Podemos expresar la diferencia entre la energía de interacción sin corregir y la corregida por el método CP como:

$$\Delta E^{s/corr} - \Delta E^{CP} = -BSSE + E_A^A(A) + E_B^B(B) - E_{AB}^A(A) - E_{AB}^B(B) \quad (31)$$

y expresar como $-GEOM$ a los términos extras a BSSE que aparecen en el miembro izquierdo de la ecuación (31):

$$GEOM = E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_B^B(B) \quad (32)$$

El término GEOM tiene en cuenta la energía, aunque pequeña, debida a los cambios de geometría que sufren los fragmentos cuando forman el complejo AB. El término GEOM es siempre positivo y muchos autores lo denominan energía de relajación.²⁹

Según Nagy *et al.*³⁰ se define a la energía de interacción, ΔE , como:

$$\Delta E = E^{CP} + GEOM = \Delta E^{s/corr} - BSSE \quad (33)$$

El término BSSE como ha sido definido es negativo y por lo tanto en la ecuación (33) aumenta el valor de $\Delta E^{s/corr}$, que como se discutió anteriormente y debido al BSSE resulta ser artificialmente más bajo.

Es importante mencionar que tanto las energías del complejo AB como las de los fragmentos pueden ser corregidas por la energía del punto cero (ZPE). Esta corrección es necesaria si se desea comparar con datos de energía obtenidos experimentalmente.

Además es importante aclarar que muchas veces en la literatura los términos energía de interacción y energía de estabilización son utilizados indistintamente, sin embargo la energía de estabilización se

define como la energía necesaria para formar el complejo AB a partir de los fragmentos A y B que inicialmente se encuentran infinitamente separados.

La corrección debida a la superposición de bases fue relacionada tradicionalmente al concepto de energía de interacción, sin embargo como se discutirá en la sección 3.5.2 este error afecta la forma de la superficie de energía potencial (PES) del complejo.

3.5.2 PES y el error BSSE

Se ha mencionado anteriormente que el método CP ha sido muy discutido desde su origen, siendo uno de los problemas el hecho de ser un método *a posteriori*. La presencia del error BSSE causa una energía de interacción entre los fragmentos artificialmente mayor que ocasiona una distancia intermolecular menor a la que se observaría de no estar presente. Esto obviamente, ocasiona una diferencia en la constante de fuerza y consecuentemente, en la frecuencia vibracional.

En la Figura 3.1 se muestran las superficies de energía potencial normal y la optimizada considerando el error BSSE. El primer trabajo que consideró la influencia del error BSSE sobre la geometría del complejo molecular fue llevado a cabo en 1975 por Diercksen *et al.*³¹ para estudiar al dímero del agua. A partir de esta publicación aparecieron en la literatura numerosos trabajos donde calculan los parámetros geométricos considerando el error BSSE,^{32,33} sin embargo la optimización debía hacerse punto a punto. Hasta que en 1996 Simon y colaboradores³⁴ desarrollaron un procedimiento de optimización automatizado, que fue luego incorporado al programa *Gaussian* y que está disponible en *Gaussian03*,³⁵ que fue el programa empleado en la realización de este trabajo.

El proceso consiste en encontrar la geometría que minimice la energía de interacción ΔE , que según las ecuaciones (30) y (33) puede expresarse como:

$$\Delta E = \Delta E^{s/corr} - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) \quad (34)$$

donde $\Delta E^{s/corr}$ está definido por la ecuación (28). Con el fin de encontrar los puntos estacionarios de la ecuación (34) con respecto a la geometría del complejo molecular, deben calcularse las derivadas de la energía de interacción respecto a las coordenadas internas del complejo (p_j). Las energías $E_A^A(A)$ y $E_B^B(B)$ incluidas en la expresión de $\Delta E^{s/corr}$ no son funciones de la geometría del complejo y por lo tanto sus derivadas respecto de p_j siempre valen cero. La derivada de la ecuación (34) puede expresarse:

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial p_j} = \frac{\partial E_{AB}^{AB}(AB)}{\partial p_j} - \frac{\partial E_{AB}^{AB}(A)}{\partial p_j} - \frac{\partial E_{AB}^{AB}(B)}{\partial p_j} + \frac{\partial E_{AB}^A(A)}{\partial p_j} + \frac{\partial E_{AB}^B(B)}{\partial p_j} \quad (35)$$

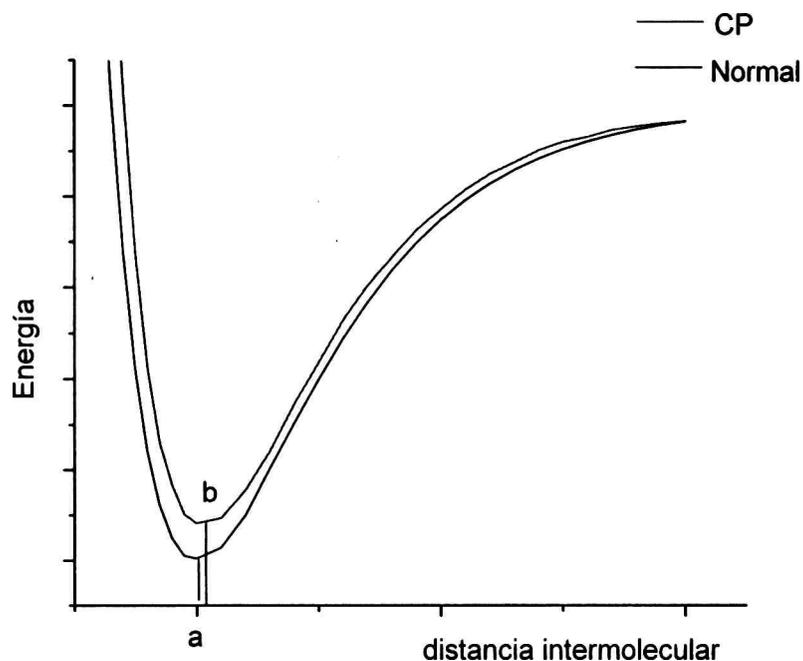


Figura 3.1 Comparación entre las superficies obtenidas mediante un cálculo normal y a través de una optimización-CP. Las letras a y b representan sus respectivos mínimos.

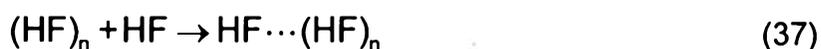
Para calcular el gradiente y encontrar la geometría para la cual la energía de interacción sea mínima debe calcularse el valor de la derivada para cada p_j . Esta geometría corresponde al mínimo de la superficie de energía potencial corregida por BSSE.

3.5.3 Agregados Moleculares

En la sección 3.5.1 se ha descrito en detalle el método CP para la corrección de la energía de interacción en complejos moleculares que se componen únicamente de dos fragmentos o moléculas.

La corrección BSSE en complejos moleculares de más de dos fragmentos no es una magnitud aditiva. El cálculo de la corrección BSSE en clusters o agregados moleculares no es un tema muy discutido en la literatura.³⁶

En 1993 Turi y Dannenberg³⁷ observaron que la corrección BSSE en agregados moleculares de fluoruro de hidrógeno daba diferentes resultados si el HF se adiciona a un extremo o al otro de la cadena de $(\text{HF})_n$, según:



Es decir cuando se utilizan los valores de BSSE calculados considerando las ecuación (36) ó (37) se obtienen diferentes energías de interacción para el mismo agregado molecular, lo que es inaceptable. Turi y Dannenberg propusieron una manera de calcular el error BSSE de modo que no dependa de la forma en que el agregado molecular se construya. El método consiste en definir fragmentos del agregado como subunidades monoméricas, de tal manera que el error BSSE puede calcularse como se calcula para agregados de solo dos fragmentos.

El método propuesto por Turi y Dannenberg resuelve el problema de la ambigüedad existente en el cálculo del error BSSE según se considere el proceso descrito por la ecuación (36) ó (37). Sin embargo, no permite explicar todos los efectos que produce el agregado sucesivo

de monómeros sobre las interacciones presentes en el agregado molecular. Para ello hay que emplear métodos que consideran efectos BSSE de orden superior, que solo se mencionarán ya que no fueron utilizados en este trabajo.

Los métodos que permiten calcular de manera precisa la energía de interacción en agregados moleculares son: el método denominado SSFC³⁸ (del inglés: Site-Site Function Counterpoise), el método de adición por pares PAFC³⁸ (del inglés: Pairwise Additive Function Counterpoise) y el método VMFC (del inglés: Valeron-Mayer Function Counterpoise) propuesto por White y Davidson³⁹ y luego generalizado por Valeron y Mayer⁴⁰.

3.6 Algunos Ejemplos Ilustrativos

En esta sección se presentan algunos cálculos computacionales a fin de ejemplificar todo lo discutido a lo largo de este capítulo. Se muestran los resultados obtenidos para el complejo molecular 1:1 formado entre el sulfuro de carbono, CS₂ y el Cl₂ en fase gaseosa, empleando dos aproximaciones diferentes B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*.

Cuando se desea determinar el o los mínimos de la superficie de energía potencial lo más conveniente es realizar barridos, en este caso de la distancia intermolecular y del ángulo definido por las dos moléculas. Estos barridos pueden realizarse como barridos simples, fijando todas las demás variables y permitiendo que la variable de interés cambie entre los valores que se deseen considerar o puede realizarse un barrido doble, en el que las dos variables puedan ir variándose al mismo tiempo. En la Figuras 3.2 y 3.3 se presentan barridos de distancia intermolecular y ángulo, respectivamente, para el complejo molecular SCS...Cl₂, realizados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Las distancias se variaron en intervalos de 0,1 Å desde 2,0 Å hasta 4,0 Å; en la Figura 3.2 se muestra solo una porción del barrido para que se observe más claramente el mínimo, ubicado alrededor de 3,3 Å. El barrido de ángulo se realizó desde 60° hasta 180° variando en intervalos de 10° y como puede observarse en la Figura 3.3 el mínimo se encuentra alrededor de

los 100° . En la Figura 3.4 se muestra una porción del barrido doble, que se realizó en los mismos intervalos que los barridos simples, tanto de distancia como de ángulo. En el barrido doble, el mínimo se observa a la misma distancia, $3,3 \text{ \AA}$ y al mismo ángulo, 100° , que en el caso de los barridos simples.

Una vez realizados los barridos de ángulo y distancia se optimiza la geometría del complejo molecular partiendo de una estructura inicial con la distancia intermolecular y el ángulo obtenidos en los barridos. En la Figura 3.5 se muestra una representación esquemática del complejo y en la Tabla 3.1 se presentan los parámetros geométricos obtenidos por ambos modelos. En la Tabla 3.1 se muestran también resultados obtenidos de la superficie de energía potencial corregida mediante el procedimiento CP explicado en la sección anterior. Puede observarse que la distancia intermolecular corregida utilizando ambos modelos es mayor que la obtenida a partir de la superficie normal.

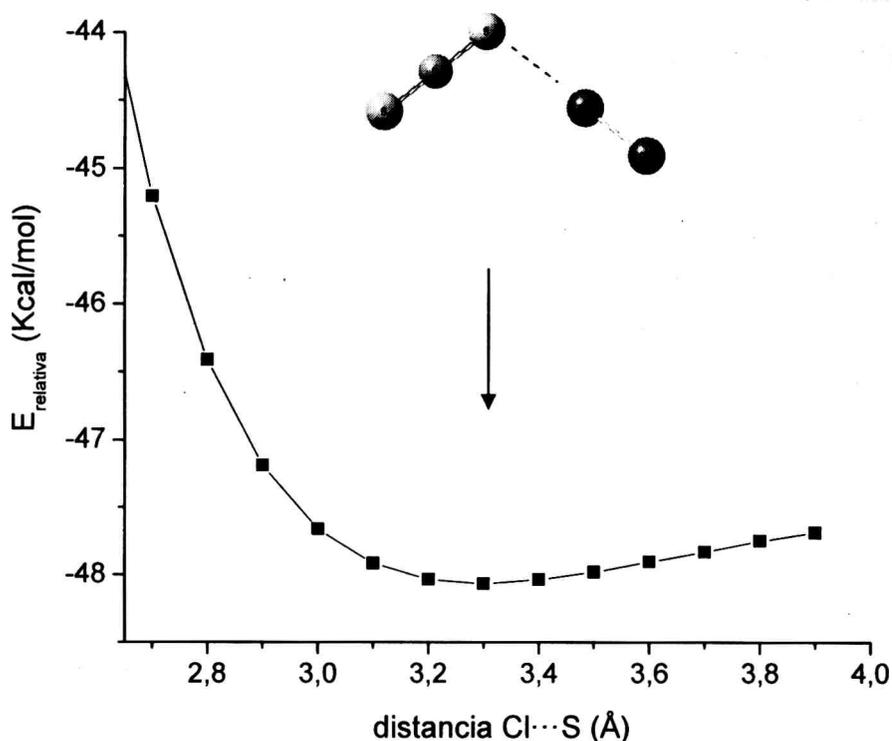


Figura 3.2 Porción del barrido de la distancia intermolecular para el complejo $\text{SCS}\cdots\text{Cl}_2$ realizado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

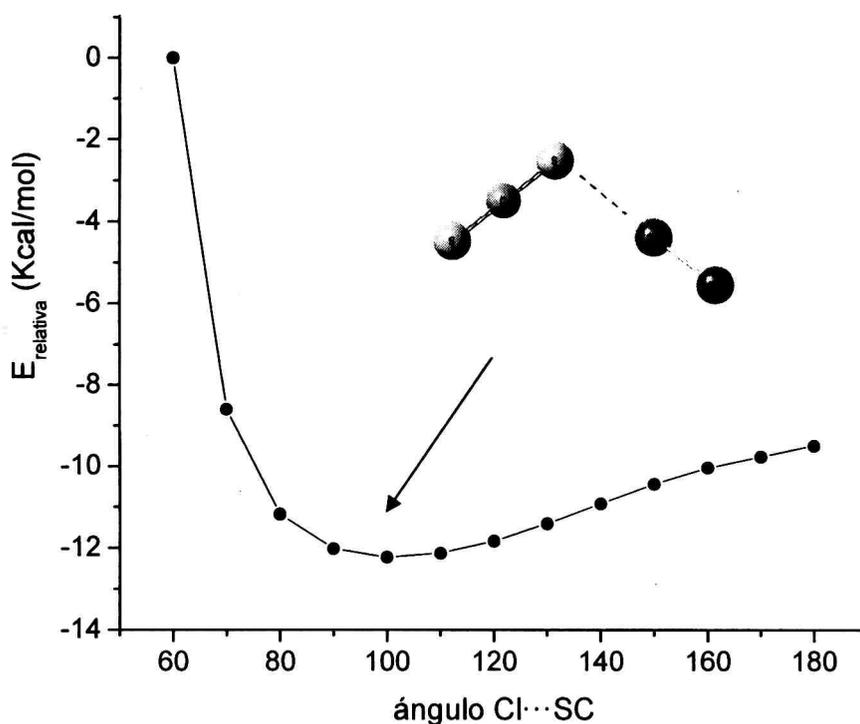


Figura 3.3 Barrido del ángulo que conforman las moléculas de CS_2 y Cl_2 en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{Cl}_2$ realizado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Además de optimizar la geometría es conveniente realizar un cálculo vibracional para garantizar que la geometría optimizada sea realmente un mínimo de la superficie de energía potencial, ya que de no ser así resultarían una o más frecuencias imaginarias. En la Tabla 3.2 se muestran las frecuencias y los corrimientos obtenidos para el complejo molecular con ambos modelos. Los corrimientos en las frecuencias respecto de las moléculas libres calculados son de fundamental importancia para comparar con los observados experimentalmente. Además el cálculo prevé la activación de modos normales que son inactivos en infrarrojo en las moléculas libres y que se activan y se desplazan debido a la formación del complejo. En este caso, se activa en el espectro IR teórico tanto el modo simétrico de la molécula de sulfuro de carbono por pérdida de simetría como el estiramiento Cl-Cl.

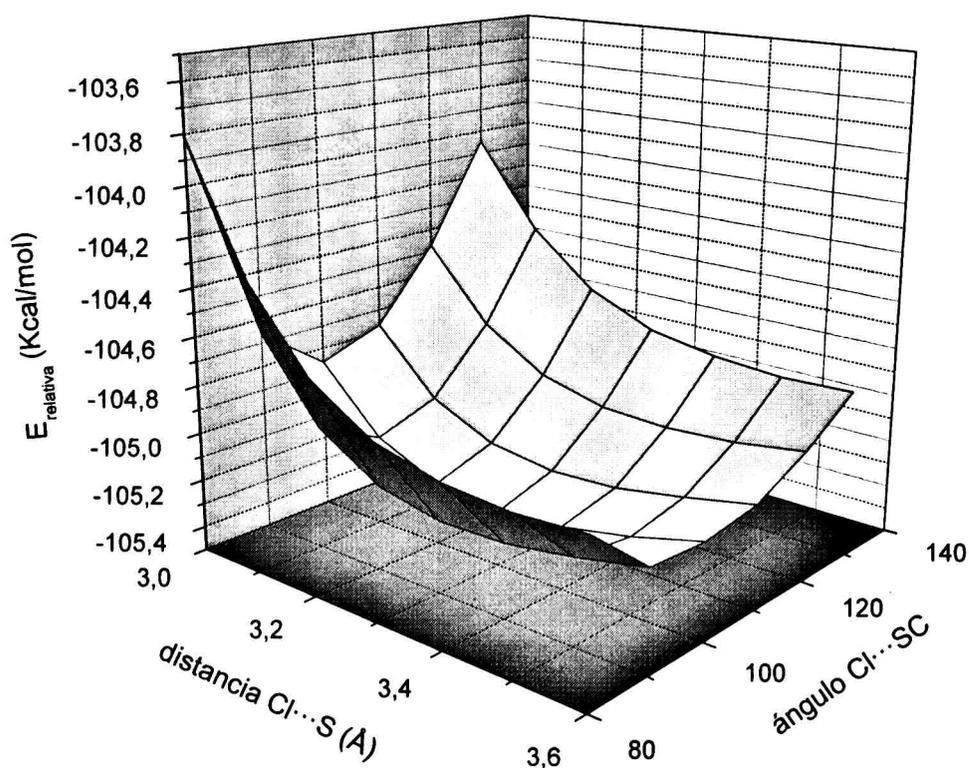


Figura 3.4 Porción del barrido doble considerando la distancia intermolecular y el ángulo que conforman las moléculas de CS_2 y Cl_2 en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{Cl}_2$ realizado con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

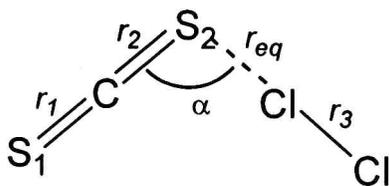


Figura 3.5 Representación esquemática del complejo molecular formado entre las moléculas CS_2 y Cl_2 ,

Tabla 3.1 Parámetros geométricos del complejo molecular SCS...Cl₂ calculados mediante las aproximaciones B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*. Comparación entre los parámetros obtenidos del PES normal y el corregido mediante el método CP.

	B3LYP/6-31+G*		MP2/6-31+G*	
	Normal	Counterpoise	Normal	Counterpoise
r_1	1,560	1,560	1,561	1,561
r_2	1,566	1,566	1,565	1,564
r_3	2,059	2,057	2,023	2,021
r_{eq}	3,283	3,310	3,428	3,621
α	100,1	99,6	81,8	88,3

Comparando las frecuencias obtenidas con cada uno de los modelos teóricos a partir de la superficie de energía potencial corregida por el método CP y sin corregir, puede observarse que los modos normales que más se modifican cuando se aplica la corrección son los correspondientes a las vibraciones propias del complejo. Estos modos presentan números de ondas muy bajos por lo que para la mayoría de los complejos estudiados en este trabajo no fue posible observarlos.

Los métodos MP2 y B3LYP, como se ha mencionado anteriormente, son métodos que se basan en dos teorías distintas: el método MP2 es un método post-Hartree-Fock y B3LYP es un método DFT. Sin embargo, los corrimientos calculados mediante estas dos aproximaciones dan del mismo orden de magnitud.

En la Tabla 3.3 se comparan los valores obtenidos para las distintas energías de interacción definidas en este capítulo, así como también los valores correspondientes a las correcciones BSSE y GEOM. Para la energía de interacción, ΔE , y la energía corregida por el método CP, ΔE^{CP} , se observa una excelente concordancia entre ambos métodos, es decir, una vez efectuadas las correcciones los valores obtenidos son prácticamente los mismos. Para el resto de los complejos

que se estudiaron en este trabajo se observó un comportamiento similar, como se discutirá en detalle en el capítulo 6.

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de energías de interacción corregidas por el método CP y el error BSSE para las dos aproximaciones B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*, empleando para el cálculo el método CP estándar o normal y la opción counterpoise incorporada al *Gaussian03*³⁵ y desarrollada por Simon *et al.*,³⁴ que se han discutido anteriormente.

Tabla 3.2 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{Cl}_2$ mediante las aproximaciones B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*. Comparación entre los valores obtenidos a partir del cálculo normal y el corregido por el método CP. Entre paréntesis se expresan las diferencias en números de ondas respecto al cálculo de las moléculas libres.

Modo	B3LYP/6-31+G*		MP2/6-31+G*	
	Normal	Counterpoise	Normal	Counterpoise
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1544,9 (-5,6)	1545,2 (-5,3)	1528,8 (-1,3)	1629,2 (-0,9)
$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	671,8 (-1,1)	671,8 (-1,1)	682,6 (-0,6)	682,8 (-0,4)
$\nu \text{ ClCl}$	481,3 (-32,5)	483,4 (-30,4)	530,6 (-11,3)	535,2 (-6,7)
$\delta (\text{CS}_2)$	404,6 (+1,5)	405,6 (+2,5)	380,3 (0,9)	381,8 (+0,6)
$\delta_{\text{oop}}(\text{CS}_2)$	401,4 (-1,7)	402,0 (-1,1)	378,2 (-3,0)	380,8 (-0,4)
$\delta \text{ SCICl}$	62,1	58,7	53,2	40,0
$\nu \text{ S}\cdots\text{Cl}$	48,7	44,5	47,3	34,9
$\delta_{\text{oop}} \text{ S}\cdots\text{ClCl}$	42,5	38,2	35,9	29,7
$\delta \text{ CS}\cdots\text{Cl}$	13,9	12,4	18,8	9,7

Observando los valores presentados en la Tabla 3.4 puede observarse un acuerdo excelente entre los valores de ΔE^{CP} y BSSE obtenidos mediante el método CP normal y la opción counterpoise. Debido a que la opción counterpoise presenta un mayor costo

computacional, en lo que refiere a tiempo de cálculo, se utilizó el método CP estándar o normal para todos los cálculos presentados en este trabajo.

Tabla 3.3 Comparación entre la energía de interacción sin corregir, $\Delta E^{s/corr}$, la corregida por el método CP, ΔE^{CP} , la energía de interacción, ΔE y las correcciones BSSE y GEOM para el complejo molecular SCS...Cl₂ calculadas empleando las aproximaciones B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*. Los valores se expresan en Kcal/mol.

	Normal	
	B3LYP/6-31+G*	MP2/6-31+G*
$\Delta E^{s/corr}$	-0,64	-2,26
BSSE	-0,18	-1,71
GEOM	+0,05	+0,01
ΔE^{CP}	-0,51	-0,56
ΔE	-0,46	-0,55

Tabla 3.4 Comparación entre la energía ΔE^{CP} y la corrección BSSE para el complejo molecular SCS...Cl₂ calculadas con el método CP normal o estándar y la opción counterpoise, empleando las aproximaciones B3LYP/6-31+G* y MP2/6-31+G*. Los valores se expresan en Kcal/mol.

	B3LYP/6-31+G*		MP2/6-31+G*	
	Normal	CP	Normal	CP
ΔE^{CP}	-0,51	-0,51	-0,56	-0,71
BSSE	-0,18	-0,20	-1,71	-1,37

Referencias

- ¹ Levine, I. N.; *Química Cuántica*; Pearson Educación, S. A., Madrid, España, **2001**.
- ² Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; John Wiley & Sons Ltd., **2002**.
- ³ Young, D. C.; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*; John Wiley & Sons Inc., **2001**.
- ⁴ Koch, W. y Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH and John Wiley & Sons, **2000**.
- ⁵ Jensen, F.; *Introduction to the Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, **1999**.
- ⁶ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ⁷ Novoa, J. J. y Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837.
- ⁸ Tuma, C.; Boese, D. A. y Handy, N. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3939.
- ⁹ Paizs, B. y Suhai, S. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 575.
- ¹⁰ Kim, K. y Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089.
- ¹¹ Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- ¹² Wadt, W. R. y Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- ¹³ Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- ¹⁴ Jansen, H. B. y Ross, P. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 140.
- ¹⁵ Schwenke, D. W. y Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2418; **1986**, *84*, 4113; **1987**, *86*, 3760.
- ¹⁶ Frisch, M. J.; Del Bene, J. E.; Binkley, J. S. y Schaeffer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2279.
- ¹⁷ Boys, S. F. y Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- ¹⁸ Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 341.
- ¹⁹ Sadlej, A. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6705.
- ²⁰ Cullen, J. M. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1991**, *25*, 193.
- ²¹ Gianinetti, E., Raimondi, M. y Tornaghi, E. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 157.
- ²² Famulari, A., Gianinetti, E., Raimondi, M. Sironi, M. y Vandoni, I. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 358.
- ²³ Nagata, T., Takahashi, O., Saito, K. y Iwata, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3553.
- ²⁴ Muguet, F. F. y Robinson, G. W. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3648.

- ²⁵ Wind, P. y Heully, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 35.
- ²⁶ Røeggen, I. y Skullerud, H. *J. Phys. B.* **1992**, *25*, 1795.
- ²⁷ Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 41.
- ²⁸ Sokalski, W. A.; Roszak, S.; Hariharan, P. C. y Kaufman, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 847.
- ²⁹ Mayer, I. y Surján, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 497.
- ³⁰ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ³¹ Diecksen, G. H. F.; Kraemer, W. P. y Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta.* **1975**, *36*, 249.
- ³² Lederqcq, J. M.; Allavena, M. y Bouteiller, Y. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4606.
- ³³ Bouteiller, Y. y Behrouz, H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6033.
- ³⁴ Simon, S.; Duran, M. y Dannernberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- ³⁵ *Gaussian 03* (Revision B.05), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. y Pople, J. A. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **2003**.
- ³⁶ Salvador, P. y Szcześniak M. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 537.
- ³⁷ Turi, L. y Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2488.
- ³⁸ Wells, B. H. y Wilson, S. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 429.
- ³⁹ White, J. C. y Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8029.
- ⁴⁰ Valiron, P. y Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 46.

CAPÍTULO 4

ORBITALES NATURALES DE ENLACE Y EL MODELO “DONOR-ACEPTOR”

4.1 Introducción

Desde los primeros indicios de la existencia de los complejos moleculares se han propuesto diferentes modelos para explicar sus propiedades y geometrías. Estos modelos pueden clasificarse según consideren únicamente las interacciones de tipo electrostáticas o traten de explicar la formación de estos complejos a través de interacciones de naturaleza química (transferencia de carga).

Las primeras discusiones que se llevaron a cabo acerca de la naturaleza de las interacciones que originan la formación de los complejos moleculares, se realizaron sobre una clase particular de complejos, aquellos que poseen enlaces tipo puente de hidrógeno (por ejemplo: complejos moleculares simples como: $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{HF})_2$, etc.)

En 1919 Huggins¹ e independientemente Latimer y Rodebush² sugirieron que un átomo de hidrógeno puede al mismo tiempo estar unido a dos átomos haciendo de puente entre ellos. A partir de esto se originaron numerosas discusiones, especialmente debido al hecho de que el átomo de hidrógeno solo posee un orbital de valencia. Pauling^{3,4} argumentó basándose en este hecho y en el principio de exclusión de Pauli que las uniones puente de hidrógeno se debían a fuerzas de tipo electrostáticas. Mediante un simple modelo electrostático fue posible predecir la energía de interacción entre las moléculas de agua y este hecho se tomó como prueba de la naturaleza electrostática de las uniones puente de hidrógeno.

Sin embargo, en 1960 Pimentel y McClellan⁵ remarcaron el hecho de que un simple modelo electrostático no era capaz de explicar todos los fenómenos asociados con la formación de los puentes de hidrógeno, estando a favor de un modelo que describa estas interacciones desde un

punto de vista más covalente. A pesar de estas observaciones durante los años 1970 los grupos de Kollman⁶ y Morokuma⁷ propusieron argumentos que daban por concluidas las contradicciones existentes a favor del modelo electrostático. Durante los años siguientes aparecieron numerosos trabajos donde la aplicación de un modelo electrostático proporcionaba buenos resultados.⁸ Hasta ese entonces parecía haber suficiente evidencia en contra del modelo “donor-aceptor”. En 1983 Klemperer y colaboradores⁹, mostraron que únicamente a través de un modelo de transferencia de carga (modelo “donor-aceptor”) podían explicar las geometrías de los complejos moleculares que habían determinado experimentalmente.

En realidad los dos tipos de interacciones están presentes en los complejos moleculares, las electrostáticas y las de transferencia de carga. Si la transferencia de carga es muy importante entonces las propiedades del complejo molecular vienen determinadas por las interacciones “donor-aceptor” y la geometría del mismo será aquella que permita el mejor solapamiento entre los orbitales involucrados en la transferencia de carga. En cambio, en aquellos complejos moleculares donde la transferencia de carga no es significativa, las propiedades y la geometría del complejo quedan determinadas por las interacciones electrostáticas. Los criterios que determinan cuando es correcto aplicar el modelo “donor-aceptor” para entender la formación de los complejos moleculares se discutirán en la sección 4.4.2.

Para la interpretación de las interacciones moleculares desde el punto de vista del modelo “donor-aceptor” resulta de gran utilidad el empleo de los orbitales naturales de enlace (NBO). El origen y las características de estos orbitales se discutirán en detalle en la sección 4.3.

Este capítulo está basado fundamentalmente en los siguientes libros y artículos: *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*,¹⁰ *Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint*,¹¹ *Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts*,¹² así como también la información suministrada por la página Web del programa de cálculo:

Natural Bond Orbital NBO 5.0.¹³ Además de otras publicaciones que serán citadas a lo largo del capítulo.

4.2 Energía de Estabilización "Donor-Aceptor"

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, el modelo "donor-aceptor" permite explicar la interacción entre las moléculas que forman un complejo de van der Waals a través de la transferencia de carga desde un orbital donador de una de las moléculas hacia uno aceptor de la otra. Esta transferencia de carga o interacción entre orbitales de ambas moléculas origina una energía de estabilización "donor-aceptor" o energía de estabilización orbital. Antes de explicar el origen de esta energía de estabilización es necesario discutir y rever algunos conceptos y definiciones relacionadas con los métodos post-Hartree-Fock, en especial el método MP.

En la sección 3.2.2 se describió el método de Hartree-Fock y se mencionó que su limitación se debía al hecho de considerar solo en forma promediada la repulsión interelectrónica. Es decir, el método de Hartree-Fock no considera la correlación electrónica. Se define a la energía de correlación, E_{corr} , como la diferencia entre la energía calculada mediante el método de Hartree-Fock y la energía verdadera:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{verd}} \quad (1)$$

También se mencionaron los diferentes métodos que permiten calcular la energía de correlación electrónica, entre ellos el método Møller-Plesset (MP), que fue uno de los utilizados en este trabajo.

La densidad electrónica, $\rho(r)$, de un átomo, una molécula o alguna otra especie puede ser calculada mediante:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

donde n_i corresponde al número de electrones en el orbital ϕ_i ($0 \leq n_i \leq 2$). En el método Hartree-Fock, n_i está restringido a valores enteros (0, 1, 2). Sin embargo, en los métodos de correlación electrónica n_i puede tomar

valores fraccionarios. Así, orbitales que no contribuyen a la densidad electrónica en el método de Hartree-Fock si lo hacen en los métodos de correlación. En la Tabla 4.1 se muestra el efecto que tiene el hecho de incluir la correlación electrónica sobre la ocupación orbital, n_i , para el ion fluoruro. En este caso se empleó la base 6-311+G* y las energías obtenidas por el método Hartree-Fock y MP2 fueron -99,4457 u.a. y -99,6976 u.a., respectivamente. Así, la energía de correlación calculada tomando como energía verdadera la energía obtenida a partir del método MP2, resulta ser de 0,2519 u.a. o 158 kcal/mol. Este valor solo representa un 0,25% de la energía total aunque no puede ser despreciado desde el punto de vista químico. La unidad atómica (u.a.) correspondiente a la energía es el Hartree (1Hartree \equiv 627,510 Kcal/mol).

Tabla 4.1 Comparación entre los valores de ocupación orbital, n_i para el ion fluoruro empleando las aproximaciones HF/6-311+G* y MP2/6-311+G*.

ϕ_i	ε_i (HF) ^a	n_i (HF) ^b	n_i (MP2) ^b
1s	-25,8274	2,000	2,000
2s	-1,0702	2,000	1,987
2p	-0,1774	6,000	5,911
3s	-	0,000	0,011
3p	-	0,000	0,079
3d	-	0,000	0,013

^a ε_i corresponde a la energía orbital.

^b n_i corresponde a la suma sobre todos los subniveles.

Las diferencias que presentan los métodos HF y MP2 respecto a la ocupación orbital, n_i , afecta también a la densidad electrónica, $\rho(r)$. Como se discutirá más adelante, además de los orbitales HF, existe un conjunto de orbitales denominados "orbitales naturales"¹⁴ (en inglés: natural

orbitals, NO) que describen de manera más apropiada la densidad electrónica correlacionada. Para el método Hartree-Fock, los orbitales naturales y los orbitales HF son equivalentes, pero para métodos que consideran la correlación electrónica los orbitales naturales dan una descripción más apropiada de la distribución electrónica.

Las ecuaciones (18)-(23) del capítulo 3 correspondientes a la teoría de perturbaciones MP pueden ser modificadas en términos monoeléctricos utilizando el modelo Hartree-Fock, así:

$$\hat{F} = \hat{F}^{(0)} + \hat{F}' \quad (3)$$

$\hat{F}^{(0)}$ representa el operador de Fock del sistema sin perturbar, \hat{F} , el operador de Fock del sistema perturbado y \hat{F}' es la perturbación.

La función de onda del estado fundamental de orden cero para un sistema con N electrones puede escribirse como un producto antisimétrico (determinante de Slater) de orbitales espín $\chi_i(r_i)$:

$$|\Psi_0^{(0)}\rangle = |\chi_1^{(0)}\chi_2^{(0)}\dots\chi_N^{(0)}\rangle \quad (4)$$

donde el subíndice cero representa al estado fundamental y el superíndice al orden de la corrección. A partir de este punto se omitirá el subíndice cero ya que se referirá siempre al estado fundamental. La energía de orden cero y el Hamiltoniano de orden cero pueden reescribirse en función de las energías orbitales de orden cero y de los operadores de Fock, respectivamente:

$$E^{(0)} = \varepsilon_1^{(0)} + \varepsilon_2^{(0)} + \dots + \varepsilon_N^{(0)} \quad (5)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{F}_1^{(0)} + \hat{F}_2^{(0)} + \dots + \hat{F}_N^{(0)} \quad (6)$$

las energías orbitales de orden cero vienen dadas por:

$$\hat{F}_i^{(0)}\chi_i^{(0)} = \varepsilon_i^{(0)}\chi_i^{(0)} \quad (7)$$

Las correcciones de primer y segundo orden de la energía en términos de energías orbitales pueden expresarse como:

$$E^{(1)} = \sum_i \varepsilon_i^{(1)} \quad (8)$$

$$E^{(2)} = \sum_i \varepsilon_i^{(2)} \quad (9)$$

donde:

$$\varepsilon_i^{(1)} = n_i^{(0)} \langle \phi_i^{(0)} | \hat{F}_i' | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (10)$$

$$\varepsilon_i^{(2)} \leq -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F}_i' | \varphi \rangle^2}{\langle \varphi | \hat{F}_i' - \varepsilon_i^{(0)} | \varphi \rangle} \quad (11)$$

En las ecuaciones (10) y (11) se han reemplazado los orbitales espín (χ_i) por los orbitales espaciales (ϕ_i). $n_i^{(0)}$ es el número de electrones (0, 1, ó 2) ocupando cada orbital ϕ_i . La función φ , corresponde a una función de prueba (ortogonal a $\phi_i^{(0)}$) del correspondiente orbital con corrección de orden 1, $\phi_i^{(1)}$. Las correcciones de segundo orden a la energía de cada orbital, $\varepsilon_i^{(2)}$, se resuelven aplicando el principio variacional. Finalmente de esta manera es posible obtener un conjunto de orbitales que tienen en cuenta la correlación electrónica y que están asociados a los orbitales Hartree-Fock.

$E^{(1)}$ es simplemente una constante del sistema y con el fin de simplificar las ecuaciones puede adicionarse a $\hat{H}^{(0)}$ y sustraerse de \hat{H}' (sin modificar el valor de \hat{H}) produciendo de esta manera un cambio en el cero de la escala de energía para $E^{(0)}$ y resultando $E^{(1)}$ igual a cero. Tomando en cuenta esta consideración \hat{F}_i' en la ecuación (11) puede reemplazarse por el operador de Fock del sistema perturbado \hat{F}_i , ya que:

$$\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F}_i^{(0)} | \varphi \rangle = 0 \quad (12)$$

para toda función φ ortogonal a $\phi_i^{(0)}$. Definiendo:

$$\langle \varphi | \hat{F}^{(0)} | \varphi \rangle = \xi \quad (13)$$

y reemplazando en la ecuación (11) se obtiene:

$$\varepsilon_i^{(2)} \leq -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \varphi \rangle^2}{\xi - \varepsilon_i^{(0)}} \quad (14)$$

La mejor función de prueba corresponde a un orbital excitado, $\phi_{j^*}^{(0)}$, con $n_{j^*}^{(0)}=0$, es decir:

$$\varphi = \phi_{j^*}^{(0)} \quad (15)$$

$$\xi = \varepsilon_{j^*}^{(0)} \quad (16)$$

Reemplazando en la ecuación (14), se obtiene:

$$\varepsilon_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} \quad (17)$$

La energía $\varepsilon_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ se denomina energía de estabilización "donor-aceptor".

La Figura 4.1 muestra de manera esquemática la interacción de los dos orbitales $\phi_i^{(0)}$ y $\phi_{j^*}^{(0)}$. El orbital $\phi_i^{(0)}$ está ocupado por dos electrones mientras que el orbital $\phi_{j^*}^{(0)}$ está vacío. La energía de estabilización "donor-aceptor" también suele denominarse energía de estabilización orbital y puede representarse con el símbolo $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$.

En la Figura 4.1 también puede observarse que debido a la interacción de $\phi_i^{(0)}$ y $\phi_{j^*}^{(0)}$ además de generarse un orbital de menor energía se genera un orbital de energía mayor a $\phi_{j^*}^{(0)}$, sin embargo este orbital no contribuye a la energía del sistema ya que permanece desocupado.

Debido a que $\varepsilon_{j^*}^{(0)} \geq \varepsilon_i^{(0)}$ la energía $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ es siempre negativa para cualquier orbital $\phi_j^{(0)}$ y por lo tanto siempre se genera una estabilización energética.

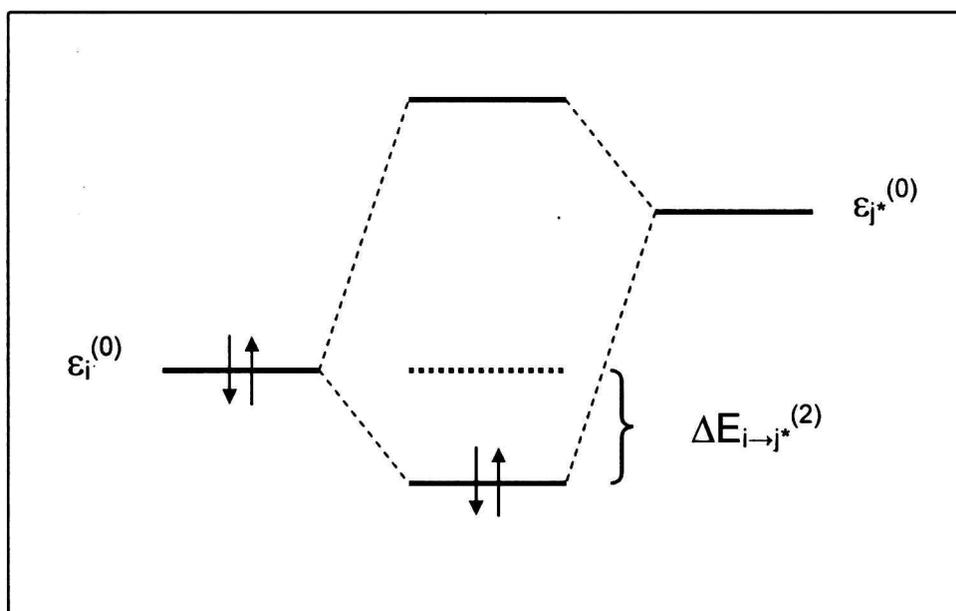


Figura 4.1 Representación esquemática de la interacción entre los orbitales $\phi_i^{(0)}$ y $\phi_j^{(0)}$.

4.3 Orbitales Naturales de Enlace (NBO)

Los orbitales naturales fueron introducidos por primera vez en 1955 por P. O. Löwdin¹⁴ y corresponden a las autofunciones del operador densidad reducida de primer orden, $\hat{\gamma}$:

$$\hat{\gamma}\theta_i = n_i\theta_i \quad (18)$$

donde n_i es la cantidad de electrones en el orbital natural θ_i . Los orbitales naturales θ_i , se obtienen maximizando/minimizando la ocupación orbital n_i , garantizando además el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli ($0 \leq n_i \leq 2$).

Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno empleando la aproximación HF/3-21G se obtienen dos funciones ortornormales χ_{1s} y

χ_{2s} que corresponden a los orbitales atómicos que forman el operador densidad, $\hat{\gamma}^{(AO)}$ (en este caso una matriz 2x2):

$$\hat{\gamma}^{(AO)} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,6432 & 0,4791 \\ 0,4791 & 0,3568 \end{pmatrix} \quad (19)$$

El orbital χ_{1s} contiene 0,6432e y el χ_{2s} 0,3568e, la densidad electrónica puede calcularse entonces mediante:

$$\rho(\vec{r}) = 0,6432 |\chi_{1s}|^2 + 0,3568 |\chi_{2s}|^2 + 2 \times 0,4791 \cdot \chi_{1s} \chi_{2s} \quad (20)$$

Para obtener los orbitales naturales $\{\theta_i\}$ del sistema, se diagonaliza la matriz $\hat{\gamma}^{(AO)}$ de manera tal que los autovalores correspondan a la máxima ocupación que sea posible para el orbital θ_1 , es decir un electrón y ninguno para el orbital θ_2 . De esta manera se obtienen los orbitales naturales (NO) a partir de los orbitales χ_{1s} y χ_{2s} :

$$\theta_1 = 0,8020 \chi_{1s} + 0,5974 \chi_{2s} \quad (21)$$

$$\theta_2 = 0,5974 \chi_{1s} - 0,8020 \chi_{2s} \quad (22)$$

En términos de orbitales naturales el operador densidad puede expresarse:

$$\hat{\gamma}^{(NO)} = \begin{pmatrix} 1,0000 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Y la densidad electrónica puede expresarse simplemente como:

$$\rho(\vec{r}) = |\theta_1(\vec{r})|^2 \quad (24)$$

El orbital natural θ_1 es equivalente al orbital Hartree-Fock 1s.

Los orbitales naturales asociados al átomo A en un determinado entorno molecular que es considerado antes de optimizar y obtener los orbitales se denominan *orbitales naturales atómicos* (NAO), $\theta_i^{(A)}$. Así

también puede obtenerse para la región de enlace entre dos átomos A-B, los *orbitales naturales de enlace* (en inglés: natural bond orbitals NBO), $\theta_i^{(AB)}$.

Tanto los orbitales naturales atómicos $\{\theta_i^{(A)}\}$ como los orbitales naturales de enlace $\{\theta_i^{(AB)}\}$ forman un conjunto ortonormal completo.

Una de las características más importantes de los NBO es que pueden ser asociados directamente con la estructura de Lewis. Así los NBO empleados para describir los enlaces en la molécula se denominan NBO tipo Lewis, Ω_{AB} , y pueden a su vez ser expresados como combinación de *orbitales naturales híbridos* (NHO), h_A y h_B ;

$$\Omega_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (25)$$

donde c_A y c_B son los denominados coeficientes de polarización. Los NHO se construyen a partir de los NAO y se optimizan numéricamente para obtener la mejor descripción posible de la densidad electrónica. Además del orbital NBO tipo Lewis, Ω_{AB} , los NHO pueden combinarse para obtener orbitales NBO denominados tipo no-Lewis, Ω_{AB}^* ,

$$\Omega_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (26)$$

Los orbitales NBO tipo no-Lewis se encuentran desocupados. Existen diferentes orbitales NBO tipo Lewis: con un solo centro CR (del inglés: center core), pares libres LP (del inglés: lone pair) y orbitales de dos centros enlazados BD (del inglés: bond). Los orbitales NBO tipo no-Lewis incluyen orbitales no ligantes LP*, orbitales Rydberg o RY* y los antiligantes BD*.

Como ejemplo en la Tabla 4.2 se presentan parte de los resultados del análisis NBO para la molécula de fluoruro de hidrógeno HF, obtenidos con la aproximación B3LYP/6-311++G**. Los cálculos NBO presentados en este trabajo se realizaron empleando el programa *Gaussian03*.¹⁵

En la Figura 4.2 se presenta la estructura de Lewis para la molécula de fluoruro de hidrógeno. La unión entre los átomos de

hidrógeno y flúor se produce a través de un enlace sigma, σ y además el átomo de flúor posee dos electrones core (los 2s) y tres pares libres (2p). Considerando los resultados del análisis NBO presentados en la Tabla 4.2, el orbital NBO 1 corresponde al σ_{HF} (Fig. 4.3 (a)), que puede ser expresado en términos de los NHO como:

$$\sigma_{HF} = 0,8802(sp^{3,96})_F + 0,4747(1s)_H \quad (27)$$

Tabla 4.2 Resultados del análisis NBO para la molécula de fluoruro de hidrógeno mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

n_i	NBO	Coeficientes/Hibrido
1	2,00000	BD (22,53%) 0,4747 H 1s (99,85%) p 0,00 (0,15%) (77,47%) 0,8802 * F 2s (20,15%) p 3,96 (79,74%) d 0,01 (0,11%)
2	1,99995	CR F s (100,00%)
3	1,99940	LP-1 F s (79,87%) p 0,25 (20,12%) d 0,00 (0,00%)
4	1,99813	LP-2 F s (0,00%) p 1,00 (99,97%) d 0,00 (0,03%)
5	1,99813	LP-3 F s (0,00%) p 1,00 (99,97%) d 0,00 (0,03%)

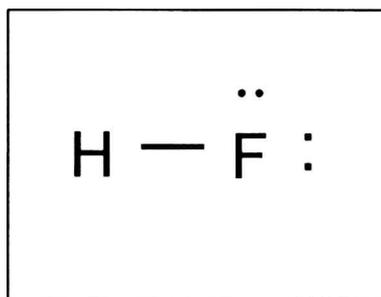


Figura 4.2 Representación de Lewis para la molécula de fluoruro de hidrógeno.

En la ecuación (27) se ha despreciado el aporte del orbital d del átomo de flúor, ya que su contribución es solo del 0,11%, así como también la contribución del orbital p del átomo de hidrógeno por ser solo

el 0,15%. El orbital híbrido $sp^{3,96}$ posee un 79,74% de carácter p. Esto puede calcularse según:

$$\%s = 100 \frac{1}{1+3,96} = 21,20\% \quad (28)$$

$$\%p = 100 \frac{3,96}{1+3,96} = 79,80\% \quad (29)$$

Hay que tener en cuenta que el porcentaje de carácter p obtenido del cálculo NBO (79,74%) y el calculado mediante la ecuación (29) difieren debido a que en este último cálculo no se consideró el aporte del orbital d.

El coeficiente de polarización 77,47% (Tabla 4.2) indica que la densidad electrónica se halla polarizada hacia el átomo de flúor, debido a su mayor electronegatividad. El orbital NBO 2 corresponde a un orbital core del átomo de flúor y posee un 100% de carácter s. Los orbitales NBO 3-5 corresponden a pares libres del átomo de flúor (n_F). Como puede observarse, estos orbitales no son equivalentes. El orbital LP-1 (Fig. 4.3 (b)) tiene mayor carácter s (79,87%), mientras que los orbitales LP-2 y LP-3 tienen un carácter s igual a cero y son prácticamente orbitales p atómicos, (99,97% de carácter p). Estos dos últimos orbitales son perpendiculares entre sí y al enlace H-F (Fig. 4.3 (c)).

Como puede observarse en la Tabla 4.2 la ocupación de los orbitales LP es ligeramente menor a 2, esto se debe una deslocalización de los electrones en los orbitales Rydberg del hidrógeno adyacente. A pesar de esta pequeña deslocalización, la concordancia entre la descripción NBO y la estructura de Lewis es excelente.

Además, la salida de un cálculo NBO muestra el análisis de las posibles interacciones entre los orbitales NBO tipo Lewis ocupados (donor) y los orbitales NBO tipo no-Lewis vacíos (aceptor) con el fin de calcular las energías de estabilización orbital (sección 4.2). La energía de estabilización se calcula mediante la ecuación (17), donde i representa a un orbital NBO donor y j^* a un orbital NBO acceptor. En el caso particular del programa *Gaussian03*,¹⁵ en la salida del cálculo se muestran todas

las interacciones orbitales con energías mayores a 0,5 Kcal/mol. En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos para la molécula de HF empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**. Puede observarse que la mayor estabilización orbital se produce entre los orbitales LP-2 y el RY* del hidrógeno, y entre el LP-3 y este mismo orbital Rydberg. En ambos casos, la energía de estabilización orbital es de -2,18 Kcal/mol. Además el cálculo proporciona la diferencia de energía entre los orbitales que interactúan $\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}$ (ecuación (17)), que el programa denomina $E(j) - E(i)$ y el valor de la integral de Fock ($F_{i,j}$) que equivale a $\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_j^{(0)} \rangle$. Tanto el valor de la integral de Fock como la diferencia de energía viene expresado en unidades atómicas (u. a.).

4.4 Complejos Moleculares

4.4.1 Algunos Ejemplos Ilustrativos

En esta sección se presentan algunos ejemplos de la utilización del cálculo NBO y el modelo "donor-aceptor" al estudio de interacciones moleculares.

En la Figura 4.4 (a) se muestra el dímero del fluoruro de hidrógeno (HF)₂ obtenido empleando la aproximación B3LYP/6-311++G** y en la Figura 4.4 (b) la interacción orbital entre un orbital LP-3 del átomo de F (n_F) de una de las moléculas de HF con el orbital antiligante σ^* de la otra. Esta interacción genera una energía de estabilización de -6,80 Kcal/mol. La cantidad de carga transferida del orbital donador al aceptor resultó de 0,0124e.

Para los complejos moleculares, la salida del cálculo NBO proporciona por un lado el análisis de las interacciones entre los orbitales NBO Lewis y no Lewis de cada molécula, como se discutió anteriormente, y por otro lado analiza todas las interacciones "donor-aceptor" entre orbitales de las moléculas que forman el complejo molecular. Mientras que en la salida del programa *Gaussian03*¹⁵ solo se muestran las energías de estabilización mayores a 0,5 Kcal/mol para el caso de orbitales de la misma molécula, para las interacciones entre

orbitales de diferentes moléculas se presentan las energías de estabilización mayores a 0,05 Kcal/mol.

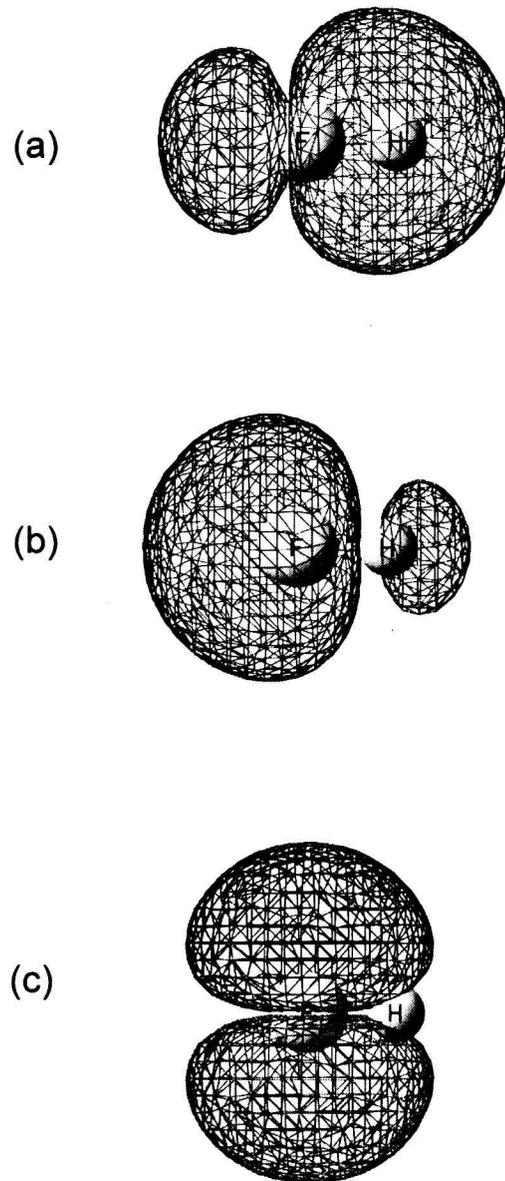


Figura 4.3 Orbitales NBO para la molécula de fluoruro de hidrógeno. (a) σ_{HF} (b) LP-1 (c) LP-2 (es equivalente a LP-3, solo que son perpendiculares entre sí)

Tabla 4.3 Resultados de las energías de estabilización orbital para la molécula de fluoruro de hidrógeno obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

NBO donor (i)	NBO aceptor (j)	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ (Kcal/mol)	$E(j)-E(i)$ u. a.	$F(i, j)$ u. a.
NBO CR F	RY*3 H	0,55	26,17	0,107
NBO CR F	RY*4 H	0,55	25,64	0,106
LP 1 F	RY*3 H	1,32	2,89	0,055
LP 2 F	RY*1 H	2,18	1,86	0,057
LP 3 F	RY*2 H	2,18	1,86	0,057

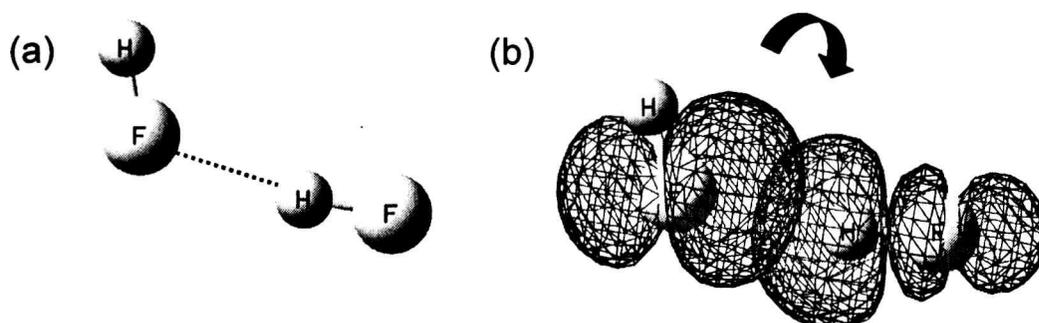


Figura 4.4 (a) Dimero $(HF)_2$ obtenido empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**. (b) Interacción orbital entre el orbital LP-3 del átomo de F de la primer molécula de HF y el orbital antiligantes σ^* de la segunda.

En la bibliografía existen numerosos estudios de los complejos moleculares 1:1 del fluoruro de hidrógeno y el monóxido de carbono: $CO \cdots HF$ y $OC \cdots HF$.^{16,17,18} Estos dos complejos moleculares se denominan complejos isoméricos. El modelo "donor-aceptor"¹⁹ permite explicar por qué es mucho más favorable el complejo $OC \cdots HF$ frente a su isómero $CO \cdots HF$. En ambos complejos el orbital aceptor es el orbital

antiligante del HF (σ_{HF}^*) pero para el complejo OC...HF (ecuación (30)) tanto la energía de estabilización orbital como la carga transferida resulta ser mucho mayor que para el CO...HF (ecuación (31)):

$$\epsilon_{n_{\text{C}} \rightarrow \sigma_{\text{HF}}^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle n_{\text{C}} | \hat{F} | \sigma_{\text{HF}}^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma_{\text{HF}}^*} - \epsilon_{n_{\text{C}}}} = -10,15 \text{ Kcal/mol} \quad (30)$$

$$\epsilon_{n_{\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{HF}}^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle n_{\text{O}} | \hat{F} | \sigma_{\text{HF}}^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma_{\text{HF}}^*} - \epsilon_{n_{\text{O}}}} = -1,43 \text{ Kcal/mol} \quad (31)$$

Para el complejo OC...HF la carga transferida del orbital no ligante del C al antiligante del HF es de 0,0263e en cambio, para CO...HF la carga transferida del orbital no ligante del O al antiligante del HF es aproximadamente diez veces menor, 0,0022e. Estos valores y los que figuran en las ecuaciones (30) y (31) fueron calculados mediante la aproximación B3LYP/6-311++G*. En la Figura 4.5 se muestra la interacción orbital para ambos complejos moleculares.

En las Figuras 4.4 (b) y 4.5 las flechas indican la dirección de transferencia de carga. Como puede observarse en la Figura 4.5 ambos complejos OC...HF y CO...HF son lineales, lo que maximiza la interacción en ambos casos de los orbitales donador y aceptor. Además, intuitivamente se espera que se favorezca la formación del complejo molecular a través del átomo de C ya que al ser el átomo menos electronegativo es mejor donador. En la Figura 4.6 se muestra la representación de Lewis de ambos complejos con el fin de comparar la representación NBO con la estructura de Lewis.

En la Figura 4.7 se muestra la interacción "donor-aceptor" para el complejo molecular SCS...Cl₂, que se discutió en el capítulo 3. Los cálculos se realizaron empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. La estabilización orbital se produce a través de la interacción del orbital no ligante del S (n_{S}) de la molécula de CS₂ y el antiligante de la molécula de

Cl_2 (σ_{Cl_2}). El valor de la estabilización orbital obtenido fue de -3,45 Kcal/mol y la carga transferida de 0,0315e.

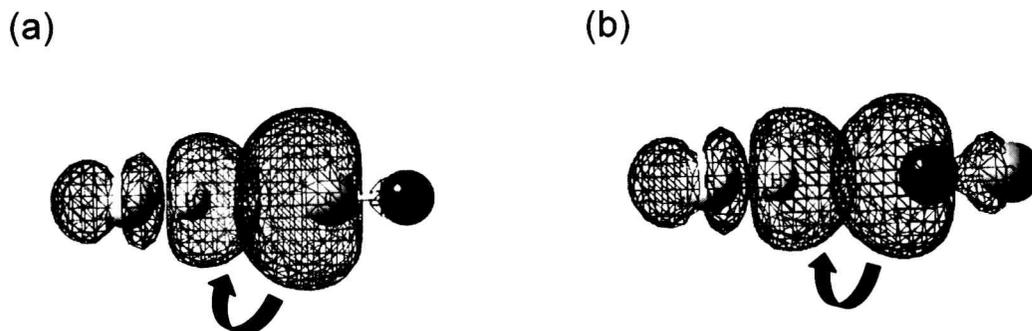


Figura 4.5 Interacción orbital para los complejos moleculares: (a) $\text{OC}\cdots\text{HF}$ y (b) $\text{CO}\cdots\text{HF}$.

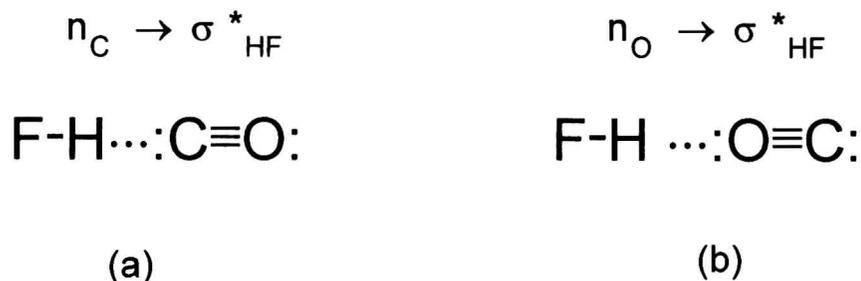


Figura 4.6 Representación de Lewis de los complejos moleculares: (a) $\text{OC}\cdots\text{HF}$ y (b) $\text{CO}\cdots\text{HF}$.

4.4.2 Límites del Modelo "Donor-Aceptor"

El modelo "donor-aceptor" que se ha descrito en este capítulo permite explicar las interacciones entre moléculas que forman complejos moleculares o aductos a través de la transferencia de carga que tiene lugar entre los orbitales de las moléculas que lo forman. Sin embargo, no todos los complejos pueden explicarse mediante este modelo; en complejos muy débiles como por ejemplo $\text{He}\cdots\text{He}$ no hay orbitales de valencia vacíos y además la distancia de equilibrio es mayor a la suma

de los radios de van der Waals de los átomos de He, por lo cual el solapamiento de los orbitales es despreciable. En este caso, un modelo electrostático es correcto para explicar la interacción entre estos átomos.

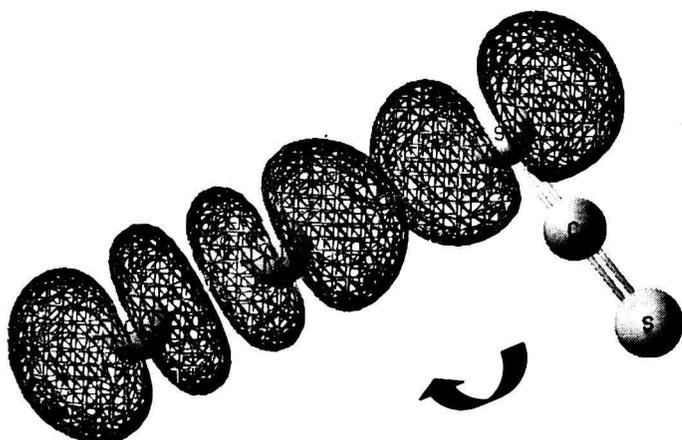


Figura 4.7 Interacción orbital para el complejo molecular $\text{CS}_2 \cdots \text{Cl}_2$.

Para que las interacciones “donor-aceptor” puedan ocurrir es necesaria la existencia de un orbital aceptor de baja energía que además se encuentre espacialmente cercano al orbital donador, de manera tal que pueda producirse la transferencia de carga. Esto puede resumirse diciendo que debe existir un buen solapamiento entre los orbitales donador y aceptor para que la transferencia de carga ocurra. Un criterio de evaluación del carácter “donor-aceptor” del enlace es la distancia de penetración de van der Waals, d_p :

$$d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}} \quad (32)$$

En la ecuación (32) el término r_{vdW} representa la sumatoria de los radios de van der Waals de los átomos involucrados en el enlace y el término r_{eq} es la distancia de equilibrio. Para valores de $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$ el carácter “donor-aceptor” resulta mucho más importante que las

interacciones electrostáticas y el modelo "donor-aceptor" es suficiente para describir las interacciones y la geometría del complejo molecular. En la Tabla 4.4 se presentan los valores de r_{vdW} , r_{eq} y el parámetro d_p para los complejos presentados a lo largo de este capítulo, observándose un valor de d_p siempre mayor a 0,1 Å.

En la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos de complejos moleculares en donde las interacciones electrostáticas son más significativas que las "donor-aceptor". Como ejemplos podemos mencionar los complejos moleculares en forma de T del O₂ y N₂ con HF, H₂O y NH₃, entre muchos otros.^{11,20} En la Figura 4.6 (a) se muestra el complejo molecular O₂...FH. En este caso el parámetro de penetración de van der Waals calculado empleando el modelo B3LYP/6-311++G** para calcular la distancia de equilibrio es de -0,37 Å. El valor de la carga transferida es muy pequeño, tan solo de 0,0003e y del cálculo NBO se obtiene una energía de estabilización orbital de tan solo -0,06 Kcal/mol debida a la interacción entre el orbital LP-3 del F (donor) y el orbital σ^* de la molécula de O₂ (aceptor). Cuando se grafican estos orbitales casi no se observa solapamiento (Fig. 4.6 (b)). Es lógico pensar que a menor solapamiento menor energía de estabilización orbital y menor transferencia de carga.

Tabla 4.4 Valores de r_{vdW} , r_{eq} y d_p para los complejos moleculares $(HF)_2$, $OC\cdots HF$, $CO\cdots HF$ y $CS_2\cdots Cl_2$. (r_{eq} obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**, excepto para el complejo $CS_2\cdots Cl_2$ donde se empleo la aproximación B3LYP/6-31+G*)

Complejo Molecular	r_{vdW}^a (Å)	r_{eq} (Å)	d_p (Å)
$(HF)_2$	2,70	1,831	0,87
$OC\cdots HF$	2,90	2,057	0,84
$CO\cdots HF$	2,72	2,074	0,65
$CS_2\cdots Cl_2$	3,56	3,283	0,28

^a Referencia 21.

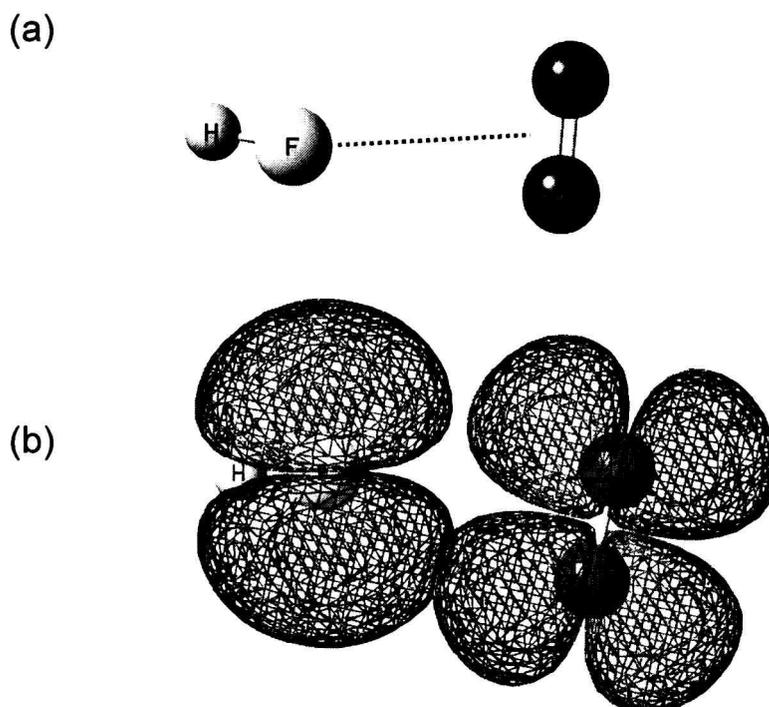


Figura 4.6 (a) Representación del complejo $HF\cdots O_2$ obtenido empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**. (b) Interacción orbital entre el orbital LP-3 del átomo de F (del HF) y el orbital σ^* del O_2 .

Referencias

- ¹ Huggins, M. L. *Thesis, University of California, 1919.*
- ² Latimer, W. M y Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- ³ Pauling, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1928**, *14*, 359-362.
- ⁴ Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367-1400.
- ⁵ Pimentel G. C y McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, **1960**.
- ⁶ Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4875-4894.
- ⁷ Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294-300.
- ⁸ (a) Hall, D. y Pavitt, N. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 441-450. (b) Kim, K. S. y Clementi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5504-5513. (c) Nilsson, L. y Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 591-616. (d) Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Nguyen, D. T. y Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 230-252. (e) Friihbeis, H.; Klein, R. y Waheier, H. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 413-428. (f) Sheridan, R.P. y Venkataraghavan, R. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 322-329.
- ⁹ Baiocchi, F.; Reiher, W. y Klemperer, W. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6428-6429.
- ¹⁰ Weinhold F. y Landis, C. R.; *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press., **2005**.
- ¹¹ Reed, A. E.; Curtiss, L. A. y Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- ¹² Weinhold F. y Landis, C. R.; *Chem. Ed.: Research and Practice in Europe.* **2001**, *2*, 91-104.
- ¹³ <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/> (17/09/08)
- ¹⁴ Löwdin, P. O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474-1489.
- ¹⁵ *Gaussian 03* (Revision B.05), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.;

Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. y Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

¹⁶ Benzel, M. A. y Dykstra, C. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4052-4062.

¹⁷ Benzel, M. A. y Dykstra, C. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3510-3511.

¹⁸ Benzel, M. A. y Dykstra, C. E. *Chem. Phys.* **1983**, *80*, 273-278.

¹⁹ Curtiss, L. A.; Pochatko, D. J.; Reed, A. L. y Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2679-2687.

²⁰ Reed, A. L.; Weinhold, F. Curtiss, L. A. y Pochatko, D. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *84*, 5687-5705.

²¹ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

5.1 Introducción

La mayoría de las experiencias presentadas en este trabajo fueron realizadas en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR). Parte de los experimentos presentados en los capítulos 6 y 9 fueron realizados utilizando el equipamiento perteneciente al Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Oxford, cuyas mediciones fueron realizadas por la Dra. Rosana M. Romano. Además, los experimentos presentados en el capítulo 7, 8 y parte de los del capítulo 9 fueron realizados en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal por el Dr. Carlos O. Della Védova.

Las experiencias presentadas en el capítulo 12 se realizaron en la Universidad de Texas A&M bajo la supervisión del Dr. J. Laane, durante dos estancias realizadas con el propósito de armar un equipo de aislamiento en matrices de gases inertes para ser utilizado en combinación con la espectroscopia Raman.

Todos los detalles sobre los equipos y técnicas que se mencionarán en este capítulo corresponden a las medidas que fueron realizadas tanto en el CEQUINOR como en la Universidad de Texas A&M. Los detalles que corresponden a los equipos utilizados por la Dra. Romano y el Dr. Della Vedóva se describirán oportunamente en los capítulos donde se presentan los resultados de esas experiencias (capítulos 6, 7, 8 y 9).

5.2 Línea de Vacío

La síntesis y purificación de la mayoría de los compuestos que se utilizaron en este trabajo se realizaron empleando una línea de vacío. Además también se utilizó para la preparación de las mezclas del gas inerte con la/s sustancia/s de interés.

Una línea de vacío típica (Fig. 5.1) se construye simplemente con un tubo de vidrio Pyrex y una serie de conectores y llaves especiales para ser usadas en condiciones de vacío. Estas llaves y conexiones proporcionan a la línea cierta versatilidad. También hay líneas de vacío fabricadas con materiales distintos al vidrio, por ejemplo cuarzo o líneas metálicas, dependiendo del uso que se le desee dar. Las líneas metálicas poseen la desventaja de no poderse inspeccionar visualmente pero esto se compensa con el hecho de que pueden ser calentadas a temperaturas elevadas para remover los posibles materiales absorbidos.

En general una línea de vacío que se utiliza para fines preparativos no requiere un vacío mayor que el que puede proporcionar una bomba mecánica o eventualmente una bomba difusora.

La línea de vacío puede además estar provista de uno o más manómetros según el rango de presiones en que se desee trabajar. Existen diferentes tipos de manómetros, entre ellos:

- Manómetro Penning (10^{-4} - 10^{-7} mbar)
- Manómetro Pirani (10^{-1} - 10^{-4} mbar)
- Manómetro Bourdon (0-1000 mbar)
- Barómetros (1-1000 mbar)
- Transductores electrónicos (existen de diferentes rangos: 0-1 mbar, 0-1000 mbar)
- Manómetros de fluidos

Los manómetros de fluidos pueden contener mercurio u otros fluidos como aceites de baja presión de vapor, dependiendo del rango de presiones en que se desee medir. Los manómetros de mercurio pueden usarse para medir presiones superiores a las 1000 bar, pero necesitan una altura superior al metro. En general no se los utiliza para medir presiones inferiores a los 5 mbar ya que no se obtienen medidas precisas. Además el mercurio posee una presión de vapor de aproximadamente 10^{-3} mbar a temperatura ambiente y puede contaminar las muestras e interferir en las medidas, especialmente si se realizan

experimentos de fotólisis, ya que el mercurio es fotosensible. Utilizando aceites como silicona o DBP (del inglés: dibutyl phthalate) se pueden medir presiones en el rango de 0,1-2 mbar. Los aceites siliconados que se utilizan por ejemplo para las bombas difusoras poseen una presión de vapor inferior a 10^{-5} mbar, por lo que pueden llegar a contaminar pero en menor grado que el mercurio.

La línea de vacío que se utilizó para la realización de la mayoría de las experiencias presentadas en este trabajo posee un volumen de aproximadamente 200 ml, se evacua mediante una bomba rotatoria BOC Edwards y la presión se mide a través de un transductor electrónico que permite medir presiones en el rango de 0,1-1000 torr con una precisión de 0,1 torr. Por cuestiones de seguridad se trabajó siempre a presiones inferiores a la atmosférica.

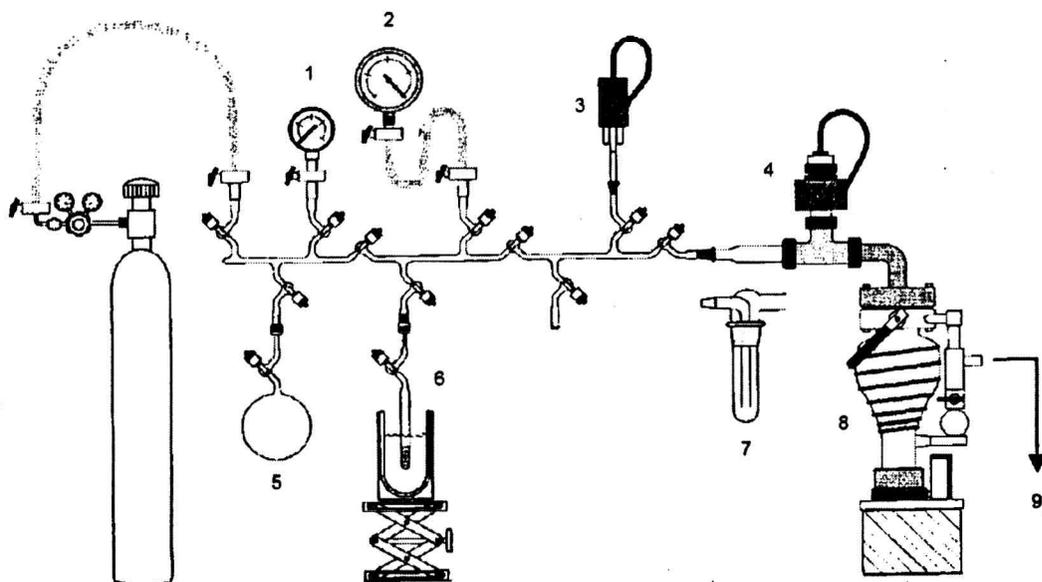


Figura 5.1 Representación esquemática de una línea de vacío típica.

(1) Manómetro Bourdon; (2) Barómetro; (3) Manómetro Pirani; (4) Manómetro Penning; (5) balón para gases; (6) tubo conteniendo una muestra líquida; (7) trampa para nitrógeno líquido (opcional); (8) bomba difusora y (9) conexión hacia la bomba rotatoria. (Tomado de Ref.1)

5.3 Equipos de Matrices de Gases Inertes a Temperaturas Criogénicas.

En este trabajo se presentan estudios en matrices de gases inertes que se realizaron empleando espectroscopia FTIR y espectroscopia Raman.

Mediante espectroscopia FTIR se estudiaron la mayoría de los sistemas presentados en este trabajo y la mayoría de las medidas se realizaron en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

El equipo de matrices del CEQUINOR consta de un sistema de refrigeración SHI-APD Cryogenics modelo DE-202, equipado con un compresor de helio HC-2D-1 que permite enfriar la ventana interna de CsI donde se realiza el depósito hasta una temperatura cercana a 10 K. El compartimiento o cámara de la muestra posee forma cúbica. Dos de las caras del cubo corresponden a ventanas de CsI a través de las cuales se realiza la medición de los espectros IR. Otra de las caras es una ventana de cuarzo que permite la irradiación del depósito con luz UV-VIS. La cámara posee además una entrada para la deposición de la muestra, que se realiza por el método de deposición por pulsos.

El equipo posee un controlador de temperatura LakeShore Cryotronics, Inc. modelo 331, que permite además de medir la temperatura a la cual se encuentra la ventana, realizar experimentos que requieren la variación de la temperatura.

El vacío se realiza a través de una bomba difusora Edwards, que como se mencionó en el capítulo 2 funciona acoplada a una bomba rotatoria, en este caso una bomba BOC Edwards. Entre la cámara y la bomba difusora se encuentra una trampa de nitrógeno para proteger al sistema de posibles contaminaciones con el aceite de la bomba difusora. La presión que se alcanza en el sistema con la bomba mecánica es del orden de 10^{-2} torr, mientras que con la bomba difusora se alcanza una presión del orden de 10^{-6} torr. Cuando el sistema se halla a una temperatura cercana a 10 K la presión es del orden de 10^{-7} torr. En la Figura 5.2 se muestra una fotografía del equipo de matrices del CEQUINOR en funcionamiento.

Como se mencionó en la introducción, en el capítulo 12 se presentan los resultados obtenidos a través de la técnica de matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia Raman. El equipo de matrices de la Universidad de Texas A&M consta de un sistema de refrigeración Advanced Research Systems (ARS), Inc. Modelo DE-202, equipado con un compresor de helio ARS-4 que permite alcanzar temperaturas cercanas a los 10 K. El compartimiento de la muestra posee forma cúbica. Dos de las caras del cubo corresponden a ventanas de cuarzo a través de las cuales se realiza la medición de los espectros Raman. Además en otra de las caras se encuentra la entrada para realizar el depósito de las muestras por el método de deposición por pulsos. El portamuestra que se encuentra dentro de la cámara es una placa (Fig. 2.5 (b)) de cobre de calidad OHFC (del inglés: Oxygen Free High Conductivity) recubierta en níquel. El equipo posee el mismo controlador de temperatura que el equipo de matrices del CEQUINOR.

El vacío se realiza a través de una bomba difusora acoplada a una bomba rotatoria. Entre la cámara y la bomba difusora se encuentra una trampa de nitrógeno líquido. La presión que se alcanza en el sistema con la bomba mecánica es del orden de 10^{-2} torr, mientras que con la bomba difusora se alcanza una presión del orden de 10^{-4} torr. Cuando el sistema se halla a una temperatura cercana a las 10 K la presión es del orden de 10^{-5} torr.

5.4 Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de las muestras depositadas se midieron empleando un espectrofotómetro NICOLET Nexus equipado con dos detectores; uno criogénico MCTB que se utiliza en el rango de $4000-400$ cm^{-1} y un detector DTGS para el rango de $600-180$ cm^{-1} . Posee dos divisores de haz (beamsplitters) intercambiables, según el rango de medida; uno de KBr para la región del MCTB y otro de sustrato sólido para la zona correspondiente al detector DTGS. Este espectrofotómetro puede operar con una resolución de hasta $0,125$ cm^{-1} . En general los espectros de matrices se midieron empleando resoluciones de $0,125$ y $0,5$ cm^{-1} y un número de barridos de 256. Los espectros se analizaron

con el programa OMNIC y la intensidad de las absorciones se determinaron a partir de la medición del área debajo de cada pico.

Las sustancias utilizadas en este trabajo fueron en su mayoría líquidas o gaseosas a temperatura ambiente. Antes de preparar la mezcla de la/s sustancias con el gas de matriz fue necesario verificar la pureza. Como se mencionó en el capítulo 2 la técnica de matrices es extremadamente sensible a las impurezas y más aún cuando lo que se desea estudiar es interacciones moleculares. Para verificar la pureza se midieron espectros FTIR de las sustancias en fase gaseosa en el rango $4000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando un espectrofotómetro BRUKER modelo Equinox 55 equipado con un detector DLATGS y una celda para gases de 10 cm de longitud provista de ventanas de silicio. Si alguna de las sustancias presentaba impurezas entonces se procedía a la purificación mediante destilaciones trampa a trampa en la línea de vacío.

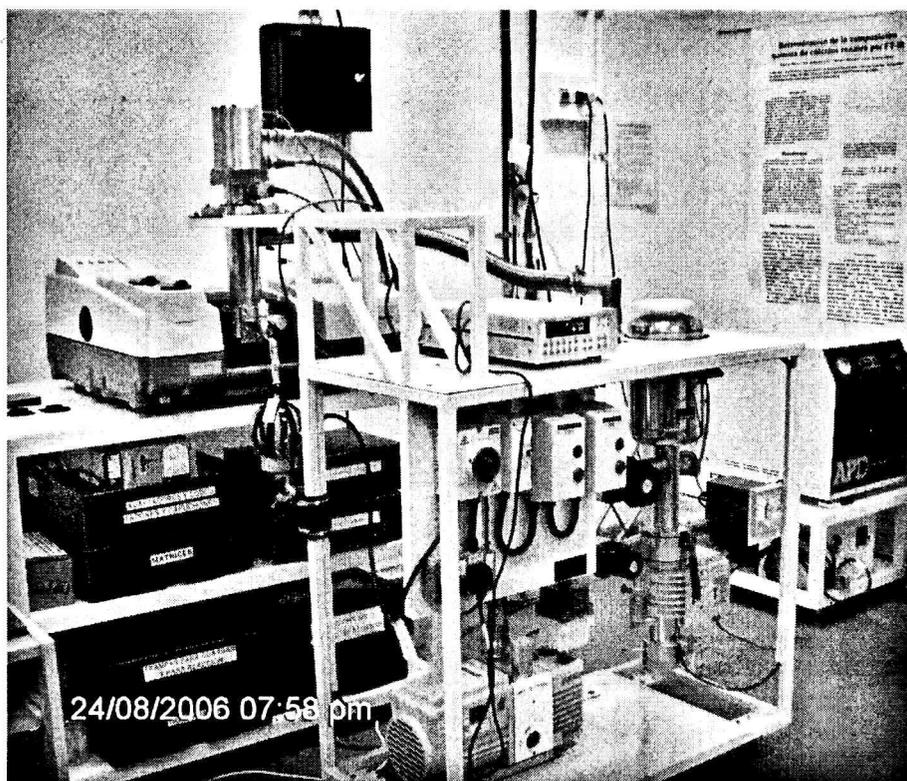


Figura 5.2 Equipo de matrices acoplado a un espectrofotómetro FTIR (CEQUINOR).

5.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las muestras depositadas se midieron empleando un espectrómetro Raman Jobin Yvon U-1000 (Instrumentals S. A., Edison, NJ) equipado con un detector CCD. Se utilizó una fuente de excitación láser de 514,5 nm (Innova 20 Argon-Ion-laser, Coherent, Santa Clara, CA). La potencia del láser se varió entre 0,4-2 W dependiendo de la concentración de la mezcla. Se realizaron barridos en la región comprendida entre 4000-100 cm^{-1} . Los espectros Raman fueron colectados utilizando el programa SpectraMax y analizados con el programa Bomem Grams.

5.6 Fotoquímica de Matrices

Las experiencias fotoquímicas se llevaron a cabo irradiando la matriz depositada a través de la ventana de cuarzo con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). Para ello se utilizó una lámpara de arco de Hg-Xe Spectra-Physics modelo 69920 que posee una potencia variable de hasta 1000 W. A la salida de la lámpara se colocó un filtro de agua de 20 cm de longitud con el fin de absorber las radiaciones infrarrojas y minimizar los posibles efectos causados por el calentamiento de la matriz. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de estudiar los posibles procesos fotoquímicos.

5.7 Química Computacional

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el programa *Gaussian03*² bajo Windows y *Gaussian98*³ bajo Linux, usando métodos *Ab Initio* y de la teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Los distintos estudios computacionales llevados a cabo en este trabajo se detallarán en cada uno de los capítulos de resultados.

Referencias

- ¹ Dunkin, I.; *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University press Inc.: New York, U.S.A., **1998**.
- ² *Gaussian 03* (Revision B.05), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. y Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ³ *Gaussian 98* (Revision A.07), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S. y Pople, J. A. Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.

CAPÍTULO 6

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL CS₂ Y XY (XY = Cl₂, Br₂, BrCl, ICl Y IBr)

6.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares 1:1 formados entre el sulfuro de carbono y los halógenos e interhalógenos Cl₂, Br₂, BrCl, ICl y IBr.

Los estudios se realizaron empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Además los sistemas fueron estudiados por métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad. Los espectros vibracionales calculados resultaron fundamentales para la realización de las asignaciones en los espectros experimentales.

Los complejos moleculares S=C=S...XY presentan una estructura plana con un ángulo intermolecular cercano a los 90°. El análisis NBO permite explicar el mecanismo de interacción entre las moléculas en términos del modelo "donor-aceptor", descrito en el capítulo 4.

El CS₂ puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos con los interhalógenos XY (XY= BrCl, ICl y IBr), según se ligue al átomo de S por X o Y: S=C=S...XY y S=C=S...YX. Los cálculos de las energías de interacción y de estabilización orbital muestran una preferencia hacia la coordinación a través del átomo menos electronegativo. La irradiación de los depósitos con luz UV-Vis de amplio espectro resultó una herramienta fundamental para la interpretación de los espectros de estas especies.

Es importante mencionar que la formación de complejos moleculares entre CS₂ y XY desempeña un rol fundamental en los procesos fotoquímicos de estas especies aisladas en matriz.¹

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Oxford y en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

Los resultados presentados en este capítulo dieron origen a una publicación en la revista *Journal of Physical Chemistry A*.²

6.2 Metodología

Los reactivos comerciales Cl_2 , Br_2 , ICl y IBr empleados en la realización de las experiencias debieron ser purificados mediante destilaciones sucesivas trampa a trampa en vacío. El BrCl se obtuvo por mezcla directa de cantidades equimolares de Cl_2 y Br_2 . No es posible obtener BrCl libre de Cl_2 y Br_2 ya que a temperatura ambiente las tres especies coexisten en equilibrio en cantidades apreciables.³ Tanto el CS_2 (Aldrich) como el gas argón utilizado en el laboratorio de Oxford (BOC grado investigación) se usaron sin previa purificación. En el laboratorio de CEQUINOR se utilizó argón de la firma AGA, que se purificó haciéndolo pasar a través de una trampa a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ con el objetivo de retener posibles impurezas, especialmente H_2O .

Las mezclas de las sustancias en fase gaseosa (CS_2 , XY y argón) en diferentes proporciones se realizaron utilizando métodos manométricos estándares en la línea de vacío. Luego, la mezcla se depositó sobre la ventana fría de CsI del equipo de matrices usando la técnica de deposición por pulsos. Tanto el equipo de matrices como el espectrofotómetro FTIR y la lámpara UV-Vis pertenecientes al CEQUINOR fueron descritos en el capítulo 5 (secciones 5.3, 5.4 y 5.6). Sin embargo, muchas de las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Oxford. El equipo de matrices de Oxford posee una ventana interna de CsI que alcanza una temperatura cercana a los 15 K por medio de un criostato (Air Products, modelo CS202) y los espectros IR se midieron utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 560 equipado con detectores MCTB y DTGS para los rangos de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y $600\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Se utilizó una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y se realizaron 256 barridos. Los depósitos fueron expuestos a

radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) usando para ello una lámpara de Hg-Xe de 800 W, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua para absorber las radiaciones infrarrojas y minimizar los posibles efectos causados por el calentamiento de la matriz. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación. También se tomaron espectros de las especies CS₂ y XY aisladas en matriz de argón con fines comparativos.

Los sistemas fueron estudiados por métodos *ab initio* (MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP). Las bases utilizadas para la realización de los cálculos fueron 6-31+G* y 6-311+G* para todos los átomos, excepto para el yodo que se empleó un conjunto de bases LANL2DZ,⁴ el cual incluye un potencial de core efectivo (ECP). Los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa *Gaussian03* bajo Windows y *Gaussian98* bajo Linux.

Para encontrar la geometría de cada complejo molecular correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía en función de la distancia intermolecular, variando la distancia en intervalos de 0,1 Å y fijando el ángulo intermolecular a 90°, como era previsible para este tipo de complejos. Luego, utilizando los mínimos de distancia intermolecular obtenidos de los barridos como valores iniciales se optimizaron las geometrías de los complejos moleculares. Además se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial.

Se realizaron cálculos NBO para analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares en términos del modelo "donor-aceptor" descrito en el capítulo 4. Se calculó la energía de estabilización orbital y la carga transferida del orbital donador al aceptor para cada uno de los complejos S=C=S...XY.

6.3 Cálculos Teóricos

Todos los complejos moleculares presentados en este capítulo fueron estudiados por el método DFT (B3LYP) utilizando una base 6-31+G* para todos los átomos excepto para el yodo, donde se empleó la

base LANL2DZ, como se mencionó en la sección anterior. Los complejos moleculares $S=C=S\cdots Cl_2$ y $S=C=S\cdots Br_2$ fueron además estudiados utilizando los modelos MP2/6-31+G*, MP2/6-311+G* y B3LYP/6-311+G* con fines comparativos.

6.3.1 Geometrías de Equilibrio

En las Tablas 6.1 y 6.2 se presentan los parámetros geométricos obtenidos para los complejos moleculares 1:1 formados entre el CS_2 y XY (XY= Cl_2 , Br_2 , BrCl, ICl y IBr) mediante el método B3LYP utilizando la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el que se empleó la base LANL2DZ. Los parámetros geométricos presentados se definen en la Figura 6.1. En la Figura 6.2 se muestran los complejos moleculares obtenidos mediante esta aproximación. Los complejos estudiados presentan una geometría plana con un ángulo intermolecular cercano a 90° , debido a la interacción orbital presente entre uno de los orbitales no ligantes del S y el orbital σ^* de la molécula XY, como se explicará en la sección 6.3.4.

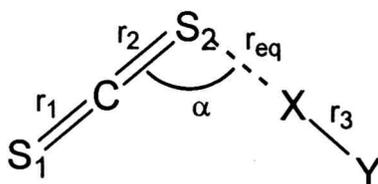


Figura 6.1 Representación esquemática de la geometría de los complejos moleculares 1:1 formados entre CS_2 y XY y definición de los parámetros geométricos.

En la Tabla 6.2 se presentan además los valores de las distancias de penetración de van der Waals (d_p). El parámetro d_p discutido en el capítulo 4 sección 4.4.2, constituye un criterio para la evaluación del carácter donador-aceptor del enlace intermolecular. Todos los complejos estudiados en este capítulo presentan un valor de $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$, por lo que el modelo "donador-aceptor" es válido y es posible describir las interacciones intermoleculares a través de la interacción orbital.

6.3.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares S=C=S...XY poseen nueve modos normales de vibración. Cuatro de ellos están asociados a la molécula triatómica lineal CS₂, otro corresponde al estiramiento XY y los cuatro restantes son modos vibracionales propios del complejo molecular. Estos últimos, se encuentran a números de ondas muy bajos (<100 cm⁻¹) por lo que no fue posible observarlos experimentalmente.

El espectro IR para la molécula de sulfuro de carbono calculado mediante la aproximación B3LYP/6-31+G* presenta dos absorciones, una a 1549,4 cm⁻¹ y otra a 403,5 cm⁻¹, correspondientes a los modos de estiramiento antisimétrico $\nu_{as}(CS_2)$ y la deformación $\delta(CS_2)$ doblemente degenerada, respectivamente. El modo de estiramiento simétrico $\nu_s(CS_2)$ se predice a 672,4 cm⁻¹, sin embargo es inactivo en IR, ya que no se produce variación del momento dipolar con la vibración.

La formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Por un lado la aparición de modos vibracionales propios del complejo molecular, como se mencionó anteriormente y por otro el hecho de que las absorciones correspondientes a las subunidades del complejo aparecen a números de ondas diferentes respecto a las moléculas libres.

Debido a la formación de los complejos moleculares S=C=S...XY se produce una pérdida en la simetría del CS₂ (de D_{∞h} a C_s) y por esto una activación del estiramiento simétrico $\nu_s(CS_2)$, así también los movimientos de deformación en el plano y fuera del plano se hacen distinguibles, rompiéndose la degeneración existente en el CS₂ libre. En los complejos moleculares donde X=Y también se activa el estiramiento $\nu(X_2)$. En la Tabla 6.3 se presentan los números de ondas calculados y los cambios esperados debido a la formación de los complejos.

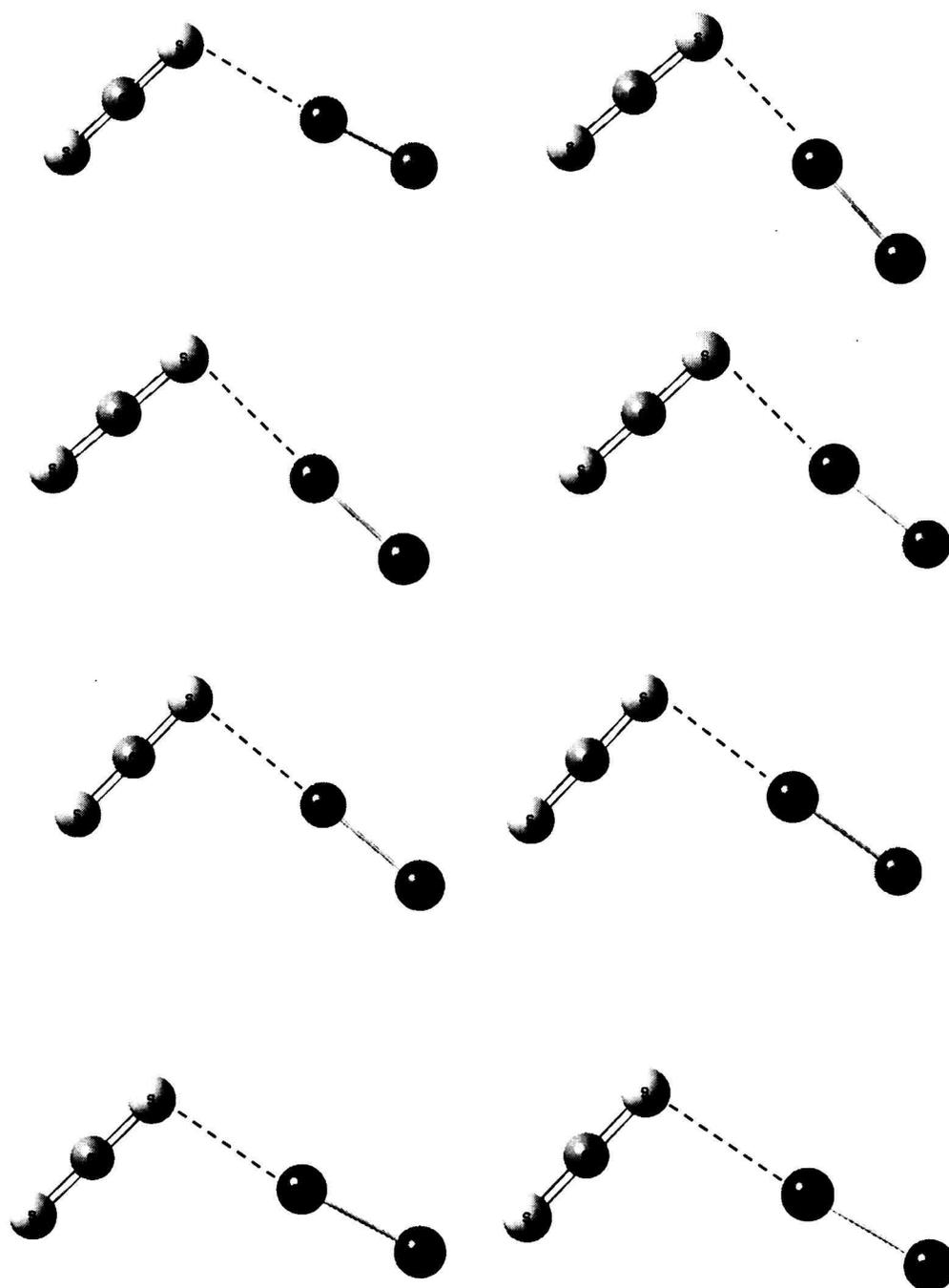


Figura 6.2 Complejos moleculares 1:1 formados entre CS_2 y XY obtenidos utilizando el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el que se empleó la base LANL2DZ.

Tabla 6.1 Distancias r_1 , r_2 , y r_3 y cambios producidos en estos parámetros debidos a la formación de los complejos moleculares SCS...XY calculados mediante el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el que se empleó la base LANL2DZ.

Complejo Molecular	r_1	Δr_1^a	r_2	Δr_2^b	r_3	Δr_3^c
S=C=S...Cl ₂	1,560	-3×10^{-3}	1,566	$+3 \times 10^{-3}$	2,059	$+1,4 \times 10^{-2}$
S=C=S...Br ₂	1,557	-6×10^{-3}	1,568	$+5 \times 10^{-3}$	2,343	$+1,9 \times 10^{-2}$
S=C=S...ClBr	1,560	-3×10^{-3}	1,566	$+3 \times 10^{-3}$	2,190	$+0,5 \times 10^{-2}$
S=C=S...BrCl	1,557	-6×10^{-3}	1,569	$+6 \times 10^{-3}$	2,204	$+1,9 \times 10^{-2}$
S=C=S...ClI	1,561	-2×10^{-3}	1,564	$+1 \times 10^{-3}$	2,445	$+1,5 \times 10^{-2}$
S=C=S...ICl	1,556	-7×10^{-3}	1,571	$+8 \times 10^{-3}$	2,453	$+2,3 \times 10^{-2}$
S=C=S...BrI	1,560	-3×10^{-3}	1,566	$+3 \times 10^{-3}$	2,569	$+1,5 \times 10^{-2}$
S=C=S...IBr	1,557	-6×10^{-3}	1,569	$+6 \times 10^{-3}$	2,569	$+1,5 \times 10^{-2}$

^a $\Delta r_1 = r_1 \text{ complejo} - r_1 \text{ CS}_2 \text{ libre}$; ^b $\Delta r_2 = r_2 \text{ complejo} - r_2 \text{ CS}_2 \text{ libre}$; ^c $\Delta r_3 = r_3 \text{ complejo} - r_3 \text{ XY libre}$

6.3.3 Energías de Interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares S=C=S...XY como se describió en el capítulo 3 (sección 3.5.1). En la Tabla 6.4 se presentan la energía de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}) y la energía de interacción definida por Nagy et al. (ΔE),⁵ calculadas empleando el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el cual se utilizó la base LANL2DZ. Todos los complejos estudiados presentan una energía de interacción negativa.

Para los complejos moleculares formados entre la molécula de sulfuro de carbono y los interhalógenos es más favorable la interacción a través del átomo menos electronegativo. Los complejos moleculares más estables resultaron S=C=S...ICl, S=C=S...BrCl y S=C=S...IBr con energías de interacción de -1,34, -0,94 y -0,81 Kcal/mol respectivamente, según el modelo utilizado.

En la Tabla 6.5 se presentan las diferentes energías y correcciones para los complejos moleculares $S=C=S\cdots Cl_2$ y $S=C=S\cdots Br_2$ calculados empleando los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31+G* y 6-311+G*. Comparando los valores de las energías de interacción corregidas por el método CP y la que además incluye el término de relajación puede observarse un excelente acuerdo entre los diferentes modelos utilizados. No sucede lo mismo con la energía de interacción sin corregir y con los errores BSSE y GEOM, que como es previsible varían notablemente al cambiar la base y el método.

Tabla 6.2 Distancias r_{eq} , ángulos intermoleculares y parámetros de penetración para los complejos moleculares $SCS\cdots XY$ obtenidos mediante el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el que se empleó la base LANL2DZ.

Complejo Molecular	α	r_{eq}	r_{vdW}^a	d_p^b
$S=C=S\cdots Cl_2$	100,1	3,283	3,56	0,28
$S=C=S\cdots Br_2$	92,7	3,216	3,65	0,43
$S=C=S\cdots ClBr$	97,6	3,223	3,56	0,34
$S=C=S\cdots BrCl$	95,7	3,158	3,65	0,49
$S=C=S\cdots ClI$	96,3	3,306	3,56	0,25
$S=C=S\cdots ICl$	98,8	3,371	3,76	0,39
$S=C=S\cdots BrI$	103,1	3,363	3,65	0,29
$S=C=S\cdots IBr$	101,3	3,478	3,76	0,28

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

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

Tabla 6.3 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares SCS...XY mediante el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo para el que se empleó la base LANL2DZ.

Complejo Molecular	$\nu_{as}(CS_2)$	$\Delta\nu_{as}^a$	$\nu_s(CS_2)$	$\Delta\nu_s(CS_2)^b$	$\delta(CS_2)^c$	$\delta_{oop}(CS_2)^c$	$\nu(XY)$	$\Delta\nu(XY)^d$
S=C=S...Cl ₂	1545,0	-4,4	671,8	-0,6	404,6	401,4	481,3	-32,6
S=C=S...Br ₂	1543,9	-5,5	671,6	-0,8	402,7	398,8	301,6	-22,0
S=C=S...ClBr	1545,9	-3,5	672,4	+0,0	404,0	401,0	414,7	-17,7
S=C=S...BrCl	1542,2	-7,2	671,2	-1,2	399,1	401,2	402,9	-29,5
S=C=S...ClI	1546,9	-2,5	672,8	+0,4	404,7	403,2	317,8	-20,5
S=C=S...ICl	1544,1	-5,3	670,8	-1,6	408,2	401,0	315,1	-23,2
S=C=S...BrI	1546,0	-3,4	672,3	-0,1	404,3	403,0	235,1	-13,2
S=C=S...IBr	1546,7	-2,7	672,0	-0,4	408,0	402,3	236,5	-11,8

^a $\Delta\nu_{as}(CS_2) = \nu_{as}(CS_2)_{complejo} - \nu_{as}(CS_2)_{libre}$; ^b $\Delta\nu_s(CS_2) = \nu_s(CS_2)_{complejo} - \nu_s(CS_2)_{libre}$; ^c $\delta(CS_2)_{libre} = 403,5 \text{ cm}^{-1}$;

^d $\Delta\nu(XY) = \nu(XY)_{complejo} - \nu(XY)_{libre}$

Tabla 6.4 Energías de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}), energías de interacción (ΔE), cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E_{nS \rightarrow \sigma^*XY}^{(2)}$) para los complejos moleculares $S=C=S \cdots XY$ obtenidos mediante el método B3LYP y la base 6-31+G* para todos los átomos a excepción del yodo, para el que se empleó la base LANL2DZ.

Complejo Molecular	ΔE^{CP} (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)	q (e)	$\Delta E_{nS \rightarrow \sigma^*XY}^{(2)}$ (Kcal/mol)
$S=C=S \cdots Cl_2$	-0,51	-0,46	0,032	-3,45
$S=C=S \cdots Br_2$	-0,52	-0,40	0,052	-6,25
$S=C=S \cdots ClBr$	-0,10	-0,08	0,034	-3,72
$S=C=S \cdots BrCl$	-1,05	-0,94	0,061	-6,71
$S=C=S \cdots ClI$	-0,24	-0,20	0,035	-2,90
$S=C=S \cdots ICl$	-1,47	-1,34	0,066	-7,52
$S=C=S \cdots BrI$	-0,41	-0,37	0,036	-3,78
$S=C=S \cdots IBr$	-0,87	-0,81	0,046	-5,67

6.3.4 Análisis NBO

Como se mencionó en la introducción de este capítulo la interacción entre el CS_2 y XY ($XY = Cl_2, Br_2, BrCl, ICl$ y IBr) puede explicarse a través del análisis NBO en términos del modelo "donor-aceptor". La mayor contribución a la estabilización orbital se produce a través de la interacción entre uno de los orbitales no ligantes del S con el orbital vacío σ^* de la molécula de XY , siendo esta interacción máxima cuando el ángulo intermolecular es cercano a los 90° . En la Tabla 6.4 se muestran los valores correspondientes a la carga transferida (q) y a la energía de estabilización orbital ($\Delta E_{nS \rightarrow \sigma^*XY}^{(2)}$). La energía de estabilización orbital o energía de estabilización "donor-aceptor" viene dada por:

$$\Delta E_{nS \rightarrow \sigma^*XY}^{(2)} = -2 \frac{\langle n_S | \hat{F} | \sigma^*_{XY} \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*_{XY}} - \epsilon_{n_S}} \quad (1)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock y ϵ corresponde a la energía orbital.

En la Figura 6.3 se muestra una representación esquemática de la interacción orbital para el complejo molecular S=C=S...ICl, que es el que posee mayor energía de estabilización orbital (-7,52 kcal/mol).

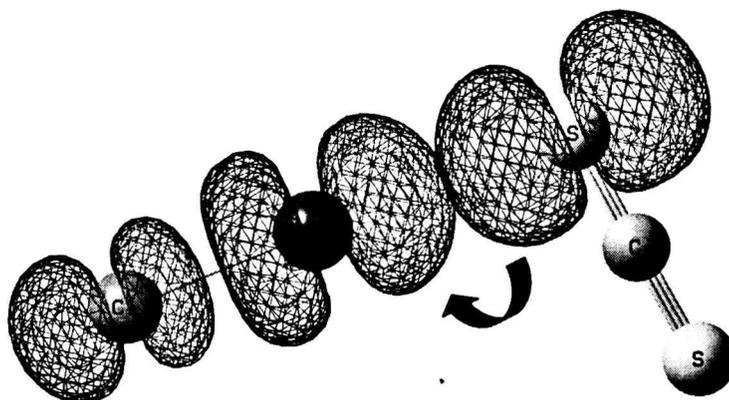


Figura 6.3 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del S y el orbital σ^* de la molécula de ICl.

6.4 Resultados Experimentales

6.4.1 Complejo Molecular SCS...Cl₂

Se prepararon mezclas de Cl₂ y CS₂ en fase gaseosa diluidas en argón (Cl₂/CS₂/Ar) en distintas proporciones: 2:1:200, 0,5:1:200 y 0,2:1:200. Cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos, realizándose un total de entre 10 ó 20 pulsos. La absorción correspondiente al estiramiento antisimétrico de la molécula de sulfuro de carbono (1528,1 cm⁻¹)^{7,8} es muy intensa y por eso fue necesario realizar previamente solo un depósito para poder tomar un espectro IR sin que la banda sature. Luego se continuó con la deposición y se tomó otro espectro IR para observar aquellas bandas menos intensas. Además de la banda a 1528,1 cm⁻¹ se observa otra banda a 1524,5 cm⁻¹ menos intensa correspondiente al estiramiento antisimétrico del isotópomo ³⁴SC³²S. En la Figura 6.4 se pueden observar estas dos

absorciones y un hombro a $1526,6 \text{ cm}^{-1}$ que aparece solo cuando el Cl_2 está presente. Esta absorción presenta un corrimiento de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de onda respecto de la molécula de CS_2 libre y se atribuye al complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{Cl}_2$. El mismo corrimiento fue observado para la banda debida al $^{13}\text{CS}_2$ complejado a $1476,8 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 6.5 Comparación entre las energías de interacción sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$) y corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las energías de interacción (ΔE) y correcciones BSSE y GEOM obtenidas mediante los métodos B3LYP y MP2 utilizando las bases 6-31+G* y 6-311+G* para los complejos moleculares $\text{S=C=S}\cdots\text{Cl}_2$ y $\text{S=C=S}\cdots\text{Br}_2$. Todos los valores expresados en Kcal/mol.

	B3LYP 6-31+G*	B3LYP 6-311+G*	MP2 6-31+G*	MP2 6-311+G*
S=C=S\cdotsCl₂				
$\Delta E^{s/corr}$	-0,63	-0,74	-2,26	-2,40
ΔE^{CP}	-0,51	-0,50	-0,56	-0,51
ΔE	-0,46	-0,42	-0,55	-0,50
BSSE	-0,17	-0,32	-1,71	-1,90
GEOM	+0,05	+0,08	+0,01	+0,01
S=C=S\cdotsBr₂				
$\Delta E^{s/corr}$	-2,53	-0,83	-4,58	-2,47
ΔE^{CP}	-0,52	-0,70	-0,85	-0,92
ΔE	-0,40	0,60	-0,80	-0,90
BSSE	-2,13	-0,23	-3,78	-1,57
GEOM	+0,12	+0,10	+0,05	+0,02

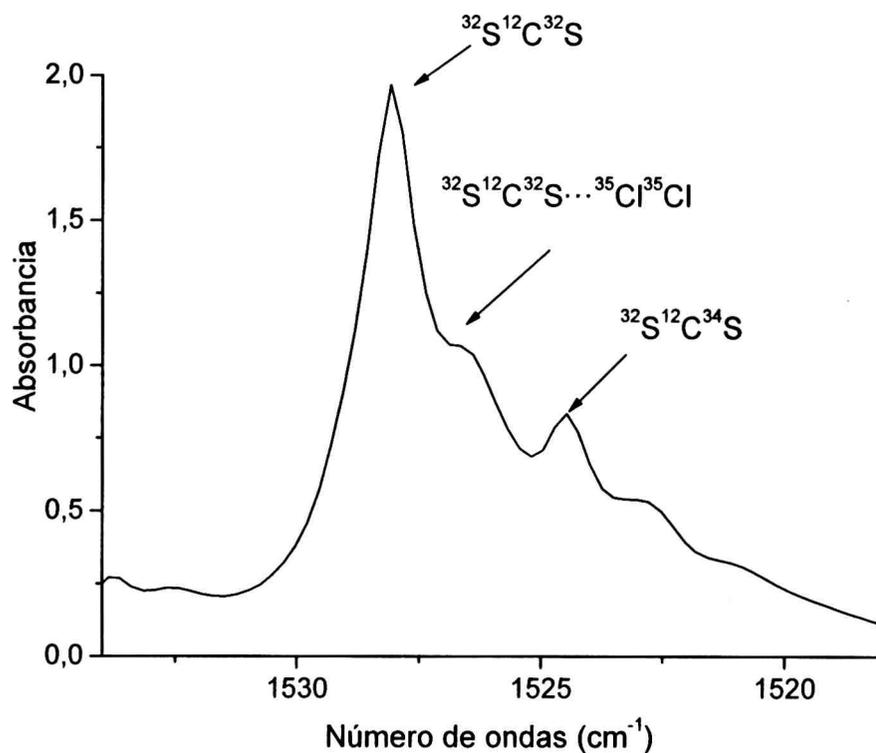


Figura 6.4 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono ($\nu_{as}(\text{CS}_2)$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de Cl₂, CS₂ y Ar (0,2:1:200).

También fue posible observar la banda correspondiente al estiramiento simétrico de la molécula de CS₂ en el complejo molecular SCS...Cl₂ a 654,5 cm⁻¹ (Fig. 6.5). Como se mencionó anteriormente este estiramiento en la molécula de CS₂ libre es inactivo al IR, sin embargo es activo en Raman, y el valor reportado para esta vibración es de 657,7 cm⁻¹.⁸ El valor observado debido a la activación por la formación del complejo molecular presenta un corrimiento de 3,2 cm⁻¹ hacia menores números de onda. Las dos bandas a 399,9 y 393,7 cm⁻¹ corresponden al modo de deformación de la molécula de CS₂ complejada. De acuerdo con los cálculos computacionales la banda observada a 399,9 cm⁻¹ con un corrimiento de 2,1 cm⁻¹ hacia mayores números de onda corresponde a la deformación en el plano mientras la banda que se observa a menores números de onda, 393,7 cm⁻¹, corresponde al movimiento fuera del plano. Además fue posible observar dos bandas de combinación de la

molécula de CS₂ complejada: 2822,2 cm⁻¹ [$v_{as}(CS_2)+2v_s(CS_2)$] y 2176,3 cm⁻¹ [$v_{as}(CS_2)+v_s(CS_2)$].

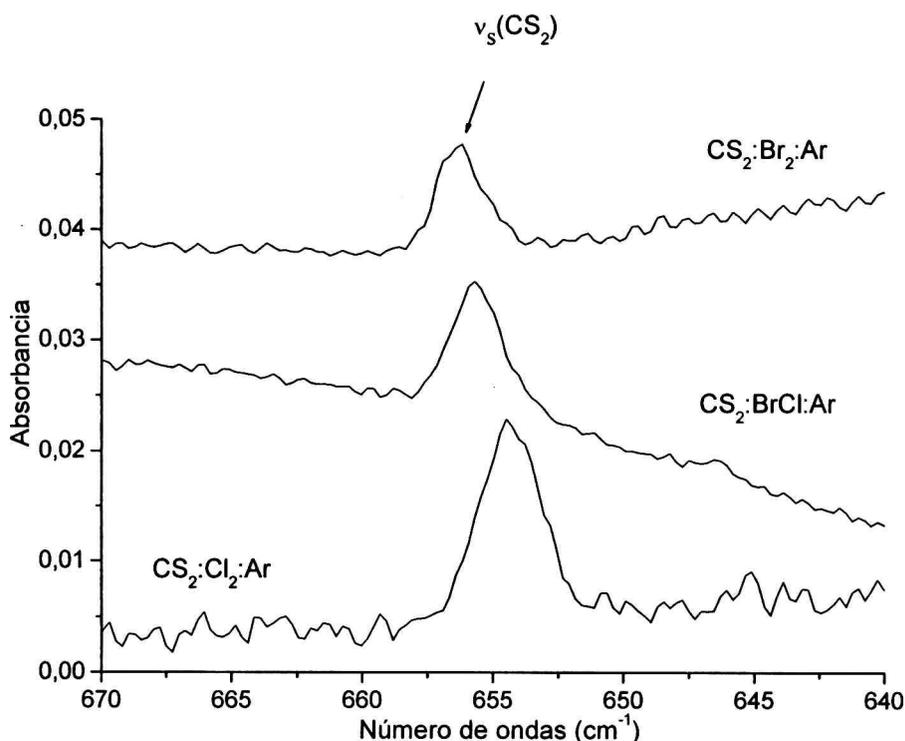


Figura 6.5 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono ($v_s(CS_2)$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de XY (XY= Cl₂, Br₂, BrCl), CS₂ y Ar (2:1:200).

Además de las absorciones correspondientes a la molécula de sulfuro de carbono libre y complejada fue posible observar un triplete a 536,2/528,9/521,8 cm⁻¹ (Fig. 6.6) atribuido al estiramiento del Cl₂ en el complejo molecular SCS...Cl₂. Las absorciones correspondientes al Cl₂ libre aislado en matriz de argón determinadas a través de fluorescencia inducida y espectroscopia Raman⁹ se reportan a 549,1, 541,8 y 534,3 cm⁻¹ para ³⁵Cl₂, ³⁵Cl³⁷Cl y ³⁷Cl₂, respectivamente. En la Tabla 6.6 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular SCS...Cl₂ aislado en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales.

Tabla 6.6 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular S=C=S...Cl₂.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CS}_2) + 2 \nu_s(\text{CS}_2)$	2822,2	-3,1	-	-
$\nu_{as}(\text{CS}_2) + \nu_s(\text{CS}_2)$	2176,3	-1,5	-	-
$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	1526,6	-1,5	1545,0	-4,4
$\nu_{as}({}^{13}\text{CS}_2)$	1476,8	-1,5	1494,7	-4,6
$\nu_s(\text{CS}_2)$	654,5	-3,2	671,8	-0,6
$\nu({}^{35}\text{Cl}_2)$	536,2	-12,9	481,3	-32,6
$\nu(\text{Cl}_2) {}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{Cl}\cdots\text{SCS}$			474,9	-32,0
$\nu(\text{Cl}_2) {}^{37}\text{Cl}{}^{35}\text{Cl}\cdots\text{SCS}$	528,9	-12,9	474,5	-32,4
$\nu({}^{37}\text{Cl}_2)$	521,8	-12,5	468,1	-31,8
$\delta(\text{CS}_2)$	399,9	+2,1	404,6	+1,1
$\delta_{oop}(\text{CS}_2)$	393,7	-4,1	401,4	-2,1

6.4.2 Complejo Molecular SCS...Br₂

Se prepararon mezclas de Br₂ y CS₂ en fase gaseosa diluidas en argón (Br₂/CS₂/Ar) en distintas proporciones: 2:1:200, 1:1:200, 1:0,5:200 y 1:0,1:200. Cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos como se explicó para las mezclas de Cl₂, CS₂ y Ar. Además de las absorciones correspondientes al CS₂ libre, se observaron nuevas bandas asociadas al complejo molecular SCS...Br₂ (Tabla 6.7).

La banda presente a 1524,5 cm⁻¹ corresponde al estiramiento antisimétrico del CS₂ complejado y presenta un corrimiento de 3,6 cm⁻¹ hacia menores números de onda respecto al CS₂ libre. Un corrimiento similar se observó para la banda debida estiramiento antisimétrico del ¹³CS₂ complejado a 1474,8 cm⁻¹. En este caso también fue posible observar la activación del estiramiento simétrico del CS₂ a 656,2 cm⁻¹ por

la formación del complejo molecular (Fig. 6.5). Además se observaron las dos bandas correspondientes a la deformación en el plano y fuera del plano a 395,9 y 393,7 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla 6.7 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Br}_2$.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + 2 \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2820,2	-5,1	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2173,3	-4,5	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1524,5	-3,6	1543,9	-5,5
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1474,8	-3,5	1492,9	-6,4
$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	656,2	-1,5	671,6	-0,8
$\delta(\text{CS}_2)$	395,9	-1,9	402,7	-0,8
$\delta_{\text{oop}}(\text{CS}_2)$	393,7	-4,1	398,8	-4,7
$\nu(\text{Br}_2)$	310	-6	301,6	-22,0

Además aparece una banda a 310 cm^{-1} (Fig. 6.6), la cual fue asignada al estiramiento de la molécula de Br_2 . El valor reportado en la literatura para el Br_2 aislado en matriz de argón determinado empleando espectroscopia Raman es de 315,6 cm^{-1} .⁹ Este modo inactivo al IR se ve ligeramente activado por la formación del complejo molecular y además la absorción sufre un corrimiento de 6 cm^{-1} hacia menores números de onda con respecto a la molécula libre.

En la Tabla 6.7 se presentan las absorciones experimentales observadas para el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{Br}_2$ en comparación con los datos proporcionados por los cálculos computacionales.

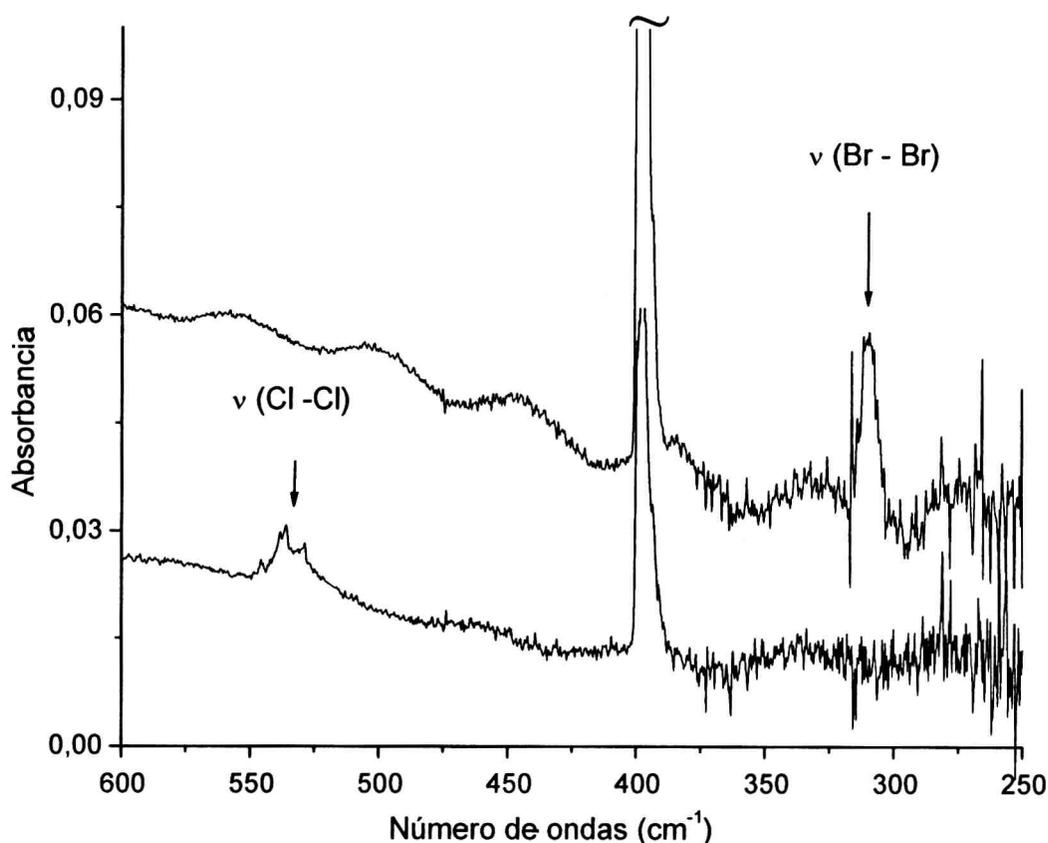


Figura 6.6 Espectro IR en la región comprendida entre 250 y 600 cm⁻¹ de una matriz que contiene Br₂, CS₂ y Ar en proporción 2:1:200 (superior) y de una matriz que contiene Cl₂, CS₂ y Ar 2:1:200 (inferior).

6.4.3 Complejos Moleculares SCS...BrCl y SCS...ClBr

Se preparó una mezcla gaseosa de Br₂, Cl₂ y CS₂ diluida en argón en proporción 2:2:1:200, y posteriormente esta mezcla se depositó sobre una ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos. Como se explicó anteriormente el BrCl se forma por mezcla directa en fase gaseosa de Br₂ y Cl₂, pero no puede aislarse de dicha mezcla, por lo que en realidad al depositarse sobre la ventana para formar la matriz se están depositando las 5 especies (Br₂, Cl₂, BrCl, CS₂ y Ar). Las bandas que predominan en el espectro son las correspondientes al CS₂ libre y al BrCl. También se observan las absorciones correspondientes a los complejos moleculares SCS...Cl₂ y SCS...Br₂ discutidos en las secciones 6.4.1 y 6.4.2, respectivamente.

Se observaron además nuevas bandas que fueron atribuidas a interacciones moleculares entre las especies CS_2 y BrCl (Tabla 6.8). Del estudio computacional se prevé la existencia de dos complejos moleculares entre dichas especies: $\text{SCS}\cdots\text{BrCl}$ y $\text{SCS}\cdots\text{ClBr}$. Los cálculos muestran una mayor estabilidad del complejo molecular en donde el átomo de S es ligado a través del átomo de Br de la molécula interhalógena, siendo la diferencia de energía entre estos dos complejos de aproximadamente 1 Kcal/mol calculada mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*. Los espectros vibracionales calculados para ambos complejos difieren básicamente en que el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{BrCl}$ presenta mayores corrimientos que el $\text{SCS}\cdots\text{ClBr}$ lo que refleja una mayor interacción entre las moléculas que lo conforman. En el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{BrCl}$ todos los corrimientos son hacia menores números de ondas respecto a las especies libres. Lo mismo ocurre en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{ClBr}$ a excepción del modo de deformación en el plano del CS_2 que experimenta un corrimiento hacia mayores números de ondas. Estas diferencias observadas en los espectros vibracionales calculados resultaron indispensables para realizar las asignaciones en los espectros obtenidos experimentalmente. El complejo molecular observado sin irradiación de la matriz fue únicamente el más estable $\text{SCS}\cdots\text{BrCl}$. Para este complejo fue posible observar el modo ν_{as} solo en el $^{13}\text{CS}_2$ debido al congestionamiento en la región cercana a 1525 cm^{-1} donde la banda $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ se prevé. También fue posible observar las bandas correspondientes al estiramiento simétrico (Fig. 6.5) y a los modos de deformación del CS_2 . En la Tabla 6.8 se presentan las absorciones observadas y la comparación con las obtenidas mediante cálculos computacionales.

También se observaron las bandas correspondientes al estiramiento del BrCl libre y complejado (Fig. 6.7). Las absorciones observadas a $436,3$ y $434,8\text{ cm}^{-1}$ han sido reportadas para el estiramiento BrCl en los isotómeros $^{79}\text{BrCl}$ y $^{81}\text{BrCl}$, respectivamente.¹⁰ Además de estas bandas se observa una absorción intensa y ancha alrededor de 420 cm^{-1} , que se asignó al estiramiento BrCl en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{BrCl}$.

Tabla 6.8 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares formados entre CS₂ y BrCl.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
SC S...BrCl				
$\nu_{as}(CS_2) + \nu_s(CS_2)$	2169,0	-8,8	-	-
$\nu_{as}(^{13}CS_2)$	1471,7	-6,6	1491,3	-6,9
$\nu_s(CS_2)$	655,7	-2,0	671,2	-1,2
$\nu(BrCl)$	420	-16	402,9	-29,5
$\delta(CS_2)$	396	-2	401,2	-2,3
$\delta_{oop}(CS_2)$	394	-4	399,1	-4,4
SC S...ClBr				
$\nu_{as}(^{13}CS_2)$	1473,8	-4,5	1494,8	-3,4

La matriz fue expuesta a la radiación UV-Vis de amplio espectro, registrándose espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación. Con los primeros minutos de irradiación se observa la aparición de una banda a 1457,8 cm⁻¹ que se asignó al estiramiento antisimétrico del ¹³CS₂ en el complejo molecular SCS...ClBr. Existen en la literatura numerosos ejemplos en donde complejos moleculares menos estables pueden formarse en matriz a través de la irradiación, así el complejo molecular CO...Cl₂ se obtuvo a partir de la irradiación del complejo más estable OC...Cl₂ aislado en matriz.^{11,12}

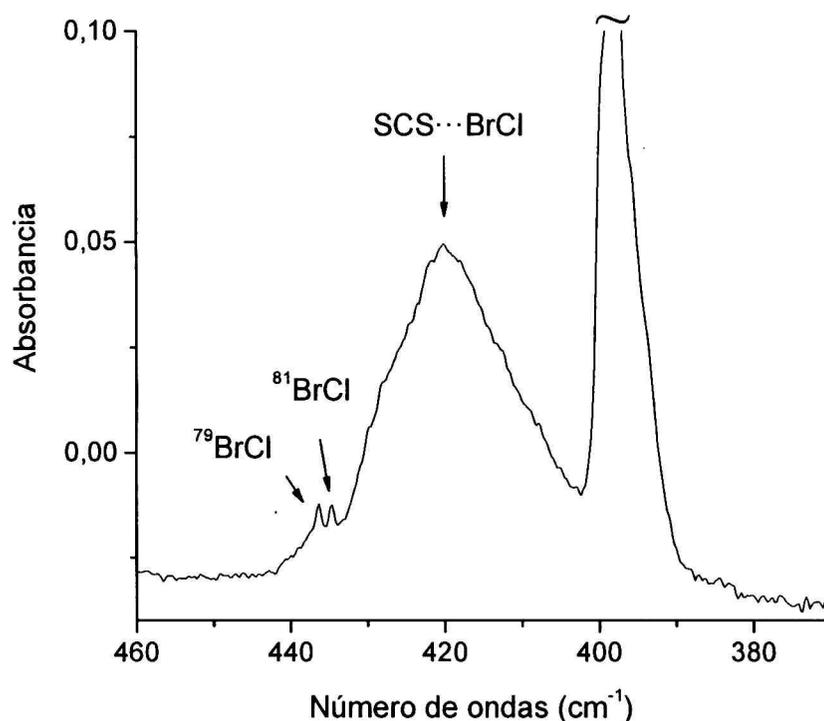


Figura 6.7 Espectro IR en la región comprendida entre 370 y 460 cm^{-1} de una matriz que contiene Cl_2 , Br_2 , CS_2 y Ar en proporción 2:2:1:200.

6.4.4 Complejos Moleculares $\text{SCS}\cdots\text{ICI}$ y $\text{SCS}\cdots\text{CII}$

Se prepararon mezclas gaseosas de ICI , CS_2 y Ar en proporciones 1:1:200 y 0,5:1:200. Cada mezcla fue depositada en una ventana de Csl enfriada a aproximadamente 15 K por el método de deposición por pulsos. La matriz depositada fue expuesta a radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). Se tomaron espectros IR antes de irradiar y a diferentes tiempos de irradiación.

El espectro IR tomado inmediatamente después de realizar el depósito muestra las bandas correspondientes a las moléculas de CS_2 y ICI libres, pero además se observan nuevas bandas. En la región correspondiente al estiramiento antisimétrico de la molécula de CS_2 aparecen dos absorciones a 1519,1 y 1520,4 cm^{-1} (Fig. 6.8). Teniendo en cuenta los corrimientos de ambas bandas con respecto al $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ del CS_2 libre y el comportamiento que experimentan en función del tiempo de irradiación, se asignó la absorción a 1519,1 cm^{-1} al complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{ICI}$, que según los cálculos computacionales resulta ser más

estable que el complejo SCS...CII. Por otro lado, la absorción a 1520,4 cm⁻¹ que crece al irradiar la matriz se asignó al complejo molecular SCS...CII. En la Tabla 6.9 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para los complejos moleculares SCS...ICl y SCS...CII y la comparación con los números de ondas obtenidos mediante cálculos computacionales.

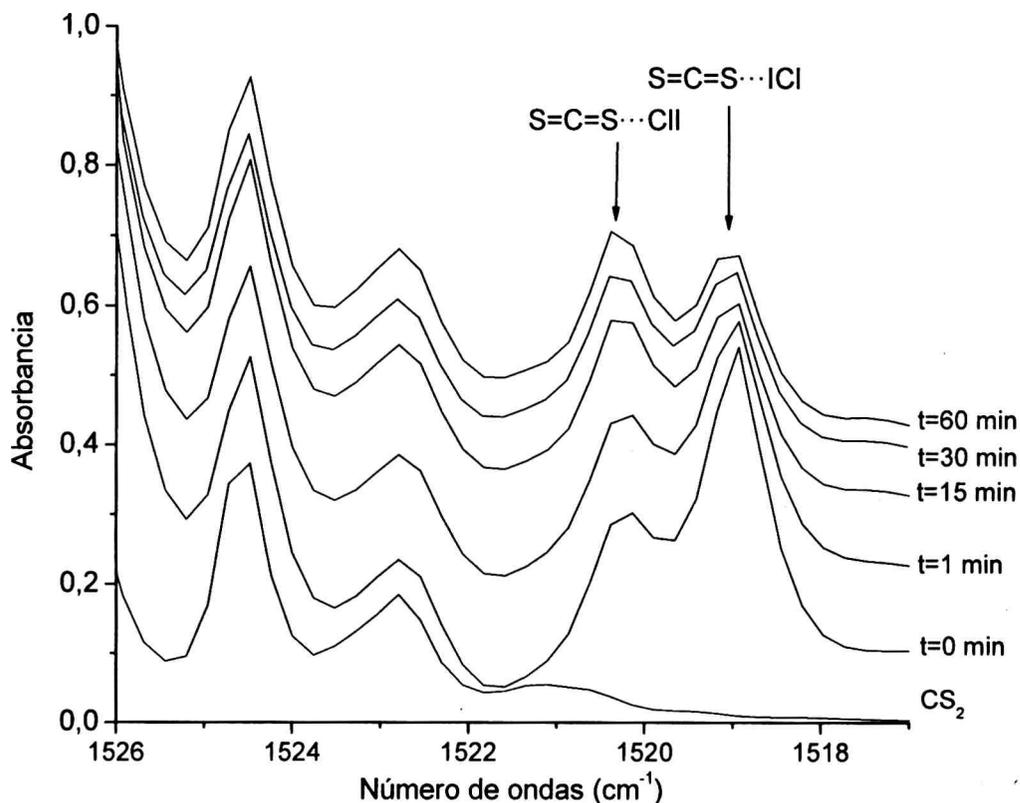


Figura 6.8 Espectros IR en la región espectral correspondiente al $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de CS₂ y Ar (1:200) (inferior) y ICl, CS₂ y Ar en proporción 1:1:200 antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación.

Además de las absorciones correspondientes a $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ y $\nu_{as}(^{13}\text{CS}_2)$ para ambos complejos fue posible observar bandas a 2167,7, 654,6, 398,9 y 394,2 cm⁻¹ asociadas al complejo molecular más estable SCS...ICl y que corresponden a la combinación [$\nu_{as}(\text{CS}_2) + \nu_s(\text{CS}_2)$],

$\nu_s(\text{CS}_2)$, y la deformación en el plano y fuera del plano $\delta(\text{CS}_2)$, respectivamente.

Tabla 6.9 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares formados entre CS_2 y ICl .

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})
SCS \cdotsICl				
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_s(\text{CS}_2)$	2167,7	-10,1	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1519,1	-9,0	1544,1	-5,3
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1469,6	-8,7	1493,1	-5,1
$\nu_s(\text{CS}_2)$	654,6	-3,1	670,8	-1,6
$\delta(\text{CS}_2)$	398,9	+1,1	408,2	+4,7
$\delta_{\text{oop}}(\text{CS}_2)$	394,2	-3,6	401,0	-2,5
$\nu(\text{ICl})$	361,6	-14,4	315,1	-23,3
SCS \cdotsCII				
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1520,4	-7,7	1546,9	-2,5
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1470,8	-7,5	1495,7	-2,5

La absorción alrededor de 370 cm^{-1} correspondiente al estiramiento ICl experimenta un corrimiento hacia menores números de ondas como consecuencia de la complejación. En la Figura 6.9 (a) se muestra en espectro del ICl aislado en matriz de Ar, en el que puede observarse un doblete a $376,0/368,0 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los isotopómeros ^{35}Cl y ^{37}Cl , respectivamente, en concordancia con los datos reportados.^{13,14} En la Figura 6.9 (b) puede observarse que la presencia de CS_2 en la mezcla origina la aparición de una nueva banda centrada a $361,6 \text{ cm}^{-1}$ que fue asignada al estiramiento ICl en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{ICl}$. El hecho de que esta banda sea ancha podría

deberse a la ocupación de diferentes sitios de matriz o al solapamiento con la banda correspondiente al isómero SCS...CII.

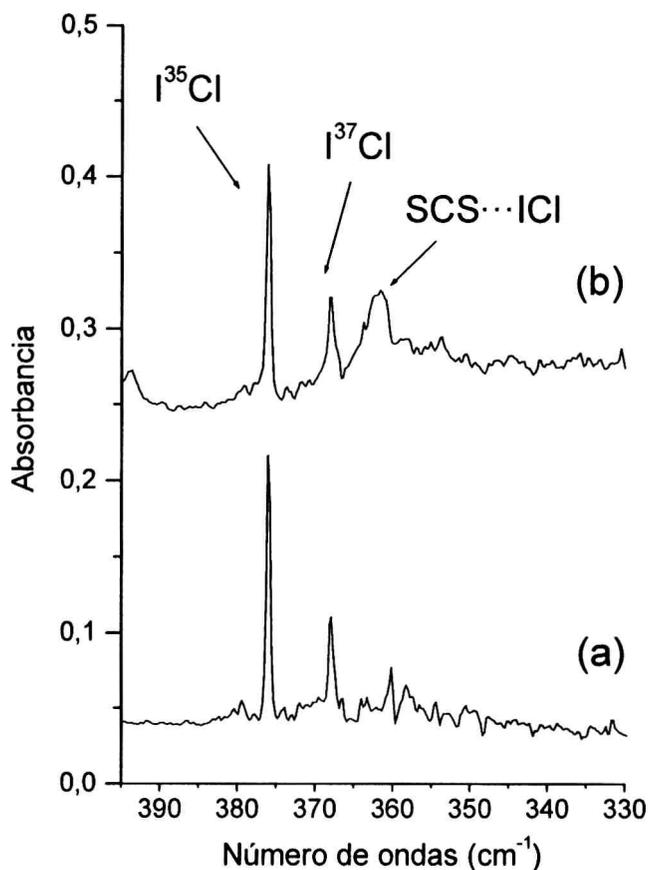


Figura 6.9 Espectros IR en la región espectral correspondiente al $\nu(\text{ICl})$ de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) ICl y Ar (1:200) y (b) ICl, CS₂ y Ar (1:1:200).

6.4.5 Complejo Molecular SCS...IBr

Se preparó una mezcla gaseosa de IBr, CS₂ y Ar en proporción 0,5:1:200 para ser depositada sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 15 K. Además de las bandas correspondientes al CS₂ libre fue posible observar una banda a 1519,7 cm⁻¹ que se asignó al $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ en el complejo molecular SCS...IBr, el más estable según los cálculos computacionales. Además del estiramiento antisimétrico del CS₂ se observó a 655 cm⁻¹ la activación del modo simétrico, la deformación fuera del plano a 393,6 cm⁻¹ y una banda de combinación a 2169,1 cm⁻¹.

No fue posible observar las bandas correspondientes al estiramiento IBr, ya que la absorción se produce en la región de 270 cm^{-1} ,¹³ cercana a la zona de corte del equipo FTIR empleado. En la Tabla 6.10 se resumen las absorciones observadas para el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{IBr}$ en comparación con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales.

No fue posible observar ninguna absorción asociada con el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{BrI}$. La irradiación de la matriz con luz UV-Vis primero por 1 min y luego a diferentes tiempos tales como 5 y 30 min, y 1, 2 y hasta 4 horas no produjo ningún indicio de la formación de este complejo molecular.

Tabla 6.10 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular $\text{S=C=S}\cdots\text{IBr}$.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2166,5	-11,3	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1519,7	-8,4	1546,7	-2,7
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1470,2	-8,0	1495,6	-2,6
$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	655	-3	672,0	-0,4
$\delta_{\text{oop}}(\text{CS}_2)$	393,6	+4,2	402,3	+1,2

6.5 Conclusiones

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la formación de complejos de van der Waals 1:1 entre CS_2 y diferentes halógenos e interhalógenos. Todos los sistemas CS_2/XY fueron estudiados por cálculos computacionales que predijeron la mayor estabilidad de los complejos moleculares con respecto a las subunidades CS_2 y XY libres. Para los complejos moleculares entre CS_2 y los interhalógenos se observó una preferencia hacia la coordinación a través

del átomo menos electronegativo como lo reportado en estudios similares entre CO e interhalógenos XY.¹¹

Además de los corrimientos observados para las diferentes absorciones la activación de los modos IR inactivos tales como el estiramiento simétrico del CS₂ y los estiramientos de Cl₂ y Br₂ confirman la existencia de los complejos moleculares entre estas especies.

Los cálculos de energías de interacción muestran una energía que varía entre 0,5-1,5 Kcal/mol en el orden Cl₂ ≈ Br₂ < IBr < BrCl < ICl cuando la coordinación ocurre a través del átomo menos electronegativo. Los corrimientos observados en la absorción correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ fueron: -1,5, -3,6, -8,4, -6,6 y -9,0 cm⁻¹ para XY=Cl₂, Br₂, IBr, BrCl y ICl, respectivamente. A excepción del BrCl y el IBr se observa el mismo orden en la magnitud de los corrimientos en el espectro IR que el observado para las energías de interacción.

Los corrimientos hacia menores números de ondas que experimenta el estiramiento XY varía entre -6 cm⁻¹ para Br₂ hasta -16 cm⁻¹ para BrCl.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo los complejos moleculares S=C=S...XY desempeñan un rol fundamental como iniciadores en las reacciones fotoquímicas producidas entre las especies CS₂ y XY para dar, entre otros productos, los correspondientes compuestos tiocarbonilsulfenilicos XC(S)SY y YC(S)SX en sus conformaciones *syn* y *anti*.¹

Referencias

- ¹ Tobón, Y. A.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. y Downs, A. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4692.
- ² Romano, R. M.; Picone, A. L. y Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 12129.
- ³ Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F. y Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117.
- ⁴ Walt, W. R. y Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- ⁵ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ⁶ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁷ Bahou, M.; Lee, Y. C. y Lee, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 661.
- ⁸ Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D. y Jodl, H. *J. Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151.
- ⁹ Ault, B. S.; Howard, W. F., Jr. y Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *55*, 217.
- ¹⁰ Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A. y Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794.
- ¹¹ Romano, R. M y Downs, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298.
- ¹² Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P. y Bahou, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624.
- ¹³ Wight, C. A.; Ault, B. S. y Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 230.
- ¹⁴ Hawkins, M; Andrews, L.; Downs, A. J. y Drury D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3076.

CAPÍTULO 7

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL OCSe Y F₂

7.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de los complejos moleculares 1:1 formados entre el seleniuro de carbonilo y la molécula de flúor.

Los estudios se realizaron empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Además, los sistemas fueron estudiados por métodos *ab initio* (MP2) y de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP). Los espectros calculados resultaron fundamentales para la realización de las asignaciones en los espectros experimentales.

La molécula de OCSe puede formar al menos dos complejos moleculares distintos con la molécula de F₂, según se produzca la interacción a través del átomo de Se o de O. Sin embargo, los cálculos de energías de interacción y de estabilización orbital muestran una marcada preferencia hacia la coordinación a través del átomo de Se. De hecho, experimentalmente solo fue posible observar señales provenientes del complejo molecular O=C=Se...F₂. Además de las de absorciones asociadas al OCSe complejado, se observó la activación del estiramiento $\nu(\text{F}_2)$ alrededor de 852 cm⁻¹.

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal-Alemania por el Dr. Carlos O. Della Védova.

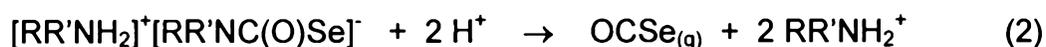
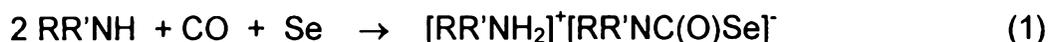
Los resultados presentados en este capítulo dieron origen a una publicación en la revista *Chem. Eur. J.*¹

7.2 Metodología

Las experiencias se realizaron empleando el método de deposición continua descrito en el capítulo 2. Ambos reactivos (OCSe y F₂) fueron diluidos en argón en balones separados y codepositados sobre un portamuestra de cobre recubierto en rodio enfriado a 15 K.

El flúor (Solvay, Alemania) se diluyó en argón en un balón de acero inoxidable de un litro de capacidad en una proporción 2:100. Mientras que el OCSe se diluyó en un balón de vidrio de 0,5 litros en una proporción 1:100. Se codepositaron un total de 0,5-1 milimoles de mezcla a través de una válvula de aguja para el OCSe y un tubo capilar de acero inoxidable para el F₂. La deposición se realizó durante aproximadamente 10-20 minutos.

El OCSe fue preparado a partir del método descrito en la Referencia 2, el cual puede resumirse a través de las siguientes ecuaciones:



El OCSe es un gas incoloro muy venenoso por lo que deben tomarse ciertos cuidados en su manipulación, además hidroliza fácilmente generando Se rojo.

Luego de realizado el depósito se tomó un espectro IR empleando para ello un espectrómetro IFS 66v/S y una resolución de 1 cm⁻¹ en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Además, el depósito fue expuesto a radiación UV-Vis de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión de 150 W (TQ 150, Haereus, Hanau, Alemania). Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación desde 15 segundos hasta 45 minutos. Los espectros se analizaron utilizando el programa OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron a través de la medición del área debajo de cada pico.

Los complejos moleculares formados entre el OCSe y F₂ fueron estudiados empleando la teoría de los funcionales de la densidad

(B3LYP) y el conjunto base 6-31+G*. El complejo molecular OCSe...F₂ fue además estudiado utilizando diferentes conjuntos bases: 6-311+G*, cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ y también el modelo MP2/6-31+G*, con el objeto de encontrar la aproximación que mejor ajuste los datos obtenidos experimentalmente. En todos los casos, para encontrar la geometría de cada complejo molecular correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía potencial en función de la distancia y el ángulo intermolecular, variando la distancia en intervalos de 0,1 Å desde 2.0 Å hasta 4.0 Å y el ángulo en intervalos de 10° desde 60° hasta 180°. Luego, utilizando como valores de partida los mínimos encontrados se optimizaron las geometrías y se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial.

Se realizaron cálculos NBO para analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares en términos del modelo "donor-aceptor" descrito en el capítulo 4. Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa *Gaussian03* bajo Windows.

7.3 Cálculos Teóricos

7.3.1 Geometrías de Equilibrio

En la Tabla 7.1 se presentan los parámetros geométricos obtenidos para los complejos moleculares 1:1 formados entre el OCSe y el F₂ empleando el modelo B3LYP/6-31+G*. Para la interacción a través del átomo de oxígeno se encontraron dos mínimos, en uno de ellos el ángulo intermolecular es cercano a los 180° (SeCO...F₂ lineal) y en el otro a los 90° (SeCO...F₂ angular). Sin embargo, para la interacción a través del átomo de selenio se encontró un solo mínimo que presenta un ángulo intermolecular cercano a los 90° (OCSe...F₂ angular). En la Figura 7.1 se muestran los tres complejos moleculares 1:1 obtenidos mediante esta aproximación.

En la Tabla 7.1 se presentan también los valores correspondientes a la sumatoria de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración d_p , discutido en el capítulo 4. En el complejo molecular OCSe...F₂ angular el valor del parámetro d_p es muy superior a los 0,1 Å y

la interacción intermolecular puede ser explicada claramente a través del modelo "donor-aceptor". Sin embargo, para la interacción a través del átomo de oxígeno el carácter "donor-aceptor" es mucho menor llegando a ser casi despreciable para el caso del complejo $\text{SeCO}\cdots\text{F}_2$ angular.

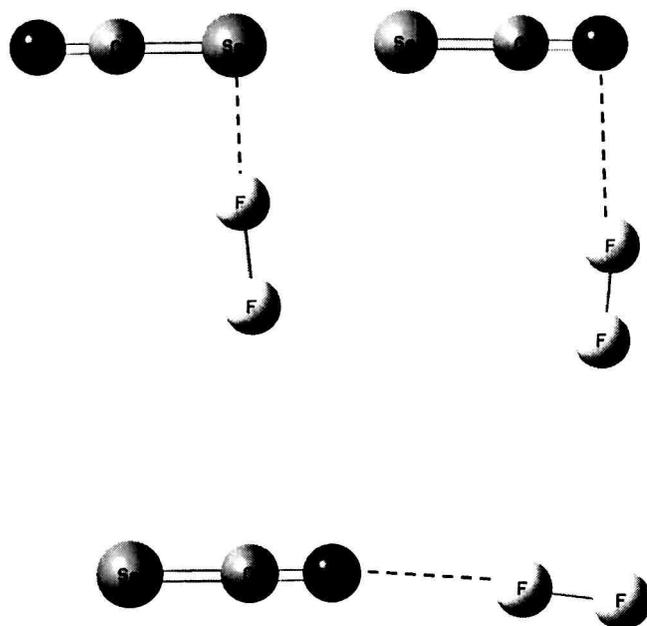


Figura 7.1 Complejos moleculares 1:1 formados entre OCSe y F_2 utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo solo fue posible observar experimentalmente absorciones correspondientes al complejo $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular. Con el objetivo de encontrar un modelo que ajuste los valores observados se realizaron cálculos computacionales empleando las siguientes aproximaciones: B3LYP/6-311+G*, MP2/6-311+G*, B3LYP/cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVDZ, además de los cálculos ya presentados con el modelo B3LYP/6-31+G*. En la Tabla 7.2 se muestran las distancias y ángulos intermoleculares obtenidos utilizando los modelos antes mencionados.

Tabla 7.1 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los diferentes complejos moleculares formados entre OCSe y F₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Parámetro Geométrico ^a	O=C=Se...F ₂ (angular)	Se=C=O...F ₂ (lineal)	Se=C=O...F ₂ (angular)
$r(\text{C}=\text{O})$	1,158	1,165	1,165
$r(\text{C}=\text{Se})$	1,713	1,699	1,697
$r(\text{F}-\text{F})$	1,553	1,412	1,412
$r(\text{F}\cdots\text{W})$	2,342	2,720	3,026
r_{vdW}^b	3,37	3,03	3,03
d_p^c	1,03	0,31	0,00
$\alpha(\text{O}=\text{C}=\text{Se})$	179,9	179,9	179,6
$\alpha(\text{F}\cdots\text{W}=\text{C})$	91,0	175,0	93,1
$\alpha(\text{F}-\text{F}\cdots\text{W})$	176,6	177,5	171,0
$\tau(\text{F}\cdots\text{W}=\text{C}=\text{Z})$	0,0	180,0	180,0
$\tau(\text{F}-\text{F}\cdots\text{W}=\text{C})$	180,0	0,0	0,0

^a W, Z = O, Se;

^b Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 3;

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

7.3.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares OCSe...F₂ angular, SeCO...F₂ lineal y SeCO...F₂ angular presentan nueve modos normales de vibración. Es importante resaltar que el complejo molecular denominado SeCO...F₂ lineal en realidad presenta un ángulo intermolecular de 175,0°, ya que si fuera lineal presentaría 10 modos normales de vibración. De los nueve modos normales, cuatro están asociados a la molécula triatómica OCSe, otro al estiramiento F-F y los cuatro restantes son modos propios del

complejo molecular, que no se espera que sean observados por encontrarse a números de ondas muy bajos ($<250\text{ cm}^{-1}$).

El espectro IR de la molécula de OCSe presenta tres absorciones correspondientes a los siguientes modos normales: el estiramiento CO (ν_{CO}), el estiramiento CSe (ν_{CSe}) y la deformación doblemente degenerada. Los valores calculados mediante la aproximación B3LYP/6-31+G* para estas absorciones resultaron 2094,8, 696,7 y 519,9 cm^{-1} , respectivamente.

La formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Además de la aparición de los modos vibracionales propios del complejo, se producen corrimientos en las absorciones correspondientes a los estiramientos ν_{CO} y ν_{CSe} , la ruptura de la degeneración existente en la deformación, dando lugar a una deformación en el plano (δ) y otra fuera del plano (δ_{oop}), así como también la activación del estiramiento F-F. En la Tabla 7.3 se presentan los números de ondas calculados y los cambios esperados debido a la formación de los complejos utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Además en la Tabla 7.2 se muestran los corrimientos esperados en las absorciones más relevantes para el complejo molecular OCSe...F₂ angular empleando diferentes aproximaciones.

Tabla 7.2 Parámetros geométricos más relevantes, energías y corrimientos vibracionales para el complejo molecular OCSe...F₂ angular obtenidos utilizando el método B3LYP y las bases: 6-31+G*, 6-311+G*, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ y el modelo MP2/6-311+G*. Las distancias están expresadas en Å, los ángulos en grados, las energías en Kcal/mol y los corrimientos vibracionales en cm⁻¹.

	B3LYP 6-31+G*	B3LYP 6-311+G*	B3LYP cc-pVDZ	B3LYP aug- cc-PVDZ	MP2 6-311+G*
$r(\text{F}\cdots\text{Se})$	2,342	2,343	2,779	2,535	3,291
$\alpha(\text{F}\cdots\text{W}=\text{C})$	91,0	89,2	76,5	88,6	67,8
$\Delta E^{\text{s/corr}}$	-4,93	-3,54	-2,00	-1,86	-1,32
ΔE^{CP}	-8,16	-11,38	-1,36	-4,97	-0,20
ΔE	-1,38	-2,98	-0,66	-1,67	-0,19
BSSE	-3,55	-0,55	-1,34	-0,18	-1,13
GEOM	+6,78	+8,40	+0,71	+3,30	+0,01
q (e)	0,306	0,338	0,081	0,196	0,142
$\Delta E^{(2)} n_{\text{Se}} \rightarrow \sigma_{\text{FF}}^*$	-57,04	-64,72	-8,07	-26,00	-46,06
$\Delta \nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	+19,6	+27,8	+8,2	+16,7	+2,1
$\Delta \nu_{\text{CSe}}^{\text{b}}$	-23,0	-22,7	-8,5	-2,2	-1,3
$\Delta \nu(\text{F-F})^{\text{c}}$	-469,4	-459,7	-223,3	-415,1	-26,5

^a $\Delta \nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}}(\text{OCSe})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CO}}(\text{OCSe})_{\text{libre}}$;

^b $\Delta \nu_{\text{CSe}} = \nu_{\text{CSe}}(\text{OCSe})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CSe}}(\text{OCSe})_{\text{libre}}$;

^c $\Delta \nu(\text{F-F}) = \nu(\text{F-F})_{\text{complejo}} - \nu(\text{F-F})_{\text{libre}}$.

Tabla 7.3 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular, $\text{SeCO}\cdots\text{F}_2$ lineal y $\text{SeCO}\cdots\text{F}_2$ angular mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Complejo Molecular	ν_{CO}	$\Delta\nu_{\text{CO}}^a$	ν_{CSe}	$\Delta\nu_{\text{CSe}}^b$	$\delta(\text{OCSe})^c$	$\delta_{\text{oop}}(\text{OCSe})^c$	$\nu(\text{F-F})$	$\Delta\nu(\text{F-F})^d$
$\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular	2114,4	+19,6	673,7	-23,0	501,2	511,2	565,5	-469,4
$\text{SeCO}\cdots\text{F}_2$ lineal	2087,5	-7,3	697,8	+1,1	529,2	530,5	1031,9	-3,0
$\text{SeCO}\cdots\text{F}_2$ angular	2090,5	-4,3	699,7	+3,0	518,4	520,4	1029,6	-5,3

^a $\Delta\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}}(\text{OCSe})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CO}}(\text{OCSe})_{\text{libre}}$;

^b $\Delta\nu_{\text{CSe}} = \nu_{\text{CSe}}(\text{OCSe})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CSe}}(\text{OCSe})_{\text{libre}}$;

^c $\delta(\text{OCSe})_{\text{libre}} = 519,3 \text{ cm}^{-1}$;

^d $\Delta\nu(\text{F-F}) = \nu(\text{F-F})_{\text{complejo}} - \nu(\text{F-F})_{\text{libre}}$.

7.3.3 Energías de Interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares formados entre el OCSe y el F₂, como se describió en el capítulo 3. En la Tabla 7.4 se presentan las energías de interacción sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$), las energías de interacción corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las energías de interacción definida por Nagy et al. (ΔE^4) y las correcciones BSSE y GEOM para los distintos complejos moleculares del OCSe y F₂ calculadas empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Los complejos moleculares OCSe...F₂ angular y SeCO...F₂ lineal presentan una energía de estabilización negativa, mientras que en el complejo SeCO...F₂ angular la energía calculada es positiva. La diferencia de energía entre los dos complejos con energías negativas es mayor a 1 Kcal/mol, siendo la especie OCSe...F₂ angular la más estable. En la Tabla 7.2 se presentan estas cantidades calculadas para el complejo molecular OCSe...F₂ angular empleando diferentes aproximaciones. Los valores obtenidos resultaron muy sensibles al modelo utilizado y además la corrección GEOM presentó valores anormalmente altos, a excepción del cálculo realizado con el modelo MP2/6-311+G*. Como se discutirá más adelante este último modelo resultó ser el que mayor concordancia presenta con los datos obtenidos experimentalmente.

7.3.4 Análisis NBO

En la Tabla 7.4 se presentan las energías de estabilización orbital y las cargas transferidas para los complejos moleculares 1:1 del OCSe y el F₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*. La mayor energía de estabilización orbital la presenta el complejo molecular OCSe...F₂ angular y se debe a la interacción entre un orbital no ligante del Se y el σ^* de la molécula de F₂. Como se discutió en el capítulo 4 cuanto mayor es el solapamiento entre los orbitales donador y aceptor mayor es la energía de estabilización orbital; en la Figura 7.2 puede observarse el gran solapamiento existente entre los orbitales involucrados.

Tabla 7 4 Energías de interacción sin corregir ($\Delta E^{s^{corr}}$), energías corregidas por el método CP (ΔE^{CP}) energías de interacción (ΔE), correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre OCSe y F₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Complejo Molecular	$\Delta E^{s^{corr}}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
OCSe...F ₂ angular	-4,93	-8,16	-1,38	-3,55	+6,78	0,306	-57,04 n Se → σ^* F ₂
SeCO...F ₂ lineal	-1,10	-0,11	-0,11	-0,99	+0,002	0,002	-0,49 n O → RY* F ₂ -0,26 n O → σ^* F ₂
SeCO...F ₂ angular	-0,79	+0,02	+0,02	-0,81	+0,005	0,001	-0,16 π CO → σ^* F ₂ -0,13 π CO → RY* F ₂

En los dos complejos moleculares donde el OCSe es coordinado a través del átomo de O las energías de estabilización orbital son muy bajas, lo que es esperable debido al bajo carácter "donor-aceptor" de estos complejos.

En la Tabla 7.2 se muestra la comparación entre los valores de carga transferida y de energía de estabilización orbital obtenidos para el complejo molecular OCSe...F₂ angular utilizando diferentes modelos.

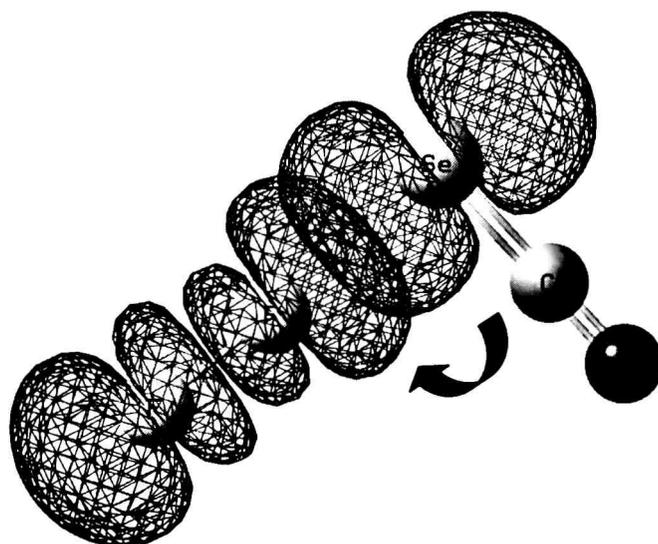


Figura 7.2 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del Se y el orbital σ^* de la molécula de F₂ en el complejo molecular OCSe...F₂ angular.

7.4 Resultados Experimentales

Las mezclas gaseosas de OCSe y F₂ diluidas en argón fueron codepositadas en el portamuestra enfriado a 15 K como se explicó en la sección 7.2. Luego de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR en que la banda de mayor intensidad corresponde al estiramiento CO de la molécula de OCSe (ν_{CO}) presente a 2009,0 cm⁻¹.⁵ En la Figura 7.3 (a) puede también observarse una banda a 2006,9 cm⁻¹ menos intensa

correspondiente al estiramiento CO del isotópomero OC^{78}Se . Además de estas dos absorciones aparece una banda a $2011,4\text{ cm}^{-1}$ solo cuando el F_2 está presente. Esta absorción, que presenta un corrimiento de $2,3\text{ cm}^{-1}$ hacia mayores números de ondas respecto de la molécula OCSe libre, fue asignada a la especie $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular. Este complejo molecular es el único que presenta un corrimiento teórico hacia mayores números de ondas en el estiramiento CO (Tabla 7.3). Corrimientos similares fueron observados para el estiramiento CO en los isotómeros $^{18}\text{OCSe}$ y O^{13}CSe .

Las absorciones correspondientes al estiramiento CSe (ν_{CSe}) y a la deformación para la molécula de OCSe libre se observan a $643,8$ y $465,7\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Debido a la baja intensidad que presentan no fue posible observar estos modos para el complejo molecular. Sin embargo, se observó la activación del estiramiento de la molécula de F_2 (Fig. 7.3 (b)), lo que resultó un claro indicio de la interacción molecular.

En la Tabla 7.5 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular aislado en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales. Como se mencionó anteriormente el modelo MP2/6-311+G^* resultó ser el que mejor ajustó los valores experimentales.

No fue posible observar experimentalmente evidencias de los complejos moleculares donde el OCSe es coordinado a través del átomo de O. La irradiación de la matriz con luz UV-Vis no produjo ningún indicio de la formación de estas especies. Sin embargo, se observaron cambios importantes en los espectros IR después de irradiar. Mientras las bandas correspondientes al OCSe disminuyen solo un 15% de su valor original luego de 45 minutos de exposición, las bandas correspondientes al complejo molecular desaparecen completamente al irradiar la matriz tan solo por 3 minutos. En la Figura 7.4 se muestran los gráficos de las intensidades de las bandas asignadas al OCSe (Fig. 7.4 (a)) y al complejo molecular $\text{OCSe}\cdots\text{F}_2$ angular (Fig. 7.4 (b)) versus el tiempo de irradiación. Como se ha mencionado en el capítulo 2 todas las absorciones asignadas a una determinada especie deben presentar el mismo comportamiento frente a la irradiación, por lo que los gráficos de

intensidad versus tiempo constituyen una herramienta importante en la realización de las asignaciones.

Tabla 7.5 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular S=C=Se...F₂.

Experimental (matriz de argón)		MP2/6-311+G*		
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Modo Vibracional
2011,4 (100,0)	+2,4	2031,6 (100,0)	+2,1	ν (CO)
1971,6 (0,1)	+2,2	1993,3	+2,0	ν (C ¹⁸ O)
1962,1 (0,6)	+2,6	1979,3	+2,1	ν (¹³ CO)
851,7 (1,1)	-40,3 ^a	872,1 (0,7)	-26,5	ν (FF)
		680,8 (0,9)	-1,3	ν (CSe)
		459,2 (<0,1)	-0,3	δ (OCSe) _{oop}
		458,1 (<0,1)	-1,4	δ (OCSe)
		69,8 (<0,1)	-	δ (FFSe)
		60,0 (<0,1)	-	δ (FFSe) _{oop}
		47,7 (<0,1)	-	ν (FSe)
		19,3 (<0,1)	-	δ (FSeC)

^a $\nu(\text{FF})_{\text{libre}} = 892 \text{ cm}^{-1}$ (espectro Raman en fase gaseosa) Referencia 6.

7.5 Conclusiones

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el OCSe y el F₂ fueron estudiados utilizando cálculos computacionales, prediciéndose una mayor estabilidad para la coordinación a través del átomo de selenio.

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia del complejo molecular OCSe...F₂ angular. Sin embargo, no fue posible observar ni antes ni después de exponer la matriz a la irradiación UV-Vis ninguna absorción asociada a los complejos moleculares donde el OCSe es coordinado a través del átomo de oxígeno. El complejo molecular OCSe...F₂ angular fue estudiado aplicando diferentes aproximaciones con el fin de encontrar un modelo

que ajuste los datos obtenidos experimentalmente. El modelo MP2/6-311+G* proporcionó valores que concordaron excelentemente con los valores observados experimentalmente.

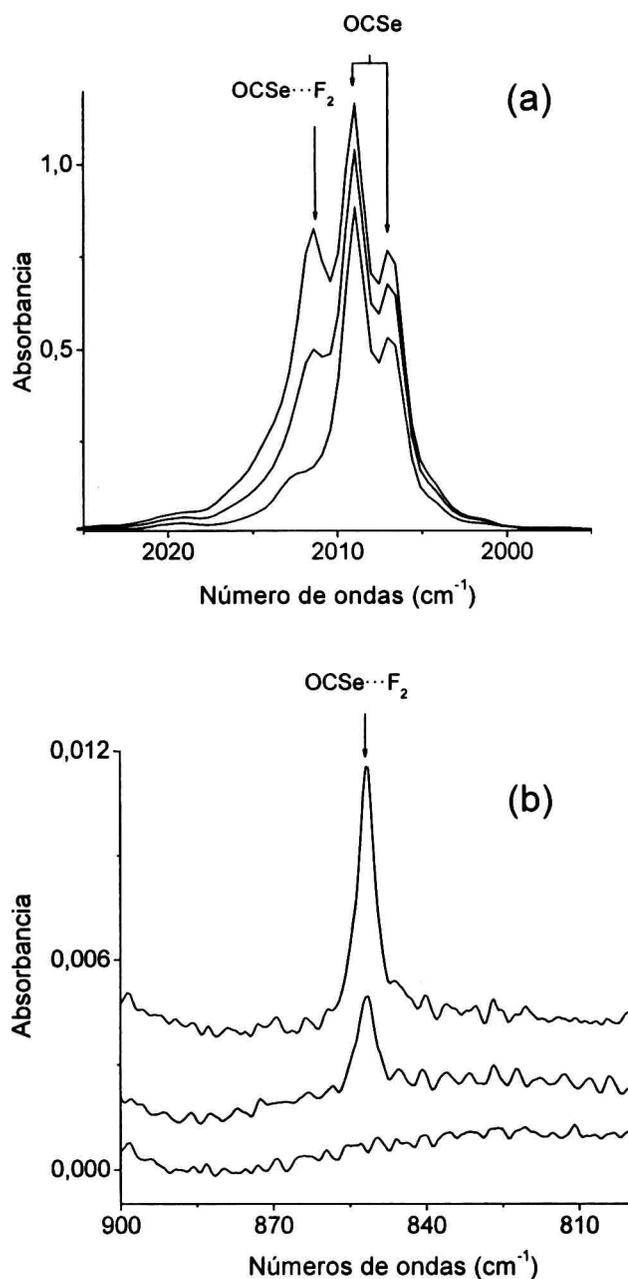


Figura 7.3 Espectros FTIR de una matriz conteniendo OCS, F₂ y Ar en proporción 1:2:200 en la región (a) 2025 a 1990 cm⁻¹ y (b) 900 a 800 cm⁻¹, luego de la deposición (superior), a un minuto de irradiación (medio) y luego de 3 minutos de fotólisis (inferior).

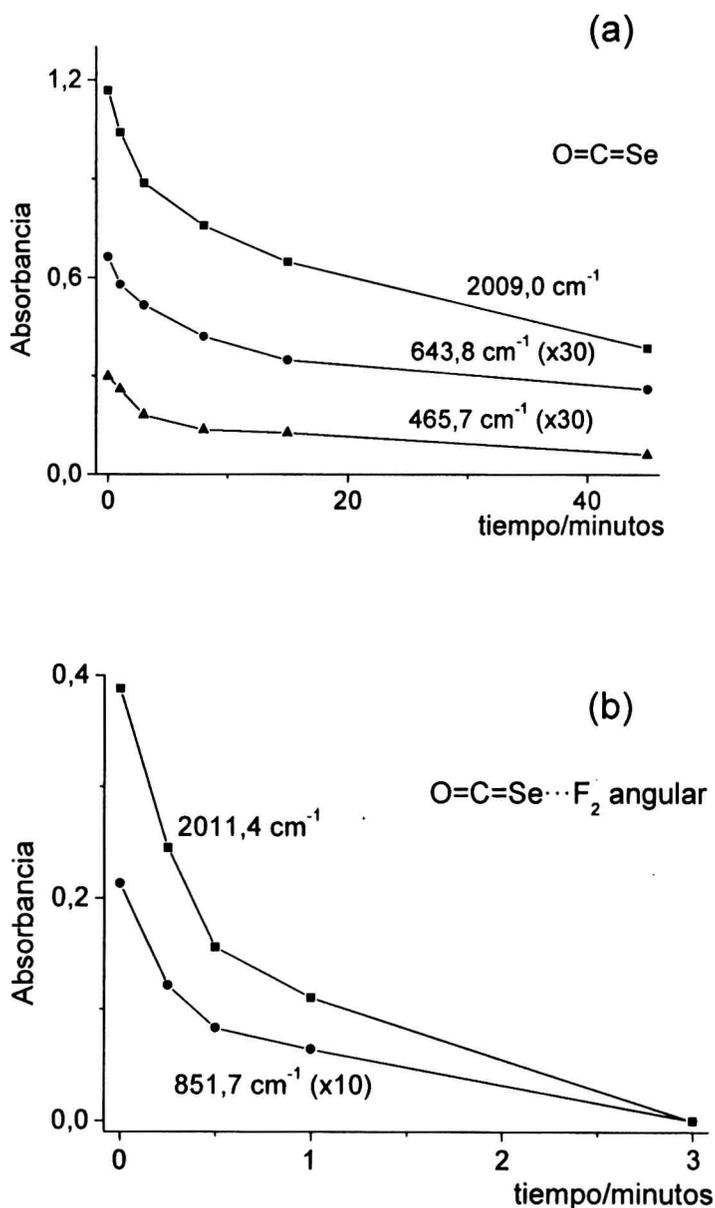


Figura 7.4 Gráficos de intensidad en función del tiempo de irradiación para las bandas asignadas al (a) OCSe y (b) complejo molecular OCSe...F₂ angular en el espectro IR de una matriz conteniendo inicialmente la mezcla OCSe:F₂:Ar en proporción 1:2:200.

El complejo molecular OCSe...F₂ angular desempeña un rol fundamental en el mecanismo de la reacción fotoquímica entre las especies que lo componen. Debido a la geometría de esta especie

molecular se favorece la formación del FC(O)SeF en conformación *anti* (menos estable que la *syn*) durante los primeros tiempos de irradiación.

Complejos moleculares del OCSe con los halógenos Cl₂ y Br₂ fueron recientemente estudiados en nuestro grupo.⁷ La especie OCSe...Cl₂ presenta una estructura similar a la del complejo con flúor y se reporta un corrimiento del estiramiento CO de 4,8 cm⁻¹ hacia mayores números de ondas además de la activación del estiramiento Cl-Cl. Tampoco en ese caso fue posible observar complejos del OCSe donde la coordinación se produzca a través del átomo de oxígeno. Sin embargo, para el caso del OCSe con Br₂ se reportaron dos complejos moleculares observados experimentalmente, uno el OCSe...Br₂ angular, similar al OCSe...F₂ y el otro SeCO...Br₂ lineal, que presenta un corrimiento hacia menores números de ondas en el estiramiento CO. La especie OCSe...Cl₂ presenta un rol similar a su análogo de flúor en la reacción fotoquímica entre el OCSe y Cl₂, favoreciendo la formación del *anti*-ClC(O)SeCl. A diferencia de lo observado para las reacciones fotoquímicas entre OCSe y F₂ o Cl₂, en el caso del Br₂ solo se reporta la formación del *syn*-BrC(O)SeBr.

Referencias

- ¹ Gómez Castaño, J. A.; Picone, A. L.; Romano, R. M. Willner, H. y Della Védova, C. O. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9355.
- ² Kondo, K.; Yokoyama, S.; Miyoshi, N.; Murai, S. y Sonoda, N. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 760-761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 691.
- ³ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁴ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ⁵ Gómez Castaño, J. A. y Romano, R. M., resultados sin publicar.
- ⁶ Andrychuk, D. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 233.
- ⁷ Gómez Castaño, J. A.; Romano, R. M.; Willner, H. y Della Védova, C. O. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 540.

CAPÍTULO 8

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL CO Y EL SeX_2 (X = F, Cl)

8.1 Introducción

En el capítulo 7 se presentaron los resultados obtenidos del estudio de los complejos moleculares formados entre el seleniuro de carbonilo y la molécula de F_2 , a partir de la codeposición de las especies diluidas en argón. Análogamente, complejos moleculares formados entre el OCSe y los halógenos Cl_2 y Br_2 fueron estudiados recientemente en nuestro grupo.¹ En todos los casos, los depósitos fueron expuestos a radiación UV-Vis de amplio espectro con el objetivo de estudiar las reacciones fotoquímicas de estas especies aisladas en matriz de argón.^{1,2} Uno de los caminos fotoquímicos observados para las reacciones entre el OCSe y X_2 (X = F y Cl) fue la formación de CO y el correspondiente dihaluro de selenio (SeF_2 y SeCl_2). Estos compuestos son generados en un mismo sitio de matriz por lo que aumenta la probabilidad de interacción. De hecho, las absorciones observadas para el CO y SeX_2 (X = F y Cl) presentaron corrimientos respecto a las correspondientes a las especies libres aisladas en el mismo gas de matriz.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de los complejos moleculares 1:1 formados entre el monóxido de carbono y los dihaluros de selenio SeF_2 y SeCl_2 , a partir de reacciones fotoquímicas entre OCSe y F_2 o Cl_2 , respectivamente.

Los sistemas CO/SeX_2 (X = F y Cl) fueron estudiados por métodos teóricos aplicando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP). Los espectros calculados permitieron explicar los corrimientos observados en las absorciones IR asociados a la interacción entre estas especies.

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal-Alemania por el Dr. Carlos O. Della Védova.

8.2 Metodología

El procedimiento experimental desarrollado para el estudio del sistema OCSe/F₂ fue descrito en el capítulo 7. De manera análoga se realizó la experiencia que involucra al OCSe y el Cl₂, utilizando también el método de deposición continua. Tanto el OCSe como el Cl₂ fueron diluidos en argón en balones separados y codepositados sobre un portamuestra de cobre recubierto en rodio enfriado a 15 K. La proporción de OCSe:Cl₂:Ar utilizada fue de 1:2:200.

Luego de realizado el depósito se tomó un espectro IR empleando un espectrómetro IFS 66v/S y una resolución de 1 cm⁻¹ en el rango de 4000-400 cm⁻¹. El depósito fue expuesto a radiación UV-Vis de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio, descrita en el capítulo 7. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación desde 15 segundos hasta 120 minutos. Los espectros se analizaron utilizando el programa OMNIC.

Los complejos moleculares presentados en este capítulo fueron estudiados empleando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP) y el conjunto base 6-31+G*. Para encontrar las geometrías correspondientes a los complejos moleculares formados entre el CO y los dihaluros de selenio SeX₂ (X = F, Cl) se consideraron dos tipos de geometrías distintas, aquellas en donde la molécula de SeX₂ interacciona con el CO a través del halógeno y las que interaccionan a través del átomo de Se. Además, la molécula de CO puede coordinarse a través del átomo de C o de O. Para encontrar las geometrías de equilibrio de estos complejos moleculares se realizaron barridos de energía potencial en función de la distancia y del ángulo intermolecular. Primero fijando la distancia en 3,0 Å se realizaron barridos del ángulo desde un valor inicial de 60° hasta 180°, en intervalos de 10°. Con los valores de ángulos intermoleculares obtenidos se realizaron los barridos de distancias intermoleculares desde un valor inicial de 2,0 Å hasta 4,0 Å, en intervalos

de 0,1 Å. Se optimizaron las geometrías empleando los valores de ángulos y distancias intermoleculares obtenidos como mínimos de las curvas de energía potencial como parámetros iniciales. Se calcularon los espectros vibracionales, no solo para la realización de las asignaciones en los espectros experimentales, sino también para garantizar que las geometrías optimizadas fueran realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial.

Se llevaron a cabo cálculos NBO con el objetivo de analizar las interacciones entre los monómeros en términos del modelo "donor-aceptor". Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa *Gaussian03* bajo Windows.

8.3 Cálculos Teóricos

8.3.1 Geometrías de Equilibrio

En las Tablas 8.1 y 8.2 se presentan los parámetros geométricos obtenidos para los complejos moleculares 1:1 formados entre la molécula de CO y los dihaluros de selenio SeF₂ y SeCl₂, empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Se obtuvieron cuatro complejos moleculares distintos para cada uno de los dihaluros de selenio estudiados, los que pueden clasificarse en dos grupos: aquellos en los que la especie SeX₂ interacciona a través de un átomo de halógeno (A y B) y en los que la interacción con el CO ocurre a través del átomo de selenio (C y D). En las Figuras 8.1 y 8.2 se presentan los modelos de los complejos moleculares obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

En las Tablas 8.1 y 8.2 se listan además los valores correspondientes a la suma de los radios de van der Waals y al parámetro de penetración (d_p). Como se discutirá más adelante, solo los complejos moleculares en donde la molécula de SeX₂ interacciona a través del átomo de selenio (complejos C y D) poseen un carácter "donor-aceptor" apreciable, lo que se ve reflejado en los valores muy superiores a los 0,1 Å de d_p que presentan.

8.3.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares formados entre el CO y los dihaluros de selenio SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) presentan nueve modos normales de vibración. Tres de ellos están asociados a la molécula triatómica angular SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$), otro corresponde al estiramiento CO y los cinco restantes son modos propios del complejo molecular. Estos últimos se encuentran a números de ondas por debajo del rango de medida ($<250 \text{ cm}^{-1}$) por lo que no fue posible observarlos experimentalmente.

La absorción para la molécula de monóxido de carbono calculada mediante la aproximación B3LYP/6-31+G* se presenta a $2202,2 \text{ cm}^{-1}$. Los dihaluros de selenio SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) presentan tres modos normales de vibración: un modo de estiramiento simétrico, uno antisimétrico y una deformación. Los valores obtenidos para la molécula de SeF_2 resultaron $687,7$, $658,2$ y $237,8 \text{ cm}^{-1}$ y para el SeCl_2 $420,4$, $400,1$ y $154,3 \text{ cm}^{-1}$ para los modos simétrico, antisimétrico y la deformación, respectivamente.

En la Tabla 8.3 se presentan los números de ondas calculados y los cambios esperados debido a la formación de los complejos moleculares.

8.3.3 Energías de Interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares 1:1 formados entre la molécula de CO y los dihaluros de selenio SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) como se describió en el capítulo 3 (sección 3.5.1). En la Tabla 8.4 se presentan las energías de interacción sin corregir (ΔE^{scorr}), las energías de interacción corregidas por el método CP (ΔE^{CP}), las energías de interacción definidas por Nagy et al. (ΔE)³ y las correcciones BSSE y GEOM para los distintos complejos moleculares estudiados empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Solo los complejos moleculares del tipo C y D presentaron energías de interacción negativas. Entre estos, los más estables resultaron aquellos en donde el átomo de Se del dihaluro interacciona con el átomo de C de la molécula de monóxido de carbono con energías de interacción de $-1,17$ y $-0,72 \text{ Kcal/mol}$ para los complejos $\text{C-SeF}_2 \cdots \text{CO}$ y $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$, respectivamente.

Tabla 8.1 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos moleculares del tipo A y B formados entre el CO y SeX₂ (X = F, Cl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Parámetro Geométrico ^a	A- SeF ₂ ...CO	B- SeF ₂ ...CO	A-SeCl ₂ ...CO	B-SeCl ₂ ...CO
$r(X_1\text{Se})$	1,759	1,758	2,195	2,197
$r(\text{SeX}_2)$	1,759	1,760	2,179	2,175
$r(\text{C=O})$	1,137	1,137	1,137	1,137
$r(X_2\cdots W)$	3,051	3,420	3,106	3,183
r_{vdW}^b	3,20	3,20	3,22	3,46
d_p^c	0,15	-0,22	0,11	0,28
$\alpha(X_1\text{SeX}_2)$	96,2	98,0	102,2	102,3
$\alpha(\text{SeX}_2\cdots W)$	151,8	130,3	179,3	179,6
$\alpha(X_2\cdots WY)$	92,0	75,5	175,6	179,8
$\tau(X_1\text{SeX}_2\cdots W)$	180,0	179,5	179,6	178,8
$\tau(\text{SeX}_2\cdots WY)$	180,0	179,4	179,9	180,0

^a W, Y = C, O.

^b Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 4.

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

Tabla 8.2 Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los complejos moleculares del tipo C y D formados entre el CO y SeX₂ (X = F, Cl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Parámetro Geométrico ^a	C- SeF ₂ ...CO	D- SeF ₂ ...CO	C-SeCl ₂ ...CO	D-SeCl ₂ ...CO
$r(X_1\text{Se})$	1,772	1,763	2,196	2,193
$r(\text{SeX}_2)$	1,768	1,762	2,197	2,193
$r(\text{C}=\text{O})$	1,134	1,139	1,135	1,138
$r(\text{Se}\cdots\text{W})$	2,692	3,03	3,167	3,129
r_{vdW}^b	3,57	3,39	3,57	3,39
d_p^c	0,88	0,36	0,40	0,29
$\alpha(X_1\text{SeX}_2)$	95,2	96,7	101,7	102,1
$\alpha(X_1\text{Se}\cdots\text{W})$	177,5	177,2	171,8	168,4
$\alpha(\text{Se}\cdots\text{WY})$	179,9	173,9	177,1	178,8
$\tau(X_1\text{Se}\cdots\text{WY})$	112,9	179,8	161,4	2,5
$\tau(X_2\text{Se}\cdots\text{WY})$	113,6	178,9	163,7	2,5

^a W, Y = C, O.

^b Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 4.

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

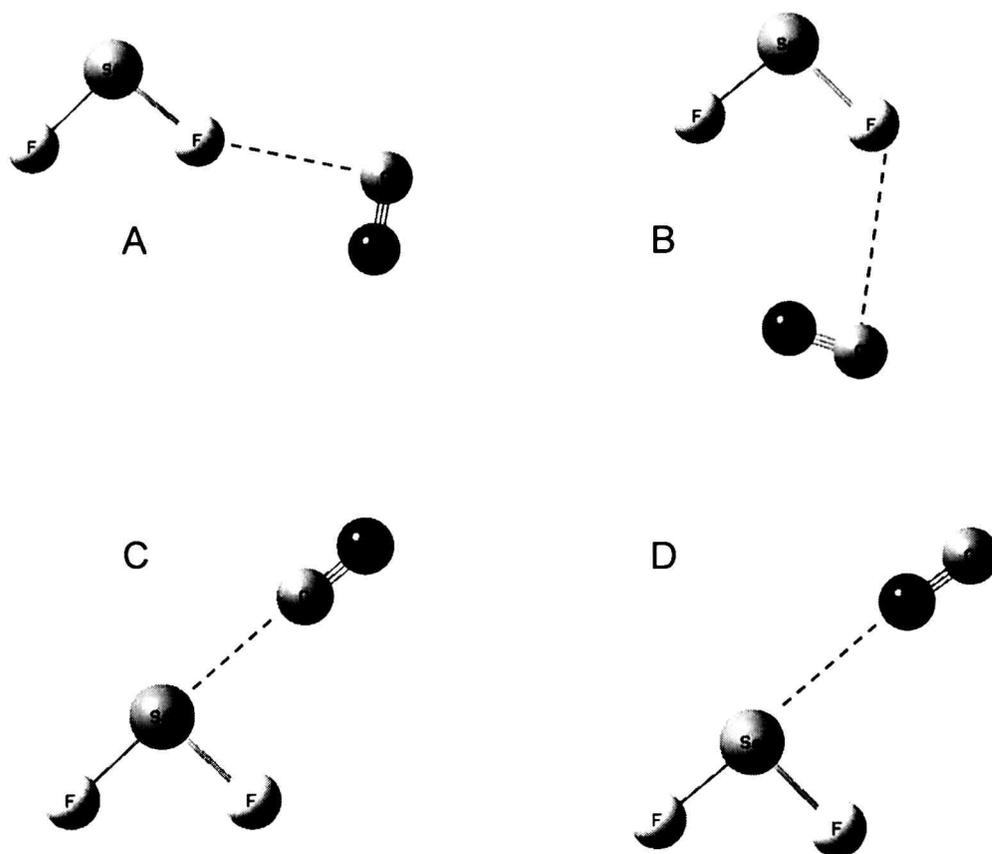


Figura 8.1 Complejos moleculares 1:1 formados entre CO y la molécula de SeF_2 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

8.3.4 Análisis NBO

En la Tabla 8.4 se presentan las energías de estabilización orbital y las cargas transferidas para los complejos moleculares 1:1 formados entre el CO y los dihaluros de selenio SeF_2 y SeCl_2 , obtenidas empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Únicamente los complejos moleculares del tipo C y D presentaron un fuerte carácter "donor-aceptor" debido a la interacción entre los orbitales no ligantes ya sea del átomo de O o de C de la molécula de CO y el orbital σ^* del dihaluro de selenio. Además, el carácter "donor-aceptor" es mayor en los complejos moleculares donde el orbital no ligante corresponde al átomo de carbono. Así, los complejos moleculares que presentan mayor energía de estabilización orbital son $\text{C-SeF}_2 \cdots \text{CO}$ y $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$, con energías de -

15,54 y -3,52 Kcal/mol, respectivamente. En la Figura 8.3 se muestran una representación esquemática de la interacción orbital para ambos complejos moleculares. Como se discutió en el capítulo 4, cuanto mayor es el solapamiento entre los orbitales que interactúan mayor es la energía de estabilización orbital; esto se ve reflejado en los dos complejos presentados en la Figura 8.3.

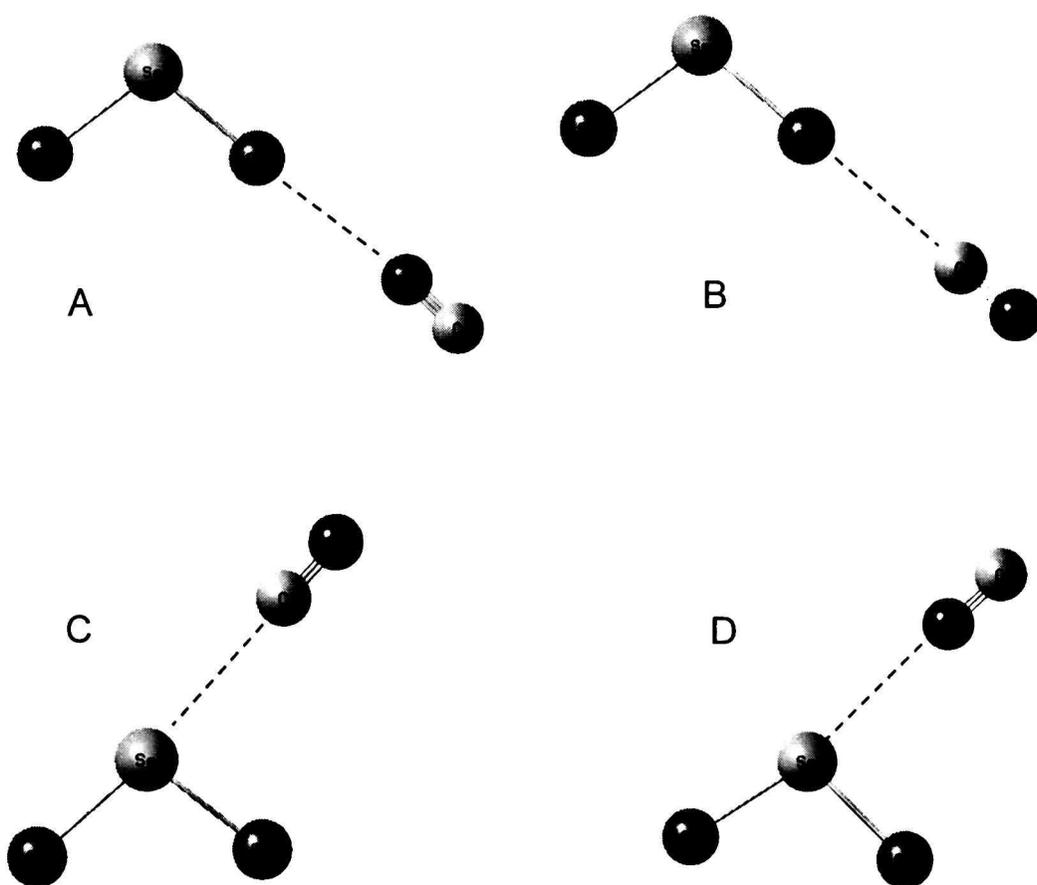


Figura 8.2 Complejos moleculares 1:1 formados entre CO y la molécula de SeCl_2 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Tabla 8.3 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares formados entre el CO y SeX₂ (X = F, Cl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Complejo Molecular	ν_{CO}	$\Delta\nu_{CO}^a$	ν_s (SeX ₂)	$\Delta\nu_s^b$ (SeX ₂)	ν_{as} (SeX ₂)	$\Delta\nu_{as}^c$ (SeX ₂)	δ (SeX ₂)	$\Delta\delta^d$ (SeX ₂)
A-SeF ₂ ...CO	2204,2	+2,0	701,2	+13,5	675,5	+13,3	259,3	+21,5
B-SeF ₂ ...CO	2204,7	+2,5	697,9	+10,2	670,0	+12,8	255,0	+17,2
C-SeF ₂ ...CO	2221,8	+19,6	676,5	-11,2	645,4	-12,8	262,3	+24,5
D-SeF ₂ ...CO	2189,5	-12,7	693,8	+6,1	664,0	+5,8	257,4	+19,6
A-SeCl ₂ ...CO	2202,0	-0,2	424,9	+4,5	402,3	+2,2	172,3	+18,0
B-SeCl ₂ ...CO	2206,3	+4,1	424,9	+4,5	401,8	+1,7	178,3	+24,0
C-SeCl ₂ ...CO	2217,3	+15,1	414,8	-5,6	395,4	-4,7	156,1	+1,8
D-SeCl ₂ ...CO	2192,8	-9,4	418,4	-2,0	398,4	-1,7	154,6	+0,3

^a $\Delta\nu_{CO} = \nu_{CO}(CO)_{complejo} - \nu_{CO}(CO)_{libre}$; ^b $\Delta\nu_s(SeX_2) = \nu_s(SeX_2)_{complejo} - \nu_s(SeX_2)_{libre}$;

^c $\Delta\nu_{as}(SeX_2) = \nu_{as}(SeX_2)_{complejo} - \nu_{as}(SeX_2)_{libre}$; ^d $\Delta\delta(SeX_2) = \delta(SeX_2)_{complejo} - \delta(SeX_2)_{libre}$.

Tabla 8.4 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el CO y SeX_2 (X = F, Cl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
A- $SeF_2 \cdots CO$	-1,60	+0,01	+0,03	-1,63	+0,02	2×10^{-4}	-0,84 CR Se \rightarrow RY* C
B- $SeF_2 \cdots CO$	-1,05	+0,20	+0,20	-1,25	$+3 \times 10^{-3}$	3×10^{-4}	-0,13 CR Se \rightarrow RY* C
C- $SeF_2 \cdots CO$	-5,30	-1,39	-1,17	-4,13	+0,22	0,046	-15,54 n C \rightarrow σ^* SeF
D- $SeF_2 \cdots CO$	-3,19	-0,51	-0,48	-2,71	+0,03	0,001	-1,39 n O \rightarrow σ^* SeF
A- $SeCl_2 \cdots CO$	-3,39	+0,37	+0,39	-3,78	+0,02	2×10^{-4}	-0,59 σ SeCl \rightarrow RY* O
B- $SeCl_2 \cdots CO$	-4,19	+0,33	+0,38	-4,57	+0,05	0,005	-1,13 σ SeCl \rightarrow RY* O -0,98 n O \rightarrow σ^* SeCl
C- $SeCl_2 \cdots CO$	-3,84	-0,75	-0,72	-3,12	+0,03	0,018	-3,52 n C \rightarrow σ^* SeCl
D- $SeCl_2 \cdots CO$	-2,96	-0,02	-0,01	-2,95	+0,01	0,002	-1,00 n O \rightarrow σ^* SeCl

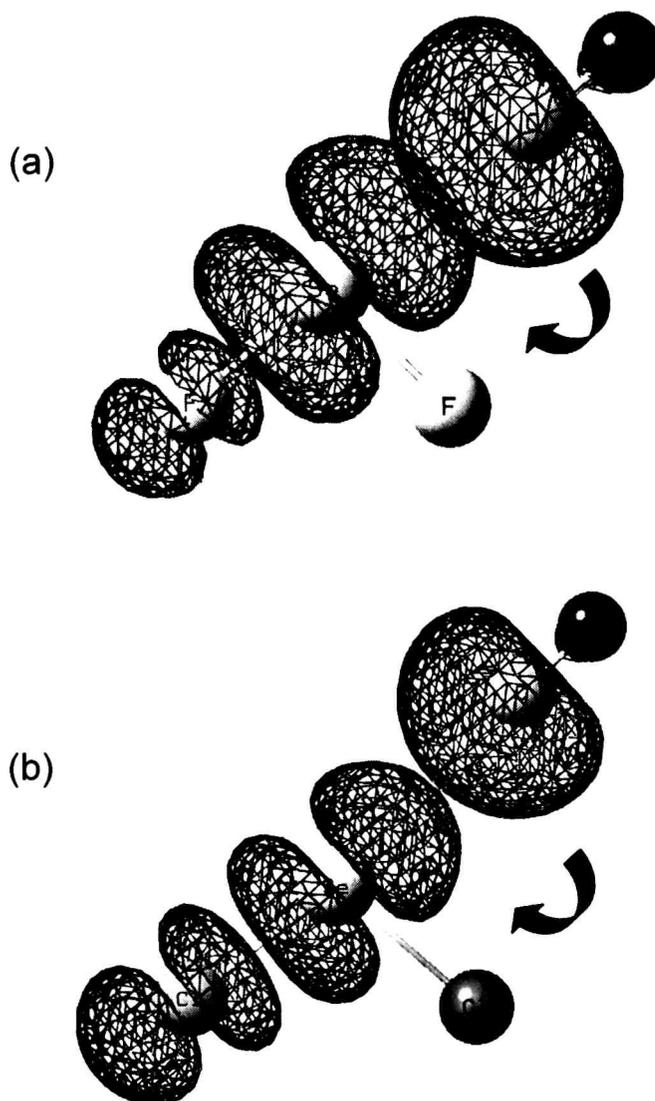


Figura 8.3 Representación esquemática de la interacción orbital entre el orbital no ligante del C y el orbital σ^* de la molécula de SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) en los complejos moleculares (a) $\text{C-SeF}_2 \cdots \text{CO}$ y (b) $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$.

8.4 Resultados Experimentales

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo los complejos moleculares formados entre las especies CO y SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) fueron estudiados a partir de la fotólisis de una matriz de argón conteniendo las especies OCSe/X_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$).

8.4.1 Complejo Molecular C-SeF₂⋯CO

Antes de irradiar la matriz formada por la deposición de OCSe, F₂ y Ar en proporción 1:2:200, se observaron en la región correspondiente al monóxido de carbono dos absorciones presentes a 2138,2 cm⁻¹ y 2142,1 cm⁻¹. La primera de ellas corresponde al monóxido de carbono libre,⁵ presente debido a la descomposición térmica parcial del OCSe contenido inicialmente en la mezcla gaseosa. La absorción a 2142,1 cm⁻¹ puede deberse a la interacción del CO con la molécula de F₂. No se ha podido encontrar en la bibliografía ningún trabajo que confirme esta suposición. Sin embargo, complejos moleculares de CO con halógenos e interhalógenos han sido ampliamente estudiados y las especies OC⋯XY (X, Y = halógenos) presentan corrimientos similares. Así, la absorción correspondiente al estiramiento CO en el complejo molecular OC⋯Cl₂ se presenta a 2140,5 cm⁻¹.^{6,7}

Con la irradiación de la matriz aparecen nuevas bandas, una de ellas a 2140,1 cm⁻¹ que coincide con lo observado para la irradiación de una matriz de argón que contiene solamente OCSe y que fue asignada a la molécula de CO perturbada por la presencia de Se en el mismo sitio de matriz.⁸ Además, aparecen tres absorciones a 2160,5/2157,9/2150,3 cm⁻¹ que presentan un comportamiento cinético diferente al de la banda a 2140,1 cm⁻¹ (Fig. 8.4). La absorción de mayor intensidad a 2160,5 cm⁻¹, que presenta un corrimiento de 22,3 cm⁻¹ hacia mayores números de ondas respecto de la molécula de CO libre, fue asignada al complejo molecular C-SeF₂⋯CO. Como puede observarse en la Tabla 8.3, el único complejo molecular obtenido de los cálculos computacionales con un corrimiento hacia mayores números de onda es el C-SeF₂⋯CO, para el cual se obtuvo un corrimiento calculado de 19,6 cm⁻¹. En la Figura 8.5 se muestran los espectros FTIR en la región correspondiente al estiramiento del monóxido de carbono a diferentes tiempos de irradiación.

Además de la banda debida al estiramiento CO en el complejo molecular C-SeF₂⋯CO fue posible observar las absorciones correspondientes al estiramiento simétrico y antisimétrico de la molécula de SeF₂ presentes a 685,8 y 657,0 cm⁻¹, respectivamente. La banda

correspondiente al estiramiento antisimétrico presenta aproximadamente el doble de intensidad que la correspondiente al estiramiento simétrico. Este hecho se halla en concordancia con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos y con los datos reportados experimentalmente para la molécula de SeF₂ aislada en matriz de argón.⁹ Estas absorciones presentan corrimientos hacia menores números de ondas originados por la formación del complejo molecular. En la Figura 8.6 se muestra el comportamiento cinético de estas bandas. Puede observarse que presentan el mismo comportamiento que el correspondiente a la banda carbonílica asignada a este complejo molecular. La absorción debida a la deformación de la molécula de SeF₂ no pudo observarse porque se encuentra alrededor de los 270 cm⁻¹,⁹ fuera de los límites de medida del espectrómetro utilizado.

En la Tabla 8.5 se presentan todas las absorciones observadas para el complejo molecular C-SeF₂⋯CO junto con las asignaciones y la comparación con los valores obtenidos del estudio computacional.

8.4.1 Complejo Molecular C-SeCl₂⋯CO

Antes de irradiar la matriz formada por la deposición de OCSe, Cl₂ y Ar en proporción 1:2:200, se observaron dos absorciones de muy baja intensidad en la zona correspondiente al monóxido de carbono presentes a 2138,2 y 2140,6 cm⁻¹. La primera corresponde a la molécula de CO libre, que como se explicó anteriormente se encuentra presente por descomposición del OCSe, mientras que la segunda corresponde al complejo molecular OC⋯Cl₂.^{6,7}

Con la irradiación de la matriz aparecen en la zona carbonílica dos nuevas absorciones (Fig. 8.7). Una de ellas presente a 2140,1 cm⁻¹ que como se mencionó en la sección anterior se asignó al CO perturbado por la presencia de Se y otra a 2145,9 cm⁻¹ que fue atribuida al complejo molecular C-SeCl₂⋯CO. Esta absorción presenta un corrimiento de 7,7 cm⁻¹ hacia mayores números de ondas. Además de la absorción correspondiente al estiramiento CO en el complejo molecular C-SeCl₂⋯CO también pudo observarse una banda asociada al estiramiento simétrico de la molécula de SeCl₂ presente a 402,1 cm⁻¹. Esta absorción

presenta un corrimiento hacia menores números de ondas con respecto al SeCl_2 en fase gaseosa reportado a 415 cm^{-1} .¹⁰ Las absorciones correspondientes al estiramiento antisimétrico y a la deformación del SeCl_2 se presentan a números de ondas menores y fuera de los límites del espectrómetro utilizado. En la Figura 8.8 se muestra el comportamiento cinético de las absorciones asignadas al complejo molecular $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$.

En la Tabla 8.5 se presentan las absorciones observadas para el complejo molecular $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$ junto con los valores obtenidos de los cálculos computacionales.

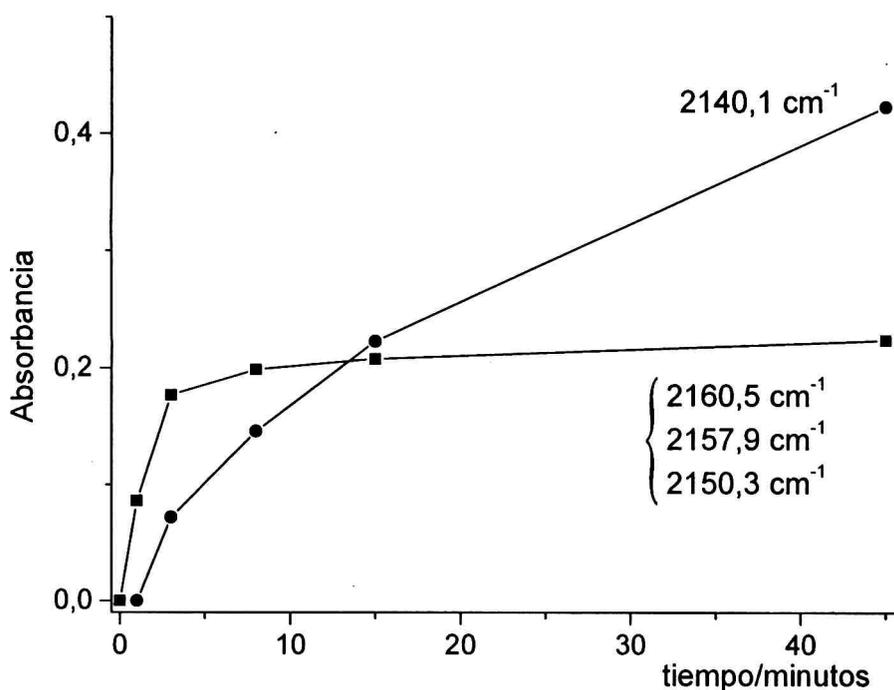


Figura 8.4 Gráficos de intensidad en función del tiempo de irradiación para las bandas asignadas al CO perturbado en el espectro IR de una matriz conteniendo inicialmente la mezcla $\text{OCSe:F}_2\text{:Ar}$ en proporción 1:2:200.

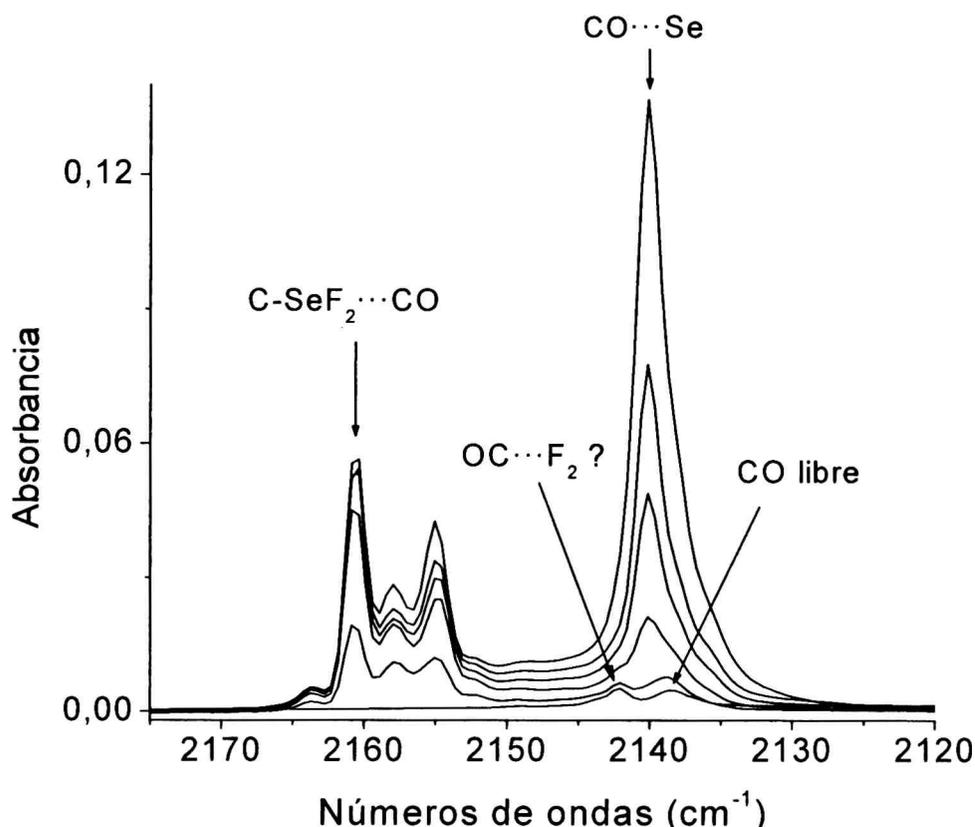


Figura 8.5 Espectros FTIR de una matriz conteniendo OCS_e , F_2 y Ar en proporción 1:2:200 en la región de 2175 a 2120 cm^{-1} luego de la deposición (inferior) y a 1, 3, 8, 15 y 45 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

8.5 Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos del estudio de los complejos moleculares 1:1 formados entre el monóxido de carbono y los dihaluros de selenio SeX_2 (X = F, Cl).

Del estudio computacional (B3LYP/6-31+G*) se obtuvieron cuatro complejos moleculares distintos para cada dihaluro de selenio. Estos complejos pueden clasificarse según la interacción con la molécula de CO se produzca a través de un átomo de halógeno o del átomo de selenio de la molécula SeX_2 (X = F, Cl). Del cálculo de las energías de interacción se predice una mayor estabilidad para los complejos moleculares donde la interacción se produce a través del átomo de

selenio del SeX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) y el átomo de C de la molécula de monóxido de carbono (complejos moleculares denominados: $\text{C-SeF}_2 \cdots \text{CO}$ y $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$). Además, el análisis NBO prevé un fuerte carácter "donor-aceptor" para este tipo de complejos debido a la interacción entre el orbital no ligante del átomo de C y el orbital σ^* de la molécula de dihaluro de selenio.

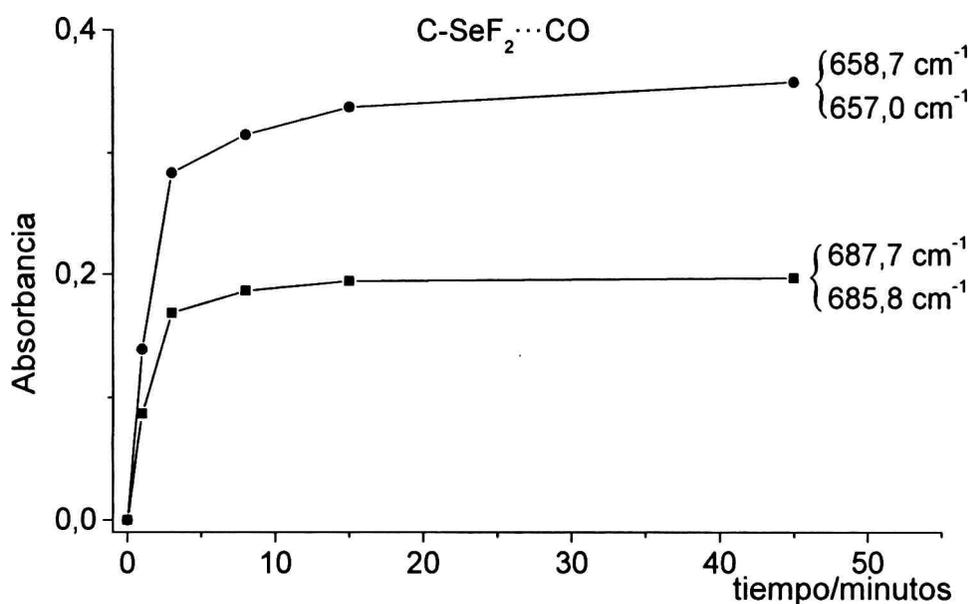


Figura 8.6 Gráficos de intensidad en función del tiempo de irradiación para las bandas asignadas al SeF_2 obtenido a partir de la fotólisis de una matriz conteniendo inicialmente la mezcla $\text{OCSe:F}_2\text{:Ar}$ en proporción 1:2:200.

Además del estudio teórico, se presentan en este capítulo evidencias experimentales de la formación de los complejos moleculares $\text{C-SeF}_2 \cdots \text{CO}$ y $\text{C-SeCl}_2 \cdots \text{CO}$ a partir de la fotólisis de la mezcla OCSe/X_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) aislada en matriz de argón utilizando radiación UV-Vis de amplio espectro. Se observa un excelente acuerdo entre las predicciones teórica y las observaciones experimentales.

Tabla 8.5 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares C-SeF₂⋯CO y C-SeCl₂⋯CO aislados en matriz de argón.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/6-31+G*	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
C-SeF₂⋯CO				
ν_{CO}	2160,5	+22,3	2221,8	+19,6
$\nu_{\text{s}}(^{78}\text{SeF}_2)$	687,7	-12,7 ^a	678,2	-11,1
$\nu_{\text{s}}(^{80}\text{SeF}_2)$	685,8	-13,0 ^a	676,5	-11,2
$\nu_{\text{as}}(^{78}\text{SeF}_2)$	658,7	-14,5 ^a	647,1	-12,9
$\nu_{\text{as}}(^{80}\text{SeF}_2)$	657,0	-14,5 ^a	645,4	-12,8
C-SeCl₂⋯CO				
ν_{CO}	2145,9	+7,7	2217,3	+15,1
$\nu_{\text{s}}(^{80}\text{SeCl}_2)$	402,1	-12,9 ^b	414,8	-5,6

^a Tomando como referencia los valores experimentales de las absorciones para la especie SeF₂ aislada en matriz de Ar.⁹

^b Tomando como referencia el valor experimental correspondiente al SeCl₂ en fase gaseosa.¹⁰

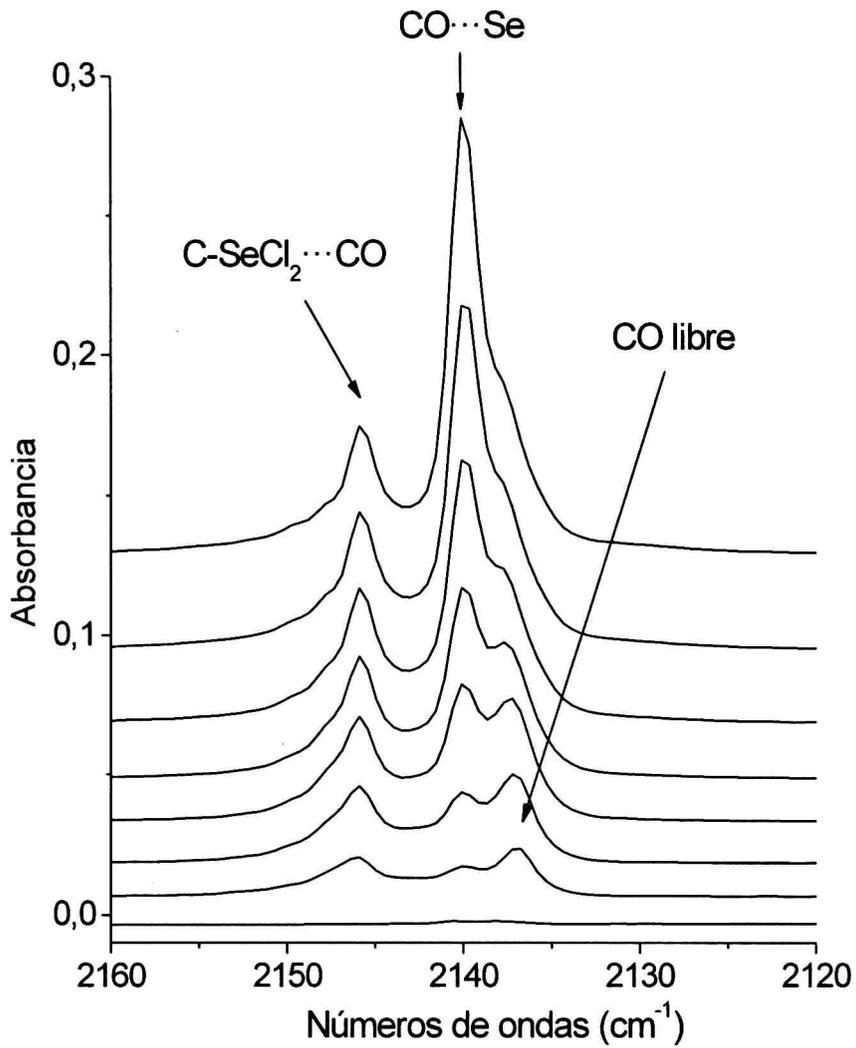


Figura 8.7 Espectros FTIR de una matriz conteniendo OCS_e , Cl_2 y Ar en proporción 1:2:200 en la región de 2160 a 2120 cm^{-1} luego de la deposición (inferior) y a 1, 3, 8, 15, 30, 60 y 120 minutos de fotólisis (de abajo hacia arriba).

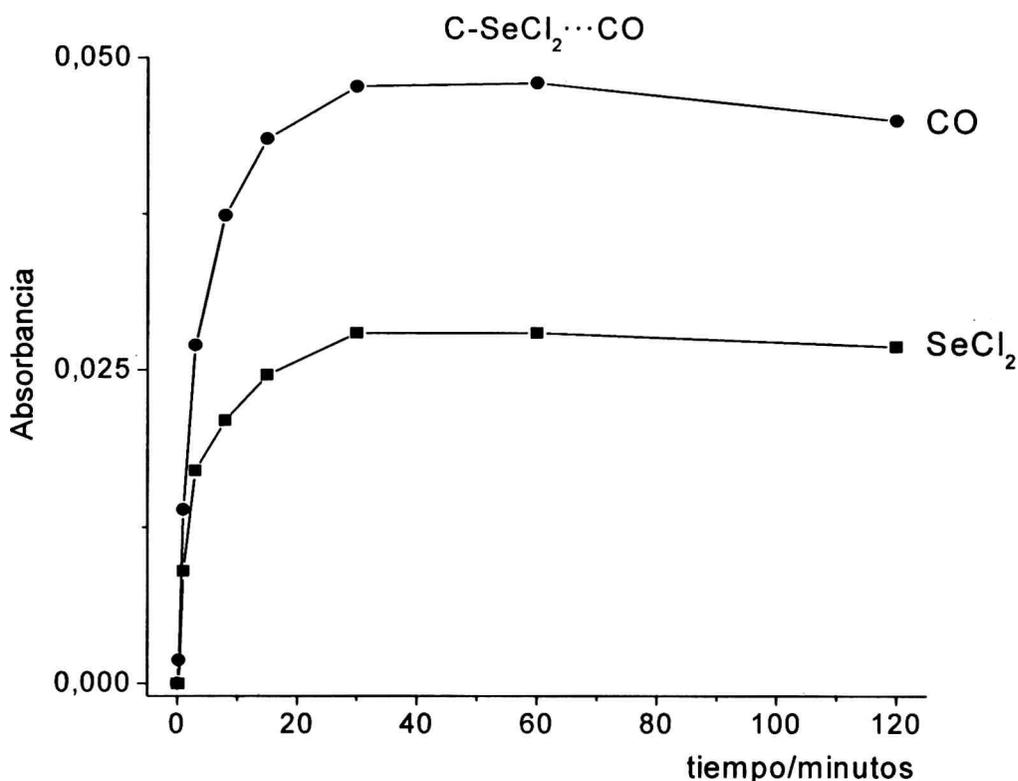


Figura 8.8 Gráficos de intensidad en función del tiempo de irradiación para las bandas asignadas al SeCl₂ obtenido a partir de la fotólisis de una matriz conteniendo inicialmente la mezcla OSe:Cl₂:Ar en proporción 1:2:200.

Referencias

- ¹ Gómez Castaño, J. A.; Romano, R. M.; Willner, H. y Della Védova, C. O. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 540.
- ² Gómez Castaño, J. A.; Picone, A. L.; Romano, R. M.; Willner, H. y Della Védova, C. O. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9355.
- ³ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ⁴ Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁵ Dubost, H. *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 139.
- ⁶ Romano, R. M y Downs, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298.
- ⁷ Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P. y Bahuo, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624.

⁸ Gómez Castaño, J. A. y Romano, R. M., resultados sin publicar.

⁹ Willner, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 481, 117.

¹⁰ Ozin, G. A y Van der Voet, A. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 4, 896.

CAPÍTULO 9

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL OCS Y XY (XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl Y IBr)

9.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares formados entre el sulfuro de carbonilo y los halógenos e interhalógenos Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr.

En el capítulo 1 se mencionó que existen distintas formas de aislar complejos moleculares en matrices de gases inertes. Una de ellas, consiste en generar los complejos moleculares a partir de la fotólisis de una especie previamente aislada. Los fragmentos producidos de esta manera se encuentran confinados en el mismo sitio de matriz, ya que a temperaturas suficientemente bajas la difusión es prácticamente nula. La probabilidad de interacción entre estos fragmentos resulta mayor que en la fase gaseosa. Otra forma, es formar los complejos moleculares en fase gaseosa directamente por la mezcla de sus componentes para luego ser estudiados por espectroscopia de matrices de gases inertes. Mediante este último método solo pueden ser estudiadas especies estables, mientras que a partir del método fotoquímico pueden estudiarse tanto complejos estables como inestables.

Los complejos moleculares formados entre el OCS y Cl₂, ClF y BrCl fueron aislados por ambos métodos, es decir por mezcla directa en fase gaseosa y por la descomposición fotoquímica de los correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos ClC(O)SCl, FC(O)SCl y ClC(O)SBr. En cambio, los aductos formados entre el OCS y Br₂, ICl y IBr solo pudieron ser aislados a partir de las mezclas gaseosas, ya que sus correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos no son estables en condiciones normales. De hecho, el BrC(O)SBr fue formado por primera vez en condiciones de matriz a partir de la reacción fotoquímica entre el OCS y el Br₂.¹ De manera análoga el IC(O)SBr se generó a partir de la

fotólisis de una matriz conteniendo OCS y IBr.² Sin embargo la reacción fotoquímica entre el OCS y el ICl no produjo ningún indicio de los compuestos sulfenilcarbonílicos IC(O)SCI o CIC(O)SI.²

Todos los sistemas fueron modelados por métodos teóricos aplicando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP). Tanto los espectros vibracionales calculados como las energías de interacción resultaron fundamentales para la realización de las asignaciones en los espectros experimentales.

La molécula de OCS puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos, según la interacción se produzca a través del átomo de oxígeno o de azufre. Además, con los interhalógenos XY se plantea la posibilidad de interacción a través de X o de Y, dando origen a cuatro complejos moleculares distintos: O=C=S...XY, O=C=S...YX, S=C=O...XY y S=C=O...YX.

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Oxford, en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal-Alemania y en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

9.2 Metodología

Los reactivos comerciales CIC(O)SCI (Aldrich), Cl₂ y Br₂ empleados en la realización de las experiencias se purificaron mediante destilaciones sucesivas trampa a trampa en la línea de vacío. El ICl y el IBr, sólidos a temperatura ambiente, se utilizaron sin previa purificación. Tanto el CIF como el BrCl se obtuvieron por mezcla directa equimolar de los correspondientes halógenos. El OCS (Aldrich) y el gas argón utilizados en el laboratorio de Oxford (BOC, grado de investigación) se usaron sin previa purificación. En el laboratorio de CEQUINOR se utilizaron argón y nitrógeno de la firma AGA, que fueron purificados haciéndolos pasar a través de una trampa a -80° para retener posibles impurezas.

Los compuestos sulfenilcarbonílicos FC(O)SCI y CIC(O)SBr no son comerciales y debieron ser sintetizados. El FC(O)SCI fue preparado mediante la reacción del CIC(O)SCI con TIF en condiciones de vacío. El

CIC(O)SBr se preparó a partir de la reacción entre FC(O)SBr y BCl₃,^{3,4} también en condiciones de vacío. El compuesto FC(O)SBr se obtuvo mediante la reacción del FC(O)SCI con (CH₃)₃SiBr. Tanto el FC(O)SCI como el CIC(O)SBr fueron purificados por destilaciones sucesivas trampa a trampa.

Las mezclas de las sustancias en fase gaseosa (OCS, XY y Ar) en diferentes proporciones se realizaron utilizando métodos manométricos estándares en línea de vacío, en general se emplearon proporciones del orden de 1:1:200. Los compuestos sulfenilcarbonílicos fueron diluidos en el gas de matriz en proporciones 1:1000. Luego, la mezcla gaseosa fue depositada sobre una ventana fría de CsI del equipo de matrices usando la técnica de deposición por pulsos. Tanto el equipo de matrices del CEQUINOR como la lámpara UV-Vis empleada para la realización de las experiencias de fotólisis fueron descritos en el capítulo 5 (secciones 5.3, 5.4 y 5.6). El equipo de matrices del laboratorio de Oxford junto con la lámpara fueron descritos en el capítulo 6 (sección 6.2). Después de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR y posteriormente se expuso a radiación UV-Vis, tomando espectros a diferentes tiempos de irradiación. Los espectros se analizaron utilizando el programa OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron a través de la medición del área debajo de cada pico.

Los sistemas fueron estudiados mediante la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP). Se realizaron estudios preliminares utilizando la base 6-31+G* y luego los mismos se repitieron empleando la base aug-cc-pVDZ para todos los átomos, excepto para los átomos de Br (en los complejos de Br₂ y IBr) y yodo para los cuales se utilizó un conjunto base LANL2DZ.⁵ Los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa *Gaussian03* bajo Windows.

Para encontrar las geometrías de equilibrio de los complejos moleculares 1:1 se realizaron barridos de energía potencial en función del ángulo y la distancia intermolecular. En primer lugar se realizaron barridos del ángulo desde un valor inicial de 60° hasta 180°, en intervalos de 10°, fijando la distancia intermolecular en 3,0 Å. Con el/los valores de ángulos intermoleculares obtenidos se realizaron los barridos de

distancias intermoleculares desde un valor inicial de 2,0 Å hasta 4,0 Å, en intervalos de 0,1 Å. Utilizando los valores de distancias y ángulos intermoleculares correspondientes a mínimos en las curvas de energía potencial como valores iniciales se optimizaron las geometrías de los complejos moleculares. Se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial. Tanto los barridos como las optimizaciones y cálculos vibracionales se realizaron empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Luego, estos mismos cálculos se repitieron con la base aug-cc-pVDZ para todos los átomos, excepto para los átomos de Br (en los complejos de Br₂ y IBr) y yodo para los cuales se utilizó un conjunto base LANL2DZ, como se mencionó anteriormente. Los valores obtenidos utilizando estos dos conjuntos bases resultaron comparables, salvo ciertas excepciones que se discutirán oportunamente. Sin embargo, el empleo de la base aug-cc-pVDZ requirió un mayor costo computacional.

Con el objetivo de explicar ciertas diferencias observadas entre los métodos de fotólisis y mezcla directa para el estudio de los complejos moleculares formados entre el OCS y la molécula de Cl₂, se realizaron estudios computacionales de complejos moleculares formados entre dos moléculas de Cl₂ y una de OCS. Las estructuras iniciales planteadas para la realización de las optimizaciones de estos complejos se basaron en los resultados previos obtenidos para los complejos moleculares 1:1 entre estas dos especies. Los cálculos se realizaron mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Se llevaron a cabo además cálculos NBO que permitieron explicar las interacciones intermoleculares en términos del modelo “donor-acceptor”.

9.3 Cálculos Teóricos

9.3.1 Geometrías de Equilibrio

9.3.1.1 Complejos Moleculares 1:1

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el cálculo de los complejos moleculares 1:1 formados entre el OCS y XY

(XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr) empleando el método B3LYP y el conjunto base aug-cc-pVDZ para todos los átomos, excepto para los átomos de Br (en los complejos de Br₂ y IBr) y yodo para los cuales se utilizó un conjunto base LANL2DZ, como se mencionó anteriormente. En algunas casos las superficies de energía potencial presentaron más de un mínimo; así por ejemplo el OCS forma dos complejos moleculares distintos con la molécula de ClF cuando ambas interaccionan a través de los átomos de oxígeno y cloro. Para distinguir estas dos especies se usarán las letras a y b, denominándose: a-SCO...ClF y b-SCO...ClF. Los complejos moleculares b-SCO...Cl₂ y b-SCO...Br₂ resultaron mínimos solo cuando se calcularon empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Los resultados correspondientes a estos dos aductos serán incluidos en esta sección ya que permitieron explicar algunas de las absorciones observadas en los espectros experimentales. En las Tablas 9.1 y 9.2 se presentan los parámetros geométricos para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr) obtenidos mediante las aproximaciones descritas anteriormente.

La mayoría de los complejos moleculares en donde el OCS es coordinado a través del átomo de azufre presentan un ángulo intermolecular cercano a los 90°, debido a la interacción orbital presente entre el orbital no ligante del S y el orbital σ^* de la molécula XY, como se discutirá más adelante. Sin embargo, los complejos moleculares de la forma S=C=O...XY presentan un ángulo intermolecular mayor a los 90°, que para algunos complejos llega a ser de 180°. A modo de ejemplo, en la Figura 9.1 se muestran los complejos moleculares formados entre el OCS y la molécula de BrCl obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

En la Tabla 9.2 se presentan además las distancias de penetración de van der Waals (d_p). En la mayoría de los complejos moleculares estudiados el valor de d_p resultó mayor a 0,1 Å, por lo que el modelo "donor-aceptor" puede considerarse válido para describir las interacciones intermoleculares. Sin embargo, en los complejos moleculares menos estables, especialmente los que interaccionan a través del átomo de O del OCS o a través del átomo de F en los

complejos de CIF, el carácter "donor-aceptor" llega a ser casi despreciable.

Tabla 9.1 Distancias r_{CO} , r_{CS} , y r_{XY} y cambios producidos en estos parámetros debidos a la formación de los complejos moleculares OCS/XY calculados mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.*

Complejo Molecular	r_{CO}	Δr_{CO}^a	r_{CS}	Δr_{CS}^b	r_{XY}	Δr_{XY}^c
OCS...Cl ₂	1,162	-0,001	1,582	+0,003	2,056	+0,010
a-SCO...Cl ₂	1,164	+0,001	1,577	-0,002	2,048	+0,002
b-SCO...Cl ₂	1,168	+0,002	1,570	-0,002	2,047	+0,002
a-OCS...FCl	1,163	-2×10 ⁻⁵	1,579	-1×10 ⁻⁴	1,675	+0,001
b-OCS...FCl	1,164	-0,001	1,579	-4×10 ⁻⁴	1,674	+5×10 ⁻⁴
OCS...CIF	1,159	-0,004	1,587	+0,008	1,698	+0,024
SCO...FCl	1,163	-3×10 ⁻⁴	1,579	+2×10 ⁻⁴	1,674	-7×10 ⁻⁵
a-SCO...CIF	1,166	+0,003	1,575	-0,004	1,678	+0,004
b-SCO...CIF	1,165	+0,002	1,575	-0,004	1,677	+0,003
OCS...Br ₂	1,159	-0,004	1,587	+0,008	2,540	+0,030
a-SCO...Br ₂	1,165	+0,002	1,576	-0,003	2,513	+0,003
b-SCO...Br ₂	1,168	+0,002	1,568	-0,004	2,327	+0,003
OCS...ClBr	1,162	-0,001	1,582	+0,003	2,199	+0,009
OCS...BrCl	1,160	-0,003	1,585	+0,006	2,209	+0,019
SCO...ClBr	1,164	+0,001	1,578	-0,001	2,192	+0,002
SCO...BrCl	1,165	+0,002	1,576	-0,003	2,193	+0,003
OCS...CII	1,162	-0,001	1,581	+0,002	2,409	+0,007
OCS...ICI	1,159	-0,004	1,586	+0,007	2,416	+0,014
SCO...CII	1,163	+1×10 ⁻⁴	1,579	-5×10 ⁻⁴	2,400	-0,002
SCO...ICI	1,166	+0,003	1,574	-0,005	2,402	-4×10 ⁻⁴
OCS...BrI	1,161	-0,002	1,584	+0,005	2,699	+0,023
OCS...IBr	1,159	-0,004	1,587	+0,008	2,702	+0,026

Complejo Molecular	r _{CO}	Δr _{CO} ^a	r _{CS}	Δr _{CS} ^b	r _{XY}	Δr _{XY} ^c
SCO...BrI	1,164	+0,001	1,577	-0,002	2,677	+0,001
SCO...IBr	1,166	+0,003	1,575	-0,004	2,681	+0,005

^a Excepto para Br y I, en los complejos de Br₂, IBr y ICl donde se utilizó la base LANL2DZ. Los complejos moleculares b-SCO...Cl₂ y b-SCO...Br₂ fueron calculados mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*;

^a Δr_{CO} = r_{CO complejo} - r_{CO OCS libre}; ^b Δr_{CS} = r_{CS complejo} - r_{CS OCS libre};

^c Δr_{XY} = r_{XY complejo} - r_{XY XY libre}.

Tabla 9.2 Distancias r_{eq}, ángulos intermoleculares y parámetros de penetración para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY calculados mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.*

Complejo Molecular	α	r _{eq}	r _{vdW} ^a	d _p ^b
OCS...Cl ₂	98,0	3,354	3,56	0,21
a-SCO...Cl ₂	180,0	3,119	3,28	0,16
b-SCO...Cl ₂	135,5	3,068	3,28	0,21
a-OCS...FCI	76,6	3,548	3,30	-0,25
b-OCS...FCI	180,0	3,425	3,30	-0,12
OCS...ClF	93,8	2,943	3,56	0,62
SCO...FCI	90,1	3,327	3,02	-0,31
a-SCO...ClF	142,7	2,819	3,28	0,46
b-SCO...ClF	180,0	2,863	3,28	0,42
OCS...Br ₂	93,8	3,138	3,65	0,51
a-SCO...Br ₂	136,0	3,120	3,37	0,25
b-SCO...Br ₂	177,8	2,895	3,37	0,47
OCS...ClBr	93,0	3,373	3,56	0,19
OCS...BrCl	96,9	3,210	3,65	0,44
SCO...ClBr	180,0	3,263	3,28	0,02
SCO...BrCl	180,0	3,075	3,37	0,29

Complejo Molecular	α	r_{eq}	r_{vdW}^a	d_p^b
OCS...ClI	96,7	3,471	3,56	0,09
OCS...ICl	98,8	3,371	3,76	0,39
SCO...ClI	169,3	3,439	3,28	-0,16
SCO...ICl	163,1	3,124	3,48	0,36
OCS...BrI	94,4	3,241	3,65	0,41
OCS...IBr	96,7	3,315	3,76	0,44
SCO...BrI	130,4	3,165	3,37	0,20
SCO...IBr	142,8	3,198	3,48	0,28

^a Excepto para Br y I, en los complejos de Br₂, IBr y ICl donde se utilizó la base LANL2DZ. Los complejos moleculares b-SCO...Cl₂ y b-SCO...Br₂ fueron calculados mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

^a Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

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

9.3.1.2 Complejos Moleculares 1:2 formados entre el OCS y el Cl₂

Se realizaron estudios computacionales de complejos moleculares formados entre dos moléculas de Cl₂ y una de OCS. Como se explicará en la sección 9.4.1.2, en las experiencias de mezcla directa se observaron, además de las bandas coincidentes con las formadas en la experiencia de fotólisis del ClC(O)SCI, dos bandas nuevas. Con el objetivo de explicar estas diferencias entre los dos métodos y considerando las variaciones de intensidad de estas bandas al variar la proporción de Cl₂ utilizada se propuso que estas absorciones pudiesen corresponder a complejos moleculares de estequiometría mayor a la 1:1. Tomando como base las geometrías obtenidas para los complejos 1:1 entre estas especies y utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G* se obtuvieron dos trímeros diferentes (Figura 9.2). En la Figura 9.2 se detallan además los parámetros geométricos más relevantes (distancias y ángulos intermoleculares) y la denominación que se empleará para referirse a estos trímeros.

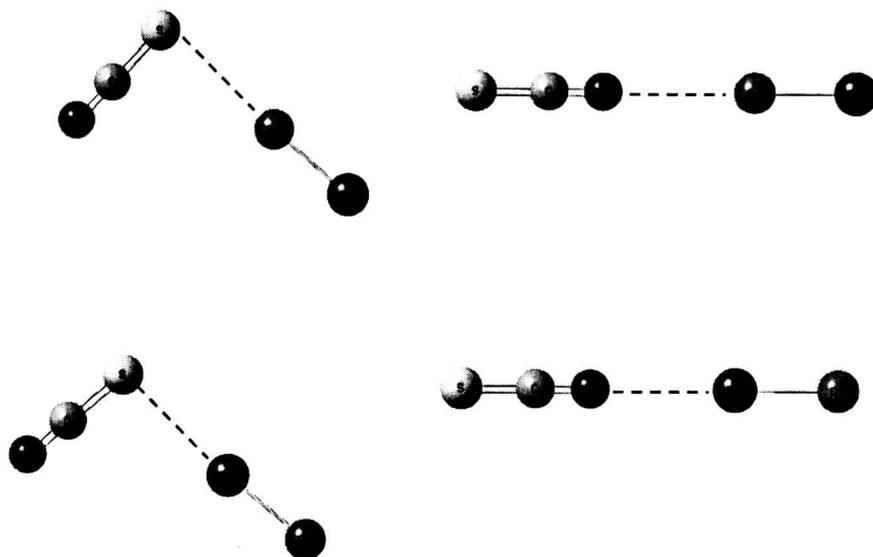


Figura 9.1 Complejos moleculares 1:1 formados entre OCS y la molécula de BrCl obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

9.3.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares lineales formados entre el OCS y moléculas XY poseen diez modos normales de vibración, mientras que los angulares poseen nueve. Cuatro de estos modos están asociados a la molécula de OCS, otro corresponde al estiramiento XY y los restantes son modos vibracionales propios del complejo molecular. Como ya se ha mencionado en los capítulos 6 y 7 estos modos propios del complejo se encuentran a números de ondas muy bajos ($<150\text{ cm}^{-1}$) por lo que no fue posible observarlos experimentalmente.

El espectro IR para la molécula de sulfuro de carbonilo presenta tres absorciones correspondientes al estiramiento CO (ν_{CO}), el estiramiento CS (ν_{CS}) y la deformación doblemente degenerada. Los valores calculados mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ para estas absorciones resultaron a 2096,7, 868,2 y 509,7 cm^{-1} , respectivamente.

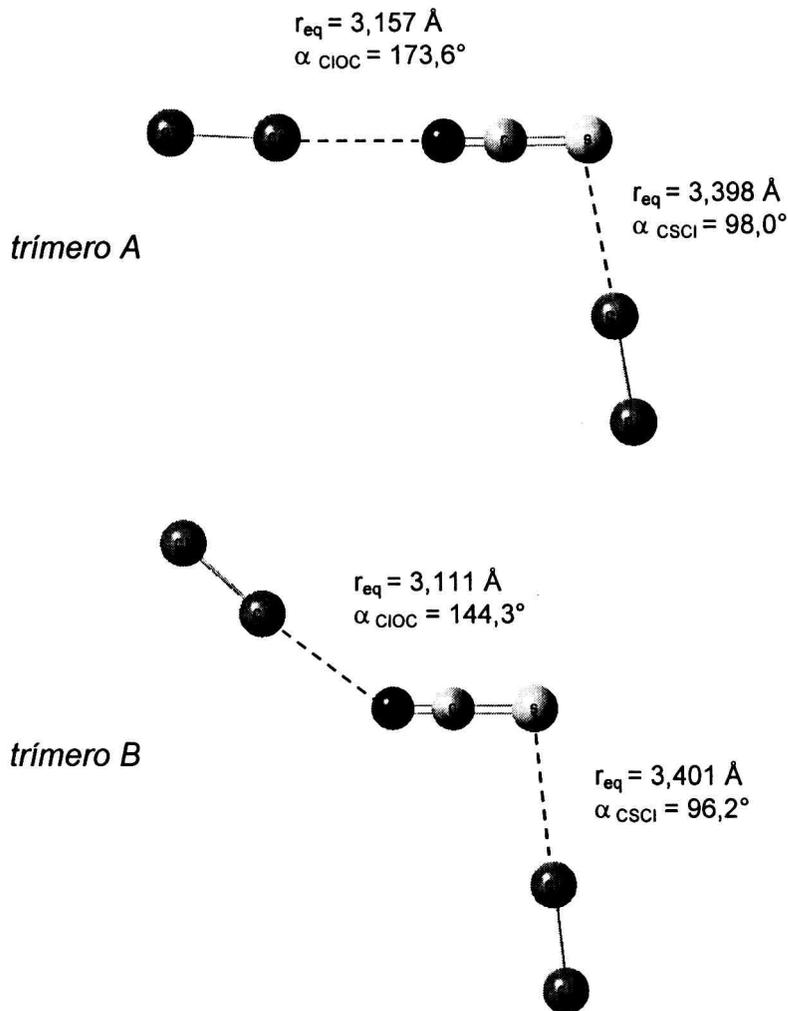


Figura 9.2 Complejos moleculares formados entre dos moléculas de Cl_2 y una de OCS , obtenidos mediante la aproximación $B3LYP/6-31+G^*$.

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores, la formación de los complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Además de la aparición de los modos vibracionales propios del complejo, se producen corrimientos en las absorciones correspondientes a los estiramientos ν_{CO} y ν_{CS} , la ruptura de la degeneración existente en la deformación (únicamente en los complejos no lineales), dando lugar a una deformación en el plano (δ) y otra fuera del plano (δ_{oop}), así como también la activación del estiramiento $X-X$ en los halógenos ($X = Cl, Br$). Los números de ondas

calculados y los cambios esperados debido a la formación de los complejos se presentan en las Tablas 9.3, 9.4 y 9.5.

9.3.3 Energías de Interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares formados entre OCS y XY (XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr) mediante las aproximaciones discutidas en las secciones 9.2 y 9.3.1.1. En las Tablas 9.6, 9.7 y 9.8 se presentan las energía de interacción sin corregir ($\Delta E^{s/corr}$), las energías de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}), las energías de interacción definida por Nagy et al. (ΔE)⁷ y las correcciones BSSE y GEOM para los distintos complejos moleculares del OCS y XY.

Comparando las energías de interacción de los diferentes complejos moleculares formados entre la molécula de OCS y los interhalógenos XY (XY = ClF, BrCl, ICl y IBr) se observa que la interacción es más favorable a través del átomo menos electronegativo de la molécula de XY. Este mismo comportamiento fue observado para los complejos moleculares formados entre CS₂ e interhalógenos estudiados en el capítulo 6. Además, en la molécula de OCS la coordinación a través del átomo de S se encuentra favorecida frente a la interacción mediante del átomo de O. Este resultado es análogo a lo observado para los complejos del OCSe, donde la coordinación a través del átomo de Se resultó ser la más favorecida. Es decir para las moléculas de interhalógenos XY, donde X es el átomo menos electronegativo, el orden para las energías de interacción es: OCS...XY > SCO...XY > OCS...YX > SCO...YX. Así por ejemplo, para los complejos moleculares formados entre el OCS y BrCl las energías de interacción resultaron: -1,10, -0,83, -0,27 y -0,24 Kcal/mol para los complejos OCS...BrCl, SCO...BrCl, OCS...ClBr y SCO...ClBr, respectivamente.

Tabla 9.3 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Cl_2 y CIF) mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ (excepto para el complejo b-SCO... Cl_2 donde se utilizó B3LYP/6-31+G*).

Complejo Molecular	ν_{CO}	$\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	ν_{CS}	$\Delta\nu_{\text{CS}}^{\text{b}}$	$\delta(\text{OCS})^{\text{c}}$	$\delta_{\text{oop}}(\text{OCS})^{\text{c}}$	$\nu(\text{X-Y})$	$\Delta\nu(\text{X-Y})^{\text{d}}$
OCS... Cl_2	2099,9	+3,2	862,1	-6,1	509,4	507,2	502,2	-23,4
a-SCO... Cl_2	2094,0	-2,7	872,3	+4,1	508,2	508,2	523,8	-1,8
b-SCO... Cl_2	2102,5	-6,2	876,1	+3,9	503,1	501,8	511,9	-2,0
a-OCS...FCI	2095,9	-0,8	868,1	-0,1	508,0	509,8	774,7	-7,3
b-OCS...FCI	2093,6	-3,1	868,5	+0,3	510,9	510,9	781,2	-0,8
OCS...CIF	2108,8	+12,1	853,0	-15,2	508,0	503,2	705,4	-76,6
SCO...FCI	2096,9	-0,2	867,6	-0,6	508,6	509,8	779,5	-2,5
a-SCO...CIF	2085,4	-11,3	876,8	+8,6	509,4	506,5	767,8	-14,2
b-SCO...CIF	2092,2	-4,5	876,4	+8,2	505,9	505,9	775,1	-6,9

^a $\Delta\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}}(\text{OCS})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CO}}(\text{OCS})_{\text{libre}}$; ^b $\Delta\nu_{\text{CS}} = \nu_{\text{CS}}(\text{OCS})_{\text{complejo}} - \nu_{\text{CS}}(\text{OCS})_{\text{libre}}$; ^c $\delta(\text{OCS})_{\text{libre}} = 509,7 \text{ cm}^{-1}$;

^d $\Delta\nu(\text{X-Y}) = \nu(\text{X-Y})_{\text{complejo}} - \nu(\text{X-Y})_{\text{libre}}$.

Tabla 9.4 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Br₂ y BrCl). *

Complejo	ν_{CO}	$\Delta\nu_{CO}^a$	ν_{CS}	$\Delta\nu_{CS}^b$	$\delta(OCS)^c$	$\delta_{oop}(OCS)^c$	$\nu(X-Y)$	$\Delta\nu(X-Y)^d$
OCS...Br ₂	2103,9	+7,2	853,0	-15,2	504,0	504,0	249,6	-20,9
a-SCO...Br ₂	2088,6	-8,1	873,5	+5,3	510,6	508,8	268,8	-1,7
b-SCO...Br ₂	2102,9	-5,8	881,3	+9,1	509,2	509,4	323,9	+0,3
OCS...ClBr	2098,6	+1,9	862,8	-5,4	508,8	507,7	405,4	-16,3
OCS...BrCl	2104,0	+7,3	855,8	-12,4	508,0	504,7	395,5	-26,2
SCO...ClBr	2094,8	-1,9	870,8	+2,6	508,8	508,8	421,3	-0,4
SCO...BrCl	2091,9	-4,8	875,4	+7,2	507,0	507,0	419,9	-1,80

* Para el cálculo de los complejos del BrCl se utilizó la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. En los complejos del Br₂ se utilizó el método B3LYP y el conjunto base aug-cc-pVDZ para todos los átomos a excepción del Br para el cual se empleó LANL2DZ (excepto para el complejo b-SCO...Br₂ donde se utilizó B3LYP/6-31+G*).

^a $\Delta\nu_{CO} = \nu_{CO(OCS)_{complejo}} - \nu_{CO(OCS)_{libre}}$; ^b $\Delta\nu_{CS} = \nu_{CS(OCS)_{complejo}} - \nu_{CS(OCS)_{libre}}$; ^c $\delta(OCS)_{libre} = 509,7 \text{ cm}^{-1}$;

^d $\Delta\nu(X-Y) = \nu(X-Y)_{complejo} - \nu(X-Y)_{libre}$.

Todos los complejos moleculares estudiados en este capítulo presentaron una energía de estabilización negativa, a excepción del complejo molecular $\text{SCO}\cdots\text{FCl}$. Para este último se obtuvo, con el modelo teórico empleado, una energía positiva de 0,05 Kcal/mol respecto a las subunidades que lo constituyen.

9.3.4 Análisis NBO

En el capítulo 4 se discutió acerca de los límites del modelo "donor-aceptor". Además, se mencionó que la distancia de penetración de van der Waals (d_p) constituye un criterio de evaluación del carácter donor-aceptor del enlace. Los valores d_p para los complejos moleculares del OCS estudiados en este capítulo se presentan en la Tabla 9.2. Para la mayoría de las especies estudiadas los valores de d_p resultaron superiores a 0,1 Å. Sin embargo, en los casos donde el átomo de XY que coordina a la molécula OCS es muy electronegativo (F, Cl), se obtienen valores de d_p inferiores a 0,1 Å e incluso negativos. Para estos complejos moleculares el carácter "donor-aceptor" de la interacción resulta prácticamente despreciable.

En los complejos moleculares donde el OCS interactúa a través del átomo de S (excepto en el complejo molecular $\text{b-OCS}\cdots\text{FCl}$) la mayor contribución a la energía de estabilización orbital proviene de la interacción entre uno de los orbitales no ligantes del átomo de S y el orbital desocupado σ^* de la molécula de XY. Los complejos moleculares de esta clase que presentan mayor energía de estabilización son: $\text{OCS}\cdots\text{Br}_2$, $\text{OCS}\cdots\text{IBr}$ y $\text{OCS}\cdots\text{ClF}$, con valores de energías de estabilización de -11,83, -10,41 y -10,11 Kcal/mol, respectivamente.

En la mayoría de los complejos moleculares en los que el OCS interactúa a través del átomo de O la mayor contribución a la estabilización orbital proviene de la interacción entre uno de los orbitales no ligantes del átomo de O y el orbital desocupado σ^* de la molécula de XY. Los complejos moleculares de esta clase que mayor energía de estabilización presentan son $\text{SCO}\cdots\text{ICl}$ y $\text{SCO}\cdots\text{IBr}$, con valores de energías de estabilización de -2,17 y -1,43 Kcal/mol, respectivamente.

Tabla 9.5 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = ICl y IBr) mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ para todos los átomos excepto para el Br y el I donde se utilizó el conjunto base LANL2DZ.

Complejo Molecular	ν_{CO}	$\Delta\nu_{CO}^a$	ν_{CS}	$\Delta\nu_{CS}^b$	$\delta(OCS)^c$	$\delta_{oop}(OCS)^c$	$\nu(X-Y)$	$\Delta\nu(X-Y)^d$
OCS...Cl	2098,2	+1,5	864,4	-3,8	507,6	507,8	342,8	-11,0
OCS...Cl	2106,3	+9,6	853,6	-14,6	507,6	503,9	338,9	-14,9
SCO...Cl	2096,1	-0,6	869,1	+0,9	509,1	509,0	354,7	+0,9
SCO...Cl	2088,7	-8,0	878,2	+10,0	507,8	507,7	352,9	-0,9
OCS...Br	2099,7	+3,0	858,0	-10,2	504,3	505,6	212,5	-13,6
OCS...Br	2106,6	+9,9	851,6	-16,6	505,4	503,2	211,6	-14,5
SCO...Br	2090,8	-5,9	871,6	+3,4	510,6	509,3	226,7	+0,6
SCO...Br	2085,5	-11,2	876,3	+8,1	509,8	508,4	223,0	-3,1

^a $\Delta\nu_{CO} = \nu_{CO}(OCS)_{complejo} - \nu_{CO}(OCS)_{libre}$; ^b $\Delta\nu_{CS} = \nu_{CS}(OCS)_{complejo} - \nu_{CS}(OCS)_{libre}$; ^c $\delta(OCS)_{libre} = 509,7 \text{ cm}^{-1}$;

^d $\Delta\nu(X-Y) = \nu(X-Y)_{complejo} - \nu(X-Y)_{libre}$.

En las Tablas 9.6, 9.7 y 9.8 se presentan los valores correspondientes a la energía de estabilización orbital más importantes y a la carga transferida (q) para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr).

En la Figura 9.3 se muestra una representación esquemática de la interacción orbital para los complejos moleculares OCS...ClF, a-SCO...ClF y b-SCO...ClF.

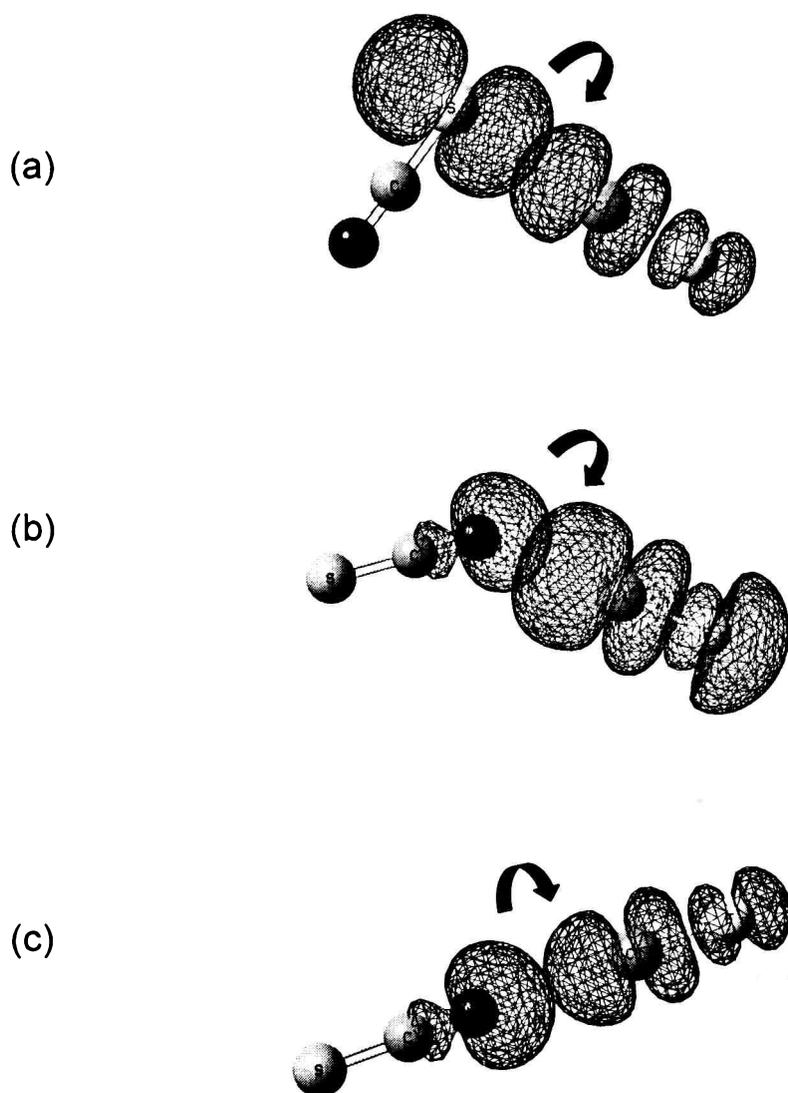


Figura 9.3 Representación esquemática de la interacción orbital para los complejos moleculares (a) OCS...ClF, (b) a-SCO...ClF y (c) b-SCO...ClF.

Tabla 9.6 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Cl₂ y ClF) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ (excepto para el complejo b-SCO...Cl₂ donde se utilizó B3LYP/6-31+G*).

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
OCS...Cl ₂	-0,58	-0,49	-0,46	-0,12	+0,03	0,022	-2,69 n S → σ^* Cl ₂
a-SCO...Cl ₂	-0,59	-0,44	-0,44	-0,15	+0,005	0,001	-0,54 σ Cl ₂ → RY* OCS
b-SCO...Cl ₂	-0,60	-0,41	-0,40	-0,20	+0,01	0,004	-0,30 n O → σ^* Cl ₂
a-OCS...FCI	-0,10	-0,004	-0,002	-0,10	+0,002	0,003	-0,24 n S → σ^* ClF
b-OCS...FCI	-0,21	-0,04	-0,04	-0,17	+0,002	0,001	-0,23 σ ClF → RY* OCS
OCS...ClF	-2,16	-2,12	-1,84	-0,32	+0,28	0,075	-10,11 n S → σ^* ClF
SCO...FCI	-0,06	+0,05	+0,05	-0,11	+0,002	0,001	-0,16 σ OCS → RY* ClF
a-SCO...ClF	-1,36	-1,16	-1,14	-0,22	+0,02	0,010	-1,28 n O → σ^* ClF
b-SCO...ClF	-0,33	-1,10	-1,08	-0,25	+0,02	0,005	-1,34 n O → σ^* ClF

Tabla 9.7 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = Br₂ y BrCl) Para el cálculo de los complejos del BrCl se utilizó la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.*

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
OCS...Br ₂	-2,04	-1,57	-1,37	-0,67	+0,20	0,087	-11,83 n S → σ^* Br ₂
a-SCO...Br ₂	-0,96	-0,43	-0,42	-0,54	+0,01	0,007	-0,76 n O → σ^* Br ₂
b-SCO...Br ₂	-3,54	-0,27	-0,24	-3,30	+0,03	0,005	-1,83 n O → σ^* Br ₂
OCS...ClBr	-0,40	-0,30	-0,27	-0,13	+0,03	0,022	-2,55 n S → σ^* BrCl
OCS...BrCl	-1,35	-1,21	-1,10	-0,25	+0,11	0,051	-6,96 n S → σ^* BrCl
SCO...ClBr	-0,41	-0,26	-0,24	-0,17	+0,02	0,001	-0,45 σ BrCl → RY* OCS
SCO...BrCl	-1,08	-0,85	-0,83	-0,25	+0,02	0,030	-0,95 n O → σ^* BrCl

* En los complejos del Br₂ se utilizó el método B3LYP y el conjunto base aug-cc-pVDZ para todos los átomos a excepción del Br para el cual se empleó LANL2DZ (excepto para el complejo b-SCO...Br₂ donde se utilizó B3LYP/6-31+G*).

Tabla 9.8 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el OCS y XY (XY = ICl y IBr) calculadas mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ para todos los átomos, excepto para el Br y el I donde se utilizó el conjunto base LANL2DZ.

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
OCS...ClI	-0,55	-0,11	-0,10	-0,44	+0,01	0,016	-1,67 n S \rightarrow σ^* ICl
OCS...ICl	-1,63	-1,21	-1,09	-0,54	+0,12	0,050	-7,12 n S \rightarrow σ^* ICl
SCO...ClI	-0,51	-0,05	-0,05	-0,46	+0,001	0,001	-0,35 σ ICl \rightarrow RY* OCS
SCO...ICl	-1,76	-1,20	-1,18	-0,58	+0,02	0,007	-2,17 n O \rightarrow σ^* ICl
OCS...BrI	-1,46	-0,77	-0,70	-0,76	+0,07	0,063	-7,59 n S \rightarrow σ^* IBr
OCS...IBr	-1,73	-1,49	-1,33	-0,40	+0,16	0,075	-10,41 n S \rightarrow σ^* IBr
SCO...BrI	-0,72	-0,05	-0,04	-0,68	0,01	0,006	-0,57 n O \rightarrow σ^* IBr
SCO...IBr	-1,29	-0,91	-0,89	-0,40	+0,02	0,008	-1,43 n O \rightarrow σ^* IBr

9.4 Resultados Experimentales

9.4.1 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el Cl₂

Los complejos moleculares formados entre el OCS y el Cl₂ fueron estudiados tanto por la deposición de la mezcla gaseosa de OCS y Cl₂ diluidos en Ar como por la descomposición fotoquímica del ClC(O)SCI aislado en matriz de Ar.

9.4.1.1 Fotólisis del ClC(O)SCI

Una mezcla gaseosa de ClC(O)SCI diluida en argón en una proporción aproximadamente 1:1000 fue depositada sobre la ventana fría de CsI mediante el método de deposición por pulsos. Luego de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR observándose las absorciones características del compuesto ClC(O)SCI.⁸ Además, en la zona del estiramiento CO correspondiente a la molécula de OCS se observó una absorción de baja intensidad a 2049,6 cm⁻¹ que corresponde al OCS libre.^{9,10} Los compuestos sulfenilcarbonílicos se descomponen térmicamente liberando OCS; es por este motivo que al realizar la deposición no solo se depositó el ClC(O)SCI sino también una pequeña cantidad de OCS. Luego la matriz fue expuesta a la radiación UV-Vis de amplio espectro, registrándose espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación, desde un minuto hasta 3 horas. En la Figura 9.4 se muestran los espectros FTIR en la región del estiramiento CO de la molécula de OCS a diferentes tiempos de irradiación. Al exponer la matriz a la radiación pudo observarse la aparición de tres nuevas absorciones a 2050,6, 2046,9 y 2043,1 cm⁻¹. Estas tres bandas fueron asignadas a los complejos moleculares OCS...Cl₂, a-SCO...Cl₂ y b-SCO...Cl₂, respectivamente, por comparación con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales. Para los complejos moleculares OCS...Cl₂ y a-SCO...Cl₂ presentes en mayor proporción fue posible además observar otras absorciones como las bandas correspondientes al estiramiento CS (ν_{CS}) (Figura 9.5) y a la combinación [$\nu_{CO} + \nu_{CS}$]. En la Tabla 9.9 se presentan todas las absorciones observadas experimentalmente para estos tres complejos moleculares aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos. Tanto los corrimientos

como las relaciones de intensidad observadas experimentalmente se hallan en excelente acuerdo con los valores predichos. No fue posible observar las bandas correspondientes a las deformaciones del OCS ni el estiramiento Cl-Cl, debido a la baja intensidad de estas absorciones.

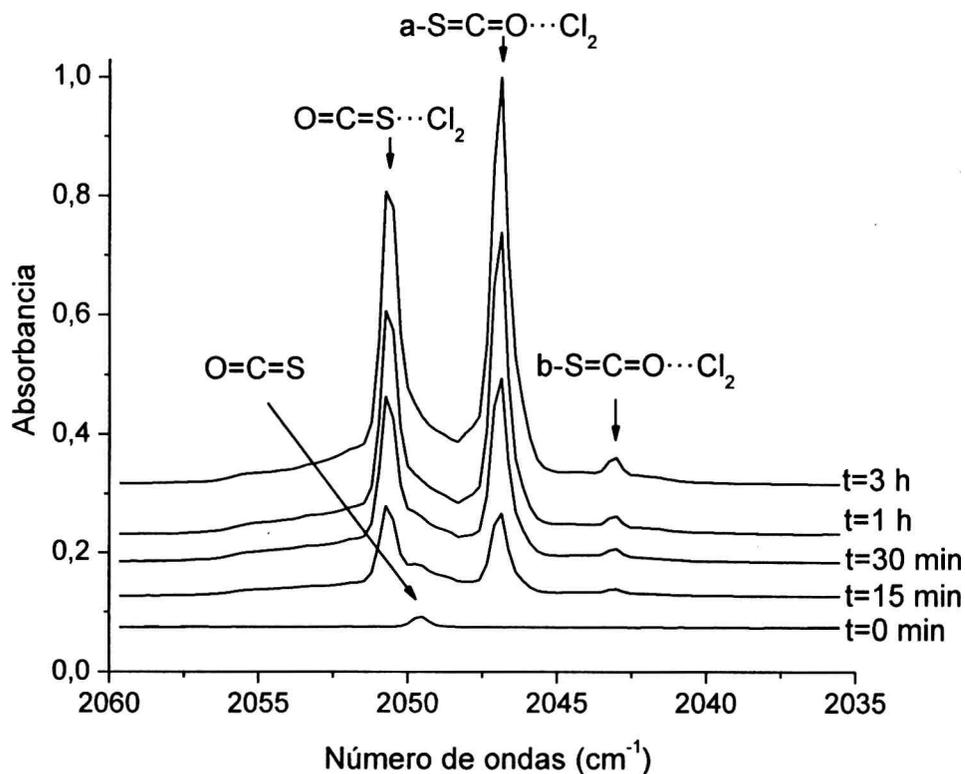


Figura 9.4 Espectros IR en la región correspondiente al $\nu_{CO}(\text{OCS})$ de la matriz formada por deposición de ClC(O)SCl y Ar en proporción 1:1000 antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación.

9.4.1.2 Mezcla de OCS/Cl₂

Mezclas gaseosas de Cl₂, OCS y Ar en proporciones 2:1:200, 1:1:200 y 1:2:200 fueron depositadas sobre la ventana fría de CsI. Los espectros IR tomados luego de realizados los depósitos presentaron, además de las absorciones correspondientes a la molécula de OCS libre, nuevas bandas. En la zona carbonílica, además de la absorción a 2049,6 cm⁻¹ que corresponde al OCS libre, aparecen nuevas bandas a 2051,8, 2050,4, 2047,1 y 2044,2 cm⁻¹. Las absorciones a 2050,4 y 2047,1 cm⁻¹

fueron asignadas a los complejos moleculares $\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$ y $\text{a-SCO}\cdots\text{Cl}_2$, respectivamente, en acuerdo con lo observado en la experiencia de fotólisis del ClC(O)SCI y los resultados proporcionados por los cálculos computacionales. Las absorciones presentes a $2051,8$ y $2044,2\text{ cm}^{-1}$ no pudieron atribuirse a ninguno de los complejos moleculares 1:1 predichos. Considerando que la intensidad de estas absorciones aumenta al aumentar la proporción de Cl_2 presente en la mezcla se propuso que las mismas pueden asociarse a complejos moleculares entre dos moléculas de Cl_2 y una de OCS . Así las señales presentes a $2051,8$ y $2044,2\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas a los trímeros A y B, respectivamente. Además del estiramiento CO también fue posible observar una banda a $853,6\text{ cm}^{-1}$ que se asignó al estiramiento CS en ambos trímeros, según la comparación con los resultados provenientes del cálculo computacional. En la Tabla 9.10 se presentan las absorciones observadas en las experiencias de mezcla directa en fase gaseosa y la comparación con los números de ondas obtenidos mediante cálculos computacionales. Tanto el complejo molecular $\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$ como el $\text{a-SCO}\cdots\text{Cl}_2$ se encuentran en muy baja proporción por lo que solo fue posible observar la banda carbonílica que es la que presenta mayor intensidad.

9.4.2 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el CIF

Los complejos moleculares formados entre el OCS y el CIF fueron estudiados a través de dos experiencias diferentes. En primer lugar la descomposición fotoquímica del FC(O)SCI tanto en matriz de Ar como de N_2 y también a partir del estudio de una mezcla gaseosa de OCS , CIF y Ar depositada sobre la ventana fría.

9.4.2.1 Fotólisis del FC(O)SCI

Una mezcla gaseosa de FC(O)SCI fue diluida en argón en una proporción aproximadamente 1:1000 y luego depositada sobre la ventana fría de CsI . La matriz fue expuesta a radiación UV-Vis proveniente de una lámpara de Hg-Xe . Se tomaron espectros FTIR luego de realizado el depósito y a diferentes tiempos de irradiación. En la Figura 9.6 se

Tabla 9.9 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y Cl₂ obtenidos a partir de la fotólisis de una matriz de argón conteniendo ClC(O)SCI. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
OCS...Cl₂^a				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2904,8 (0,9)	-0,5		
ν_{CO}	2050,6 (100,0)	+1,0	2099,9 (100,0)	+3,2
$\nu_{C^{18}O}$	2014,7 (0,3)	+0,9	2062,1	+2,7
$\nu^{13}CO$	1998,0 (1,3)	+1,0	2045,3	+3,4
ν_{CS}	857,1 (1,0)	-1,6	862,1 (1,5)	-6,1
a-SCO...Cl₂^a				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2903,5 (1,3)	-1,8		
ν_{CO}	2046,9 (100,0)	-2,7	2094,0 (100,0)	-2,7
$\nu_{C^{18}O}$	2011,3 (0,3)	-2,5	2057,0	-2,4
$\nu^{13}CO$	1994,3 (1,5)	-2,7	2039,1	-2,8
ν_{CS}	859,5 (1,6)	+0,8	872,3 (0,8)	+4,1
$\nu_{C^{34}S}$	848,5 (0,1)	+0,8	860,5	+4,1
δ_{OCS}	518,5 (0,3)	-2,3	508,2 (0,2)	-1,5
b-SCO...Cl₂^b				
ν_{CO}	2043,1	-6,5	2102,5	-6,2

^a empleando el conjunto base aug-cc-pVDZ; ^b empleando el conjunto base 6-31+G*.

Tabla 9.10 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y Cl₂ obtenidos a partir de la mezcla en fase gaseosa de OCS y Cl₂ aislados en matriz de argón.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Trímero A^a				
ν_{CO}	2051,8	+2,2	2109,6	+0,9
$\nu^{13}CO$	1999,1	+2,1	2053,8	+0,9
ν_{CS}	853,6	-5,1	870,5	-1,7
OCS...Cl₂^b				
ν_{CO}	2050,4	+0,8	2099,9	+3,2
a-SCO...Cl₂^b				
ν_{CO}	2047,1	-2,5	2094,0	-2,7
Trímero B^a				
ν_{CO}	2044,2	-5,4	2107,6	-1,1
$\nu^{13}CO$	1991,5	-5,5	2051,8	-1,1
ν_{CS}	853,6	-5,1	870,4	-1,8

^a empleando el conjunto de funciones base 6-31+G*;

^b empleando el conjunto de funciones base aug-cc-pVDZ.

muestra la zona del estiramiento CO del OCS de los espectros IR sin irradiar y a diferentes tiempos de irradiación. La banda presente a 2049,6 cm⁻¹ en el espectro sin irradiar corresponde al estiramiento CO del OCS libre. Al igual que el ClC(O)SCI, el FC(O)SCI se descompone térmicamente generando OCS que se halla presente en el balón antes de realizar el depósito. Como puede observarse al exponer la matriz a la irradiación aparecen tres nuevas bandas en la región carbonílica a 2058,7, 2046,8 y 2039,9 cm⁻¹. Estas absorciones fueron asignadas a los

complejos moleculares OCS...CIF, b-OCS...FCI y a-SCO...CIF, respectivamente, por comparación entre los corrimientos observados y los obtenidos de los cálculos computacionales. En la Tabla 9.11 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para los tres complejos moleculares del OCS y CIF aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. El complejo molecular OCS...CIF se halla en mayor proporción y por ello fue posible observar algunas otras absorciones correspondientes a la molécula de OCS en el complejo además del estiramiento Cl-F.

Esta experiencia se repitió utilizando N₂ como gas de matriz. En este caso solo fue posible observar señales correspondientes al complejo molecular OCS...CIF en los espectros luego de la irradiación de la matriz. El estiramiento CO de este aducto molecular aislado en matriz de N₂ se observó a 2062,9 cm⁻¹ y presenta un corrimiento de 9,3 cm⁻¹ hacia menores números de onda respecto al OCS libre aislado en matriz del mismo gas inerte. Este corrimiento es similar al observado en matriz de argón. Este complejo molecular se produjo en muy baja proporción por lo que solo la absorción carbonílica pudo ser observada por ser la de mayor intensidad.

9.4.2.2 Mezcla de OCS/CIF

Una mezcla gaseosa de CIF, OCS y Ar en proporción 2:1:200 fue depositada sobre la ventana fría de CsI. El espectro IR tomado inmediatamente después de realizado el depósito presenta las bandas correspondientes a la molécula de OCS libre conjuntamente con nuevas señales. En la zona carbonílica aparecen dos nuevas absorciones a 2058,6 y 2039,8 cm⁻¹, que fueron asignadas a los complejos moleculares OCS...CIF y a-SCO...CIF, respectivamente. Estas dos especies resultaron ser las más estables según los cálculos de energía de interacción presentados en la sección 9.3.3. Como se discutió anteriormente, a partir de la mezcla directa solo se esperan obtener los complejos moleculares estables. La irradiación de la matriz con luz UV-Vis no produjo ningún indicio de la formación de otros complejos moleculares.

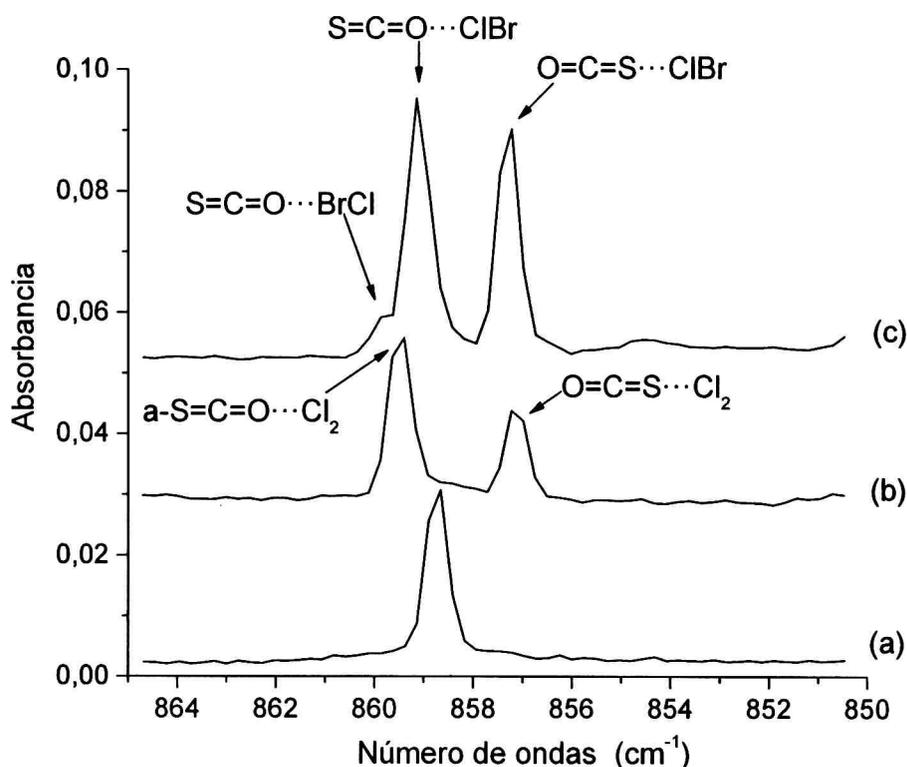


Figura 9.5 Espectros IR en la región correspondiente al $\nu_{\text{CS}}(\text{OCS})$ de: (a) OCS en matriz de argón, (b) $\text{ClC}(\text{O})\text{SBr}:\text{Ar}$ en proporción 1:1000 luego de 3 horas de irradiación y (c) $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}:\text{Ar}$ en proporción 1:100 luego de 49 minutos de irradiación.

En la Tabla 9.12 se presentan todas las absorciones observadas experimentalmente para los complejos moleculares $\text{OCS}\cdots\text{ClF}$ y $\text{a-SCO}\cdots\text{ClF}$ aislados en matriz de argón junto con los resultados obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. El complejo molecular más estable, $\text{OCS}\cdots\text{ClF}$, se halla en mayor proporción por lo que fue posible observar además la absorción debida al estiramiento Cl-F (Fig. 9.7).

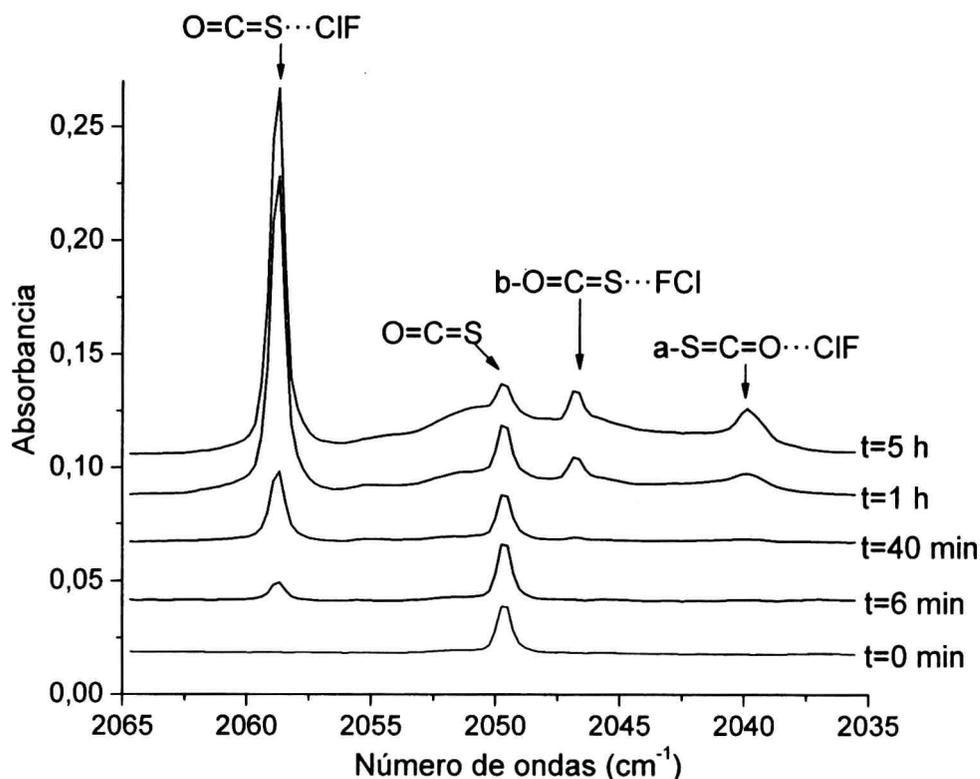


Figura 9.6 Espectros IR en la región correspondiente al $\nu_{CO}(OCS)$ de la matriz formada por deposición de $FC(O)SCI$ y Ar en proporción 1:1000 antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación.

9.4.3 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el Br₂

Como se ha mencionado anteriormente, los complejos moleculares formados entre el OCS y el Br₂ solo fueron estudiados a partir de la mezcla en fase gaseosa de sus componentes.

Una mezcla gaseosa de Br₂, OCS y Ar en proporción 2:1:200 fue depositada sobre la ventana fría de CsI. El espectro IR tomado inmediatamente después de realizado el depósito muestra nuevas absorciones además de las correspondientes a la molécula de OCS libre. En la zona carbonílica aparecen tres nuevas bandas a 2053,3, 2044,2 y 2040,3 cm⁻¹, que fueron asignadas a los complejos moleculares

OCS...Br₂, b-SCO...Br₂ y a-SCO...Br₂, respectivamente, de acuerdo con la comparación entre los corrimientos observados y los calculados. Del cálculo de energías de interacción (sección 9.3.3) el complejo molecular OCS...Br₂ resultó ser el más estable. De hecho es el que se encuentra en mayor proporción y por ello fue posible asignar otras absorciones además de la carbonílica.

Tabla 9.11 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y CIF obtenidos a partir de la fotólisis de una matriz de argón conteniendo FC(O)SCI. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
b-OCS...FCI				
ν_{CO}	2046,8	-2,8	2093,6	-3,1
OCS...CIF				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2902,1 (1,0)	-3,2		
ν_{CO}	2058,7 (100,0)	+9,1	2108,8 (100,0)	+12,1
$\nu_{C^{18}O}$	2022,0 (0,2)	+8,2	2070,2	+10,8
$\nu^{13}CO$	2006,2 (0,9)	+9,2	2054,4	+12,5
ν_{CS}	846,8 (1,3)	-11,9	853,0 (1,4)	-15,2
ν^{35}_{CIF}	732,6 (6,7)	-37,6	705,4 (24,6)	-76,6
ν^{37}_{CIF}	726,0 (2,0)	-36,7	699,1	-75,4
a-SCO...CIF				
ν_{CO}	2039,9	-9,7	2085,4	-11,3

Tabla 9.12 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y CIF obtenidos a partir de la mezcla en fase gaseosa de OCS y CIF aislados en matriz de argón. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
OCS...CIF				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2902,0 (1,6)	-3,3		
ν_{CO}	2058,6 (100,0)	+9,0	2108,8 (100,0)	+12,1
$\nu_{C^{18}O}$	2022,0 (<0,1)	+8,2	2070,2	+10,8
$\nu^{13}CO$	2006,0 (0,8)	+9,0	2054,4	+12,5
$2 \nu_{CS}$	1686,7 (<0,1)	-23,8		
ν_{CS}	846,8 (0,9)	-11,9	853,0 (1,4)	-15,2
$\nu_{C^{34}S}$	836,7 (0,2)	-10,8	841,4	-15,0
$\nu^{35}CIF$	730,6 (5,1)	-39,6	705,4 (24,6)	-76,6
$\nu^{37}CIF$	724 (1,3)	-39	699,1	-75,4
a-SCO...CIF				
ν_{CO}	2039,8 (100,0)	-9,8	2085,4 (100,0)	-11,3
$\nu^{13}CO$	1987,0 (0,7)	-10,0	2030,5	-11,4
ν_{CS}	865,8 (3,0)	+7,1	876,8 (4,1)	+8,7

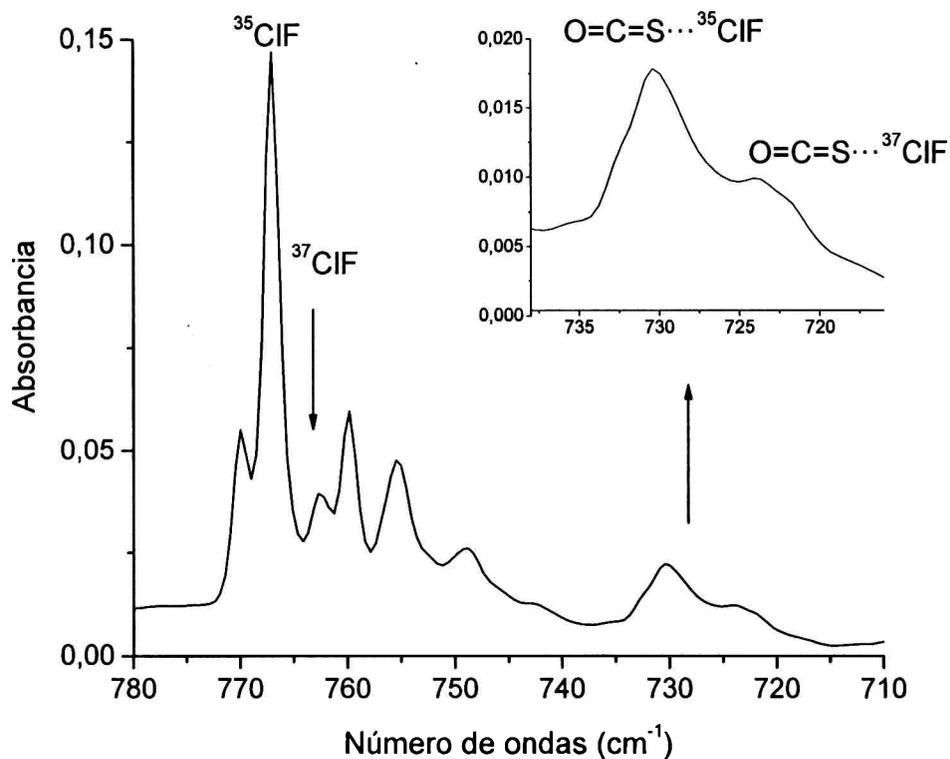


Figura 9.7 Espectro IR en la región comprendida entre 710 y 780 cm^{-1} de una matriz conteniendo ClF, OCS y Ar en proporción 2:1:200.

Además aparece una banda a 310 cm^{-1} (Fig. 9.8), que fue asignada al estiramiento Br-Br en el complejo molecular $\text{OCS}\cdots\text{Br}_2$. La activación de un modo inactivo al IR resulta un claro indicio de la formación de los complejos moleculares 1:1 entre el OCS y la molécula de Br_2 . La posterior irradiación de la matriz con luz UV-Vis no produjo ningún cambio significativo en las bandas asociadas a estos complejos moleculares. Solo se observó la disminución de las mismas producto de la reacción fotoquímica entre el OCS y el Br_2 , conjuntamente con la aparición de señales asociadas al BrC(O)SBr .¹ En la Tabla 9.13 se presentan las absorciones experimentales observadas para los

complejos moleculares formados entre el OCS y la molécula de Br₂ en comparación con los datos proporcionados por los cálculos computacionales.

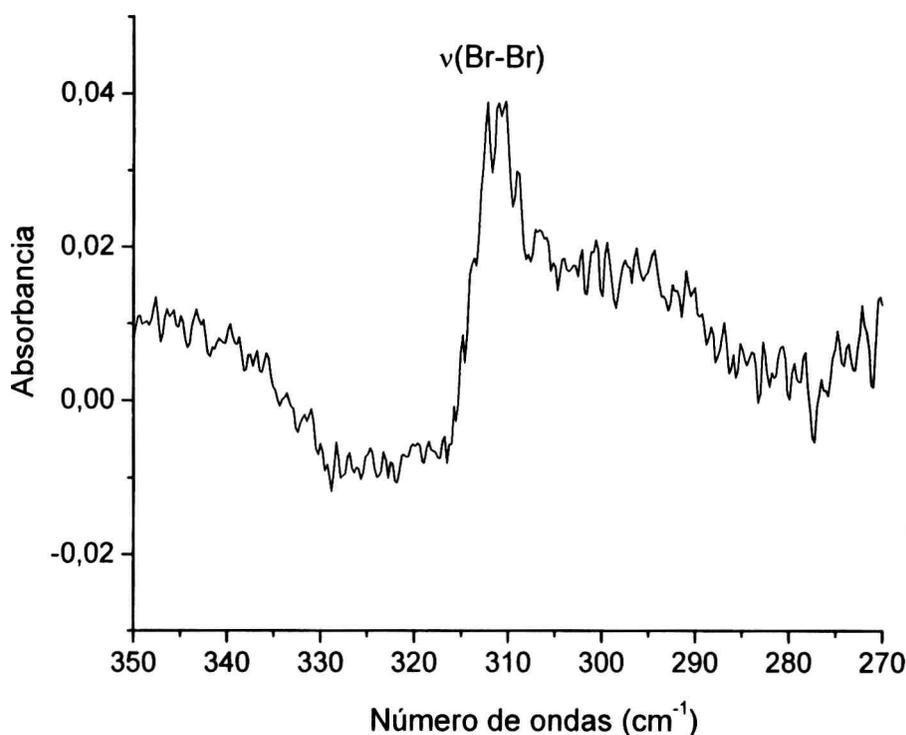


Figura 9.8 Espectro IR en la región comprendida entre 270 y 350 cm⁻¹ de una matriz conteniendo Br₂, OCS y Ar en proporción 2:1:200.

9.4.4 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el BrCl

Los complejos moleculares formados entre OCS y el BrCl fueron estudiados tanto por la deposición de la mezcla gaseosa de OCS y BrCl diluidos en Ar como por la descomposición fotoquímica del ClC(O)SBr aislado en matriz de Ar.

9.4.4.1 Fotólisis del ClC(O)SBr

La fotólisis del ClC(O)SBr aislado en matriz de argón en proporción 1:1000 permitió caracterizar cuatro complejos moleculares formados entre el OCS y la molécula de BrCl. En la Figura 9.9 se muestra la región carbonílica del espectro antes de irradiar y a diferentes

tiempos de irradiación. Al igual que los dos compuestos sulfenilcarbonílicos descritos anteriormente, el ClC(O)SBr se descompone térmicamente generando OCS que se halla presente en el balón antes de realizar el depósito. Debido a esto, se observó una banda a $2049,6 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro sin irradiar que corresponde al estiramiento CO del OCS libre. Al exponer la matriz a la irradiación UV-Vis aparecen cuatro nuevas absorciones en la región carbonílica a $2051,7$, $2050,1$, $2047,1$ y $2045,3 \text{ cm}^{-1}$. Estas absorciones fueron asignadas a los complejos moleculares $\text{OCS}\cdots\text{BrCl}$, $\text{OCS}\cdots\text{ClBr}$, $\text{SCO}\cdots\text{ClBr}$ y $\text{SCO}\cdots\text{BrCl}$, respectivamente, por comparación con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales. En la Figura 9.5 se muestra la zona del espectro correspondiente al estiramiento CS de la molécula de OCS, indicándose las absorciones asignadas a los tres complejos moleculares presentes en mayor proporción. Además de las bandas correspondientes a los estiramientos CO y CS fue posible también observar bandas de combinación ($[\nu_{\text{CO}} + 2\delta]$, $[\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{CS}}]$ y $[2\nu_{\text{CS}}]$). La combinación $[\nu_{\text{CO}} + 2\delta]$ solo se observó para los complejos moleculares $\text{OCS}\cdots\text{ClBr}$ y $\text{SCO}\cdots\text{ClBr}$, presentes en mayor proporción. La asignación de esta banda se realizó en base a los corrimientos esperados para la deformación, según los resultados de los cálculos teóricos.

En la Tabla 9.14 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para los complejos moleculares del OCS y BrCl aislados en matriz de argón a partir de la fotólisis del ClC(O)SBr , junto con los resultados obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

9.4.4.2 Mezcla de OCS/BrCl

Se preparó una mezcla gaseosa de Cl_2 , Br_2 , OCS y argón en proporción 1,5:1,5:0,5:500 para ser depositada sobre la ventana fría de CsI. Como se ha mencionado anteriormente, el BrCl coexiste en equilibrio con Cl_2 y Br_2 en cantidades apreciables. Debido a esto, en la mezcla gaseosa están presentes las cuatro especies moleculares Cl_2 , Br_2 , BrCl y OCS además del gas de matriz.

Tabla 9.13 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y Br₂ obtenidos a partir de la mezcla en fase gaseosa de OCS y Br₂ aislados en matriz de argón. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
OCS...Br₂^a				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2901,0 (1,6)	-4,3		
$\nu_{CO} + \nu_{C^{34}S}$	2889,3(<0,1)	-4,2		
ν_{CO}	2053,3 (100,0)	+3,7	2103,9 (100,0)	+7,2
$\nu_{C^{18}O}$	2016,9 (0,2)	+3,1	2065,4	+6,0
$\nu^{13}CO$	2000,8 (1,0)	+3,9	2049,6	+7,7
2 ν_{CS}	1693,6 (0,6)	-16,9		
ν_{CS}	850,5 (2,3)	-8,2	853,0 (2,3)	-15,2
$\nu_{C^{34}S}$	839,4 (<0,1)	-8,1	841,4	-15,0
ν_{BrBr}	310 (4,0)	-6	249,6 (2,1)	-20,9
a-SCO... Br₂^a				
ν_{CO}	2040,3 (100,0)	-9,3	2088,6 (100,0)	-8,1
$\nu^{13}CO$	1987,9 (1,0)	-9,0	2033,7	-8,2
ν_{CS}	867,2 (1,2)	+8,5	873,5 (0,6)	+5,3
b-SCO... Br₂^b				
ν_{CO}	2044,2 (100,0)	-5,4	2102,9 (100,0)	-5,8
$\nu^{13}CO$	1991,4 (1,0)	-5,6	2047,9	-5,0
ν_{CS}	869,5 (2,2)	+10,8	881,8 (0,6)	+9,1

^a empleando el conjunto de funciones base aug-cc-pVDZ, excepto para el átomo de Br donde se utilizó la base LANL2DZ. ^b empleando el conjunto de funciones base 6-31+G*.

El espectro IR tomado inmediatamente luego de realizado el depósito presenta las bandas correspondientes al OCS libre y al BrCl, además de nuevas absorciones. Sin embargo, ninguna de ellas pudo asignarse claramente a los complejos del OCS con BrCl. La zona carbonílica del espectro saturó por lo que se analizó la zona correspondiente al estiramiento ^{13}CO . En esta zona pueden distinguirse tres nuevas absorciones a 2002,5, 2000,8 y 1994,5 cm^{-1} (Fig. 9.10). La primera de estas absorciones no pudo asignarse a ninguno de los complejos moleculares de estequiometría 1:1 formados entre el OCS y los halógenos e interhalógenos presentes en la mezcla gaseosa, por lo que podría tratarse de un complejo molecular de mayor estequiometría.

Tabla 9.14 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y BrCl obtenidos a partir de la fotólisis de una matriz de argón conteniendo ClC(O)SBr. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
OCS...ClBr				
$\nu_{\text{CO}} + 2 \delta_{\text{OCS}}$	3082,0 (0,1)	-1,8		
$\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{CS}}$	2904,5 (0,8)	-0,8		
$\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{C}^{34}\text{S}}$	2892,5 (<0,1)	-0,7		
ν_{CO}	2050,1 (100,0)	+0,5	2098,6 (100,0)	+1,9
$\nu_{\text{C}^{18}\text{O}}$	2014,3 (0,4)	+0,5	2060,9	+1,5
$\nu^{13}\text{CO}$	1997,5 (2,0)	+0,5	2044,0	+2,1
$2 \nu_{\text{CS}}$	1707,5 (0,5)	-3,0		
ν_{CS}	857,3 (1,6)	-1,4	862,8 (1,5)	-5,4
OCS...BrCl				

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
ν_{CO}	2051,7 (100,0)	+1,9	2104,0 (100,0)	+7,3
$\nu_{C^{18}O}$	2015,9 (0,1)	+2,1	2065,7	+6,3
$\nu^{13}CO$	1998,8 (1,2)	+1,8	2049,5	+7,6
ν_{CS}	854,5 (1,0)	-4,2	855,8(1,9)	-12,4
SCO...ClBr				
$\nu_{CO} + 2 \delta_{OCS}$	3080,5 (0,1)	-3,3		
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2903,6 (1,5)	-1,7		
$\nu_{CO} + \nu_{C^{34}S}$	2891,5 (0,1)	-1,7		
ν_{CO}	2047,1 (100,0)	-2,5	2094,8 (100,0)	-1,9
$\nu_{C^{18}O}$	2011,8 (0,5)	-2,0	2057,7	-1,7
$\nu^{13}CO$	1994,8 (2,3)	-2,2	2039,9	-2,0
2 ν_{CS}	1711,3 (0,6)	+0,8		
ν_{CS}	859,1 (2,2)	+0,4	870,8 (1,0)	+2,6
SCO...BrCl				
$\nu_{CO} + \nu_{CS}$	2902,2 (1,1)	-3,1		
$\nu_{CO} + \nu_{C^{34}S}$	2890,0 (0,1)	-3,2		
ν_{CO}	2045,3 (100,0)	-4,3	2091,9 (100,0)	-4,8
$\nu_{C^{18}O}$	2009,8 (0,2)	-4,0	2055,1	-4,3
$\nu^{13}CO$	1992,7 (1,2)	-4,3	2037,0	-4,9
2 ν_{CS}	1712,5 (0,8)	+2,0		
ν_{CS}	859,8 (1,1)	+1,1	875,4 (0,6)	+7,2

La absorción presente a 2000,8 cm⁻¹ se asignó al complejo molecular OCS...Br₂, observándose además la absorción correspondiente al estiramiento CS alrededor de 850 cm⁻¹, en perfecto acuerdo con lo observado en el estudio de la mezcla OCS/Br₂. Sin embargo, debido a la

baja concentración de este complejo no fue posible observar otras absorciones. La banda a $1994,5\text{ cm}^{-1}$ presenta un corrimiento de $2,4\text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de ondas respecto a la molécula de OCS libre. Un corrimiento similar se observó tanto para el complejo molecular $\alpha\text{-SCO}\cdots\text{Cl}_2$ como para el complejo molecular $\text{SCO}\cdots\text{ClBr}$. Debido a la baja concentración en que se encuentra esta especie no fue posible observar ninguna otra absorción que permita distinguir entre estos complejos.

Del análisis de los resultados obtenidos del cálculo de energías de interacción puede preverse una mayor afinidad de la molécula de OCS hacia la molécula de Br_2 respecto a la de BrCl . La irradiación de la matriz con luz UV-Vis de amplio espectro no produjo ningún cambio significativo en las bandas asociadas a los complejos moleculares, solo la disminución debido a la reacción fotoquímica.

9.4.5 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el ICl

Mezclas gaseosas de ICl, OCS y Ar en proporciones 2:1:200, 0,5:1:200 y 0,25:1:200 fueron depositadas sobre la ventana fría de CsI. Los espectros tomados luego de los depósitos presentaron no solo las señales correspondientes a las moléculas de OCS y ICl libres sino también nuevas bandas. En la zona carbonílica aparecen nuevas absorciones a $2058,4$, $2035,9$ y $2031,1\text{ cm}^{-1}$. La absorción presente a $2058,4\text{ cm}^{-1}$ es la de mayor intensidad y se asignó al complejo molecular $\text{OCS}\cdots\text{ICl}$, el más estable según los cálculos computacionales previamente presentados. Las absorciones presentes a $2035,9$ y $2031,1\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas a los complejos moleculares $\text{SCO}\cdots\text{ClI}$ y $\text{SCO}\cdots\text{ICl}$, respectivamente. Para el complejo molecular $\text{OCS}\cdots\text{ICl}$ presente en mayor proporción fue posible observar la banda correspondiente al estiramiento CS presente a $843,8\text{ cm}^{-1}$. En la región correspondiente al estiramiento ICl se observa la aparición de una banda alrededor de 360 cm^{-1} como consecuencia de la complejación que fue asignada al complejo molecular $\text{OCS}\cdots\text{ICl}$. En la Figura 9.11 se muestran los espectros del ICl y de la mezcla de OCS y ICl aislados en matriz de Ar. En la Tabla 9.15 se resumen las absorciones observadas para estos

tres complejos moleculares en comparación con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales.

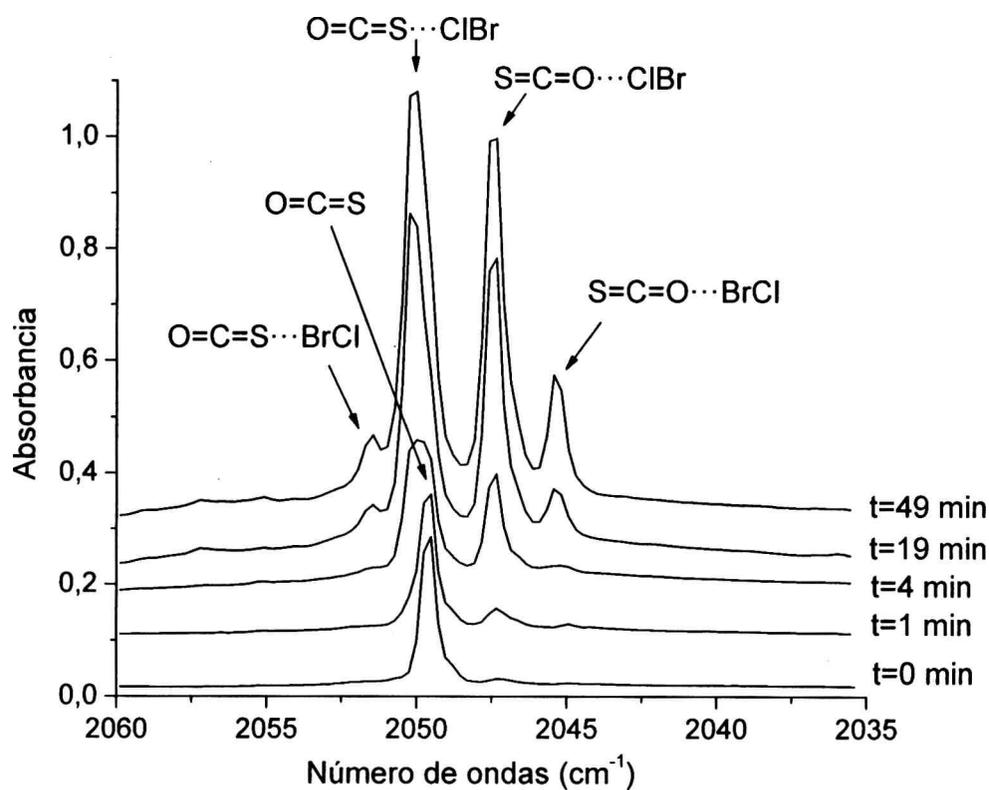


Figura 9.9 Espectros IR en la región correspondiente al $\nu_{CO}(\text{OCS})$ de la matriz formada por deposición de ClC(O)SBr y Ar en proporción 1:1000 antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación.

La irradiación de la matriz con luz UV-Vis de amplio espectro no produjo ningún cambio significativo en las bandas asociadas a los complejos moleculares más que la disminución debido a la reacción fotoquímica.

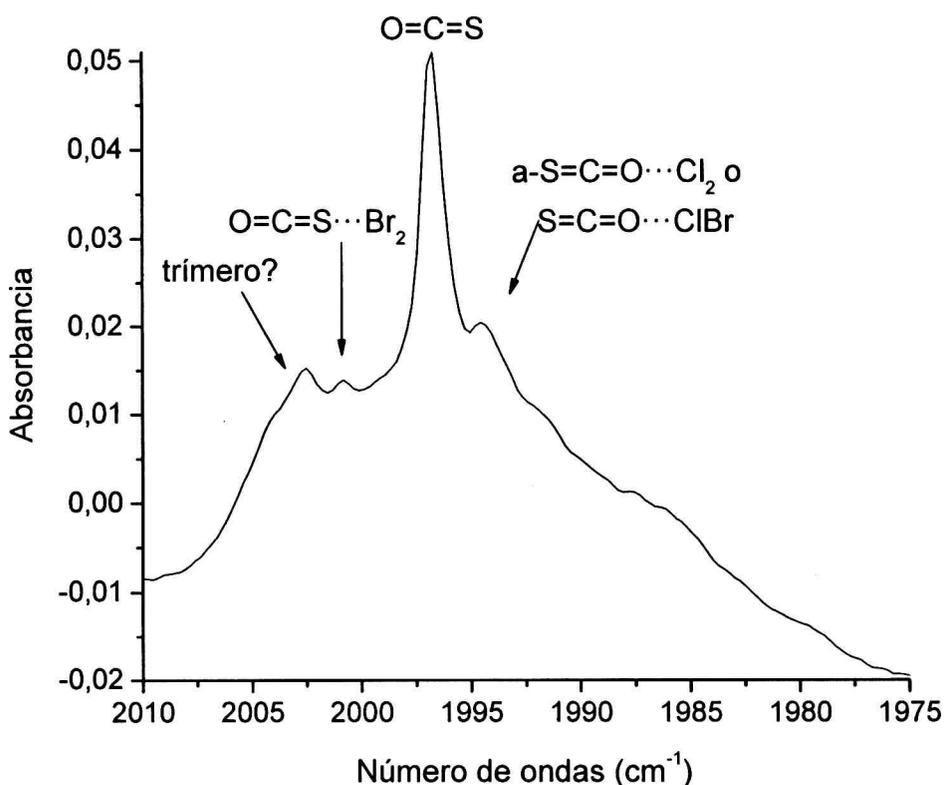


Figura 9.10 Espectro IR en la región correspondiente al $\nu_{CO}(O^{13}CS)$ de una matriz conteniendo Cl_2 , Br_2 , OCS y Ar en proporción 1,5:1,5:0,5:500.

9.4.6 Complejos Moleculares formados entre el OCS y el IBr

Se prepararon mezclas gaseosas de IBr, OCS y Ar en proporciones 0,5:1:200 y 0,4:1,2:200 para ser depositadas sobre la ventana de Csl enfriada a aproximadamente 15 K. Además de las bandas correspondientes al OCS libre se observaron nuevas señales en el espectro IR. La zona carbonílica del espectro saturó, por lo que se analizó la zona correspondiente al estiramiento ^{13}CO . En esta zona puede distinguirse una nueva banda presente a $2003,7\text{ cm}^{-1}$ que se asignó al estiramiento ^{13}CO del complejo molecular $OCS \cdots IBr$, el más estable según los cálculos computacionales. Además, también fue posible observar la banda correspondiente al estiramiento CS para este

complejo molecular a $845,9\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, no fue posible observar las bandas correspondientes al estiramiento IBr, ya que la absorción se produce en la región de 270 cm^{-1} ,¹¹ cercana a la zona de corte del equipo FTIR empleado. En la Tabla 9.16 se resumen las absorciones observadas para el complejo molecular OCS...IBr en comparación con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales.

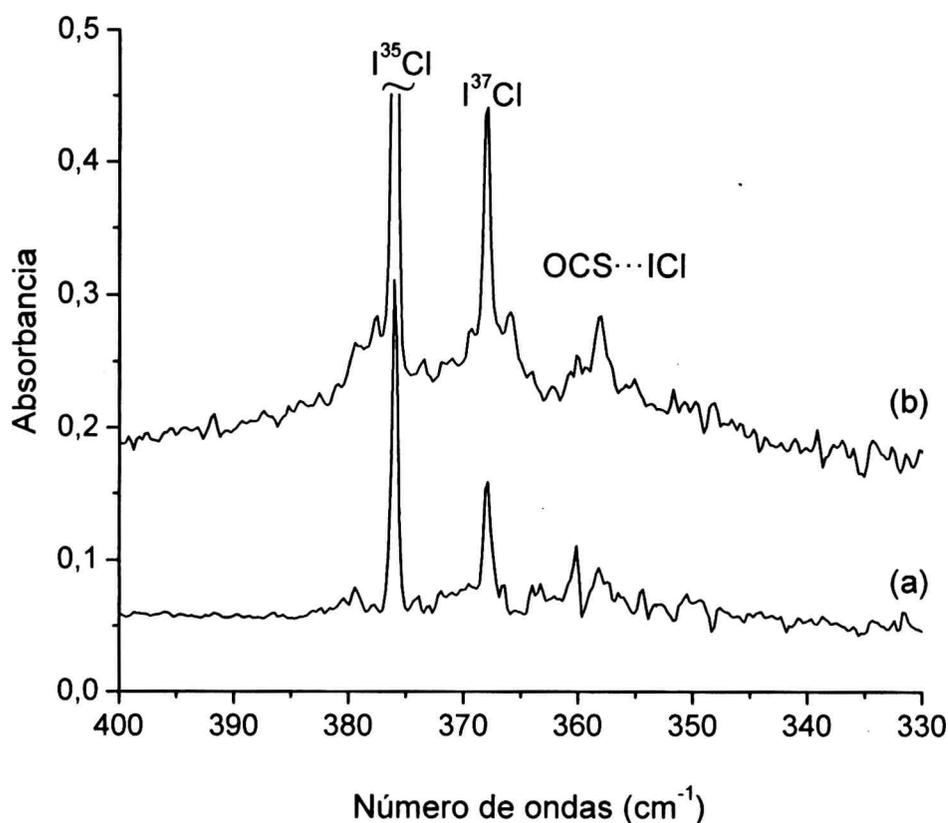


Figura 9.11 Espectros IR en la región correspondiente al $\nu(\text{ICl})$ de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) ICl y Ar (1:200) y (b) ICl, OCS y Ar (0,5:1:200).

La irradiación de la matriz con luz UV-Vis primero por 5 minutos y luego durante diferentes tiempos tales como 15 y 30 minutos, y 1, 2 y hasta 4 horas no produjo ningún indicio de la formación de otros complejos moleculares entre la molécula de OCS y el IBr.

Tabla 9.15 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares del OCS y ICI obtenidos a partir de la mezcla en fase gaseosa de estas moléculas aisladas en matriz de argón. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ ^a	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
OCS...ICI				
ν_{CO}	2058,4 (100,0)	+8,8	2106,3 (100,0)	+9,6
$\nu_{C^{18}O}$	2020,7 (0,7)	+6,9	2067,8	+8,4
$\nu^{13}CO$	2005,8 (0,6)	+8,8	2051,6	+9,7
2 ν_{CS}	1680,3 (<0,1)	-30,2		
ν_{CS}	843,8 (1,7)	-14,9	853,6 (2,1)	-14,6
ν_{ICI}	358,1 (1,5)	-17,9	338,9 (0,1)	-14,9
SCO...CII				
ν_{CO}	2035,9	-13,7	2096,1	-0,6
$\nu^{13}CO$	1983,0	-13,9	2041,4	-0,5
SCO...ICI				
ν_{CO}	2031,1	-18,5	2088,7	-8,0
$\nu^{13}CO$	1978,5	-18,5	2033,8	-8,1

^a Excepto el átomo de I para el que se utilizó la base LANL2DZ.

Tabla 9.16 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular OCS...IBr obtenido a partir de la mezcla en fase gaseosa de estas moléculas aisladas en matriz de argón. Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ ^a	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
OCS...IBr				
$\nu^{13}\text{CO}$	2003,7 (1,0)	+6,7	2052,2	+10,3
2 ν_{CS}	1684,6 (0,1)	-25,9		
ν_{CS}	845,9 (2,5)	-12,8	851,6 (2,4)	-16,6

^a Excepto el átomo de I para el que se utilizó la base LANL2DZ.

9.5 Conclusiones

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la existencia de complejos moleculares 1:1 formados entre el OCS y Cl₂, ClF, Br₂, BrCl, ICl y IBr. Estos aductos se aislaron a partir de mezclas gaseosas conteniendo estas especies y además, cuando fue posible, a partir de la fotólisis de los correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos, XC(O)SY. Como se mencionó en la introducción de este capítulo, los fragmentos producidos por la fotólisis se encuentran confinados en un mismo sitio de matriz y entonces la probabilidad de interacción es mayor que en fase gaseosa.

Los complejos moleculares formados entre el OCS y ClF fueron estudiados a partir de la fotólisis en condiciones de matriz del FC(O)SCI y además a partir de la deposición de la mezcla gaseosa de OCS y ClF diluida en argón. Los resultados obtenidos por ambos métodos se encuentran en perfecto acuerdo (Tablas 9.11 y 9.12). Por otro lado, los complejos moleculares formados entre el OCS y el Br₂ solo pudieron estudiarse a través de mezcla directa en fase gaseosa, ya que como se mencionó en la introducción el compuesto BrC(O)SBr solo fue obtenido a

partir de la reacción fotoquímica entre el OCS y el Br₂ en condiciones de matriz.¹ Las absorciones presentes en los espectros de la mezcla pudieron ser interpretadas en términos de complejos moleculares 1:1 formados entre el OCS y el Br₂. Al estudiar las mezclas gaseosas de OCS y Cl₂ se obtuvieron resultados distintos. Si bien algunas de las absorciones presentes en los espectros fueron asignadas a complejos moleculares 1:1, en acuerdo con los resultados obtenidos de la fotólisis del ClC(O)SCl, otras solo pudieron ser explicadas en términos de complejos moleculares de mayor estequiometría. El hecho de que en las mezclas gaseosas de OCS y Cl₂ se formen complejos moleculares de estequiometría mayor a la 1:1 se ve reflejado en los diferentes caminos que presenta la reacción fotoquímica en condiciones de matriz. Así, mientras que para la reacción fotoquímica entre el OCS y el Br₂ se observa un único producto, el BrC(O)SBr, independientemente de la proporción de OCS y Br₂ presente en la mezcla inicial, para la reacción entre OCS y Cl₂ se observaron varios productos.² La proporción relativa de cada uno de estos productos depende de la proporción inicial de OCS y Cl₂ presentes en la mezcla. La formación de *syn*-ClC(O)SSCl y el complejo molecular OCl₂⋯Cl₂ necesariamente involucran reacciones trimoleculares. De estos hechos experimentales se puede concluir que los complejos moleculares desempeñan un rol fundamental en las reacciones fotoquímicas, ya que estas posiblemente evolucionen a partir de los aductos aislados en los sitios de matriz.

Los complejos moleculares formados entre el OCS y BrCl se estudiaron a partir de la fotólisis del ClC(O)SBr aislado en matriz de argón. Fue posible caracterizar cuatro complejos moleculares distintos: OCS⋯ClBr, OCS⋯BrCl, SCO⋯ClBr y SCO⋯BrCl. También se realizaron medidas por mezcla directa en fase gaseosa. El BrCl coexiste en equilibrio con Cl₂ y Br₂, por lo que en las mezclas se hallan presentes las tres especies además del OCS. Este hecho dificulta el estudio de los complejos del OCS y el BrCl a través de este método. En los espectros FTIR correspondientes a la mezcla solo fue posible observar al complejo molecular OCS⋯Br₂ y una absorción que podría atribuirse tanto al complejo molecular *a*-SCO⋯Cl₂ como al SCO⋯ClBr.

Los complejos moleculares formados entre el OCS y ICl y IBr fueron estudiados a partir únicamente de las mezclas gaseosas diluidas en argón. En el caso del ICl se observaron los complejos moleculares OCS...ICl, SCO...ClI y SCO...ICI. Mientras que para el IBr solo se observó al complejo molecular OCS...IBr, el más estable según los cálculos computacionales.

Además, todos los sistemas fueron estudiados por cálculos computacionales. Los corrimientos calculados teóricamente permitieron la realización de las asignaciones en los espectros experimentales. Teniendo en cuenta las energías de interacción calculadas se observa una preferencia hacia la coordinación a través del átomo de S de la molécula de OCS. Además en el caso de los interhalógenos XY la coordinación a través del átomo menos electronegativo se ve favorecida, al igual que lo observado en los complejos moleculares del CS₂.

Referencias

- ¹ Romano, R. M.; Della Védova, C. O. y Downs, A. J. *Chem. Comm.* **2001**, 2638.
- ² Tobón, Y. A.; Nieto, L. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. y Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 2674.
- ³ Della Védova, C. O. y Haas, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 145.
- ⁴ Della Védova, C. O. *Spectrochim. Acta* **1990**, *46A*, 1073.
- ⁵ Walt, W. R. y Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- ⁶ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁷ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ⁸ Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S. y Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 514.
- ⁹ Hawkins, M. y Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1527-1533, 3042.
- ¹⁰ Hawkins, M.; Almond, M. J. y Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3326.
- ¹¹ Wight, C. A.; Ault, B. S. y Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 230.

CAPÍTULO 10

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL CS₂ Y HCl, HBr, H₂S

10.1 Introducción

En el capítulo 6 se presentaron los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares 1:1 formados entre el sulfuro de carbono y diferentes halógenos e interhalógenos. Continuando con esta temática, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares formados entre el CS₂ y HCl, HBr y H₂S.

En el estudio de los complejos moleculares del CS₂ con los interhalógenos XY (XY= BrCl, ICl y IBr) fue posible caracterizar dos tipos de estructuras diferentes, según la molécula del interhalógeno interaccione a través del átomo X o Y (S=C=S···XY y S=C=S···YX). En cambio, en los complejos moleculares formados entre CS₂ y las moléculas HCl, HBr y H₂S no se observó este comportamiento. Este hecho experimental está de acuerdo con los resultados del estudio teórico realizado que prevé únicamente una forma isomérica para cada una de estas especies.

Los complejos moleculares formados entre el sulfuro de carbono y los haluros de hidrógeno S=C=S···HX (X = Cl, Br) son del tipo puente hidrógeno y presentan una estructura plana con un ángulo intermolecular cercano a los 90°. Ambos complejos poseen un importante carácter "donor-aceptor" debido fundamentalmente a la interacción entre un orbital no ligante del átomo de S (donor) y el orbital σ^* de la molécula de haluro de hidrógeno (aceptor).

Contrariamente, para el complejo molecular formado entre el CS₂ y la molécula de sulfuro de hidrógeno el carácter "donor-aceptor" resulta mucho menos importante. La molécula de H₂S no forma con el sulfuro de carbono un complejo molecular del tipo puente hidrógeno. Este mismo

comportamiento se reporta en la bibliografía para el complejo molecular análogo formado entre el sulfuro de carbono y la molécula de agua.^{1,2}

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

10.2 Metodología

Los reactivos gaseosos HCl, HBr y H₂S fueron sintetizados en condiciones de vacío y purificados mediante destilaciones sucesivas trampa a trampa. El HCl_(g) se obtuvo a partir de la reacción del NaCl_(s) con una solución de H₂SO₄ concentrada. De manera análoga se obtuvo el HBr_(g) a partir del KBr_(s) y una solución de H₂SO₄. La purificación del HBr_(g) obtenido de esta manera es indispensable ya que además del HBr_(g) se obtienen Br_{2(g)} y SO_{2(g)}, debido a la reacción de oxido-reducción del ácido sulfúrico con el ión bromuro. El H₂S_(g) fue obtenido a partir de la hidrólisis ácida de la tioacetamida.

El CS₂ (Aldrich) fue utilizado sin previa purificación. El gas argón (AGA) fue purificado haciéndolo pasar a través de una trampa a -80 °C con el objetivo de retener posibles impurezas, especialmente H₂O.

Las mezclas en fase gaseosa (CS₂, HX o H₂S y argón) en diferentes proporciones se realizaron utilizando métodos manométricos estándares en la línea de vacío. Luego, cada mezcla gaseosa fue depositada sobre la ventana fría de CsI del equipo de matrices utilizando el método de deposición por pulsos. Después de realizado el depósito se tomó un espectro FTIR y posteriormente, se lo expuso a radiación UV-Vis, tomando espectros a diferentes tiempos de irradiación. El equipo de matrices, el espectrofotómetro FTIR y la lámpara UV-Vis disponibles en el CEQUINOR fueron descritas en el capítulo 5 (secciones 5.3, 5.4 y 5.6). También se tomaron espectros de las especies por separado aisladas en matriz de argón con fines comparativos.

Los sistemas fueron estudiados utilizando el funcional de la densidad B3LYP y el conjunto base aug-cc-pVDZ. Los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso del programa *Gaussian03* bajo Windows.

En el caso de los complejos moleculares S=C=S...HX (X = Cl, Br) se realizaron barridos de energía potencial en función de la distancia

intermolecular, variando la distancia desde un valor inicial de 2,0 Å hasta 4,0 Å, en intervalos de 0,1 Å, con un ángulo intermolecular fijo de 90° como era previsible para este tipo de complejos. Luego, utilizando el mínimo de distancia intermolecular obtenido del barrido como valor inicial se optimizó la geometría para cada complejo molecular. También se investigaron posibles complejos moleculares de la forma S=C=S...XH (X = Cl, Br). Sin embargo las hipersuperficies de energía potencial no presentaron mínimos, al menos con el modelo utilizado.

Para el estudio del complejo molecular formado entre CS₂ y H₂S se consideró en primer lugar una geometría similar a la obtenida para los complejos moleculares del CS₂ con HX (X = Cl, Br), donde la interacción es del tipo puente hidrógeno. Sin embargo la hipersuperficie no presenta mínimo para estas estructuras. Luego, considerando que la molécula de H₂S es análoga a la de H₂O, se partió de una geometría similar a la reportada para el complejo molecular formado entre CS₂ y H₂O.^{1,2} Para este complejo se reporta una estructura plana de simetría C_{2v}, donde la molécula de agua interacciona a través del átomo de oxígeno con uno de los átomos de S del CS₂. Partiendo de una geometría inicial similar el cálculo convergió al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial. En todos los casos, se calcularon los espectros vibracionales, lo que garantizó que las geometrías optimizadas fuesen realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial.

Se realizaron cálculos NBO para analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares en términos del modelo "donor-aceptor". Se calculó la energía de estabilización orbital y la carga transferida del orbital donador al aceptor para cada uno de los complejos presentados en este capítulo.

10.3 Cálculos Teóricos

10.3.1 Geometrías de Equilibrio

En la Tabla 10.1 se presentan los principales parámetros geométricos para los complejos moleculares 1:1 formados entre el CS₂ y HCl, HBr, H₂S, obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Los parámetros geométricos presentados se definen en la Figura 10.1 (a) y 10.1 (b).

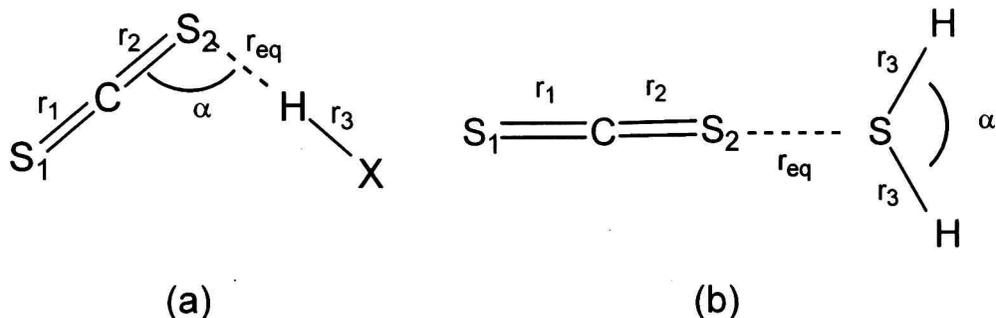


Figura 10.1 Representación esquemática de los complejos moleculares 1:1 formados entre (a) CS_2 y HX ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) y (b) CS_2 y H_2S y definición de los parámetros geométricos.

Además, en la Tabla 10.1 se presentan los valores correspondientes a las distancias de penetración de van der Waals (d_p). Los valores de d_p muestran claramente que los complejos moleculares $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) presentan un importante carácter "donor-aceptor", a diferencia del complejo $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{SH}_2$. En la Figura 10.2 se muestran los modelos moleculares de los complejos obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

10.3.2 Espectros Vibracionales

En las Tablas 10.2 y 10.3 se presentan los números de ondas calculados junto con las intensidades relativas para los complejos moleculares 1:1 formados entre el CS_2 y HCl , HBr o H_2S utilizando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. Además, en las tablas se muestran los cambios esperados en las absorciones originados por la complejación.

Los complejos moleculares $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) presentan nueve modos normales de vibración. Cuatro asociados a la molécula de

CS₂, otro corresponde al estiramiento HX y los cuatro restantes son modos vibracionales propios del complejo molecular. Como puede observarse en la Tabla 10.2, el modo asignado como δ_{SHX} (X = Cl, Br) se predice dentro del rango de medida experimental (4000-180 cm⁻¹).

El complejo molecular S=C=S...SH₂ presenta doce modos normales de vibración. Siete de ellos son modos intramoleculares (cuatro correspondientes al CS₂ y tres al H₂S) y los cinco restantes son modos intermoleculares de vibración. Estos últimos se encuentran a números de ondas muy bajos (<100 cm⁻¹) por lo que no fue posible observarlos experimentalmente.

Tabla 10.1 Parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares SCS...HX (X = Cl, Br) y SCS...SH₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Parámetro Geométrico	S=C=S...HCl	S=C=S...HBr	S=C=S...SH ₂
r_1	1,566	1,567	1,571
Δr_1^a	-0,004	-0,003	+0,001
r_2	1,575	1,574	1,570
Δr_2^b	+0,005	+0,004	+7×10 ⁻⁵
r_3	1,300	1,436	1,356
Δr_3^c	-0,005	-0,004	<1×10 ⁻⁵
α	96,0	97,0	92,5
r_{eq}	2,712	2,801	4,065
r_{vdW}^d	3,00	3,00	3,60
d_p^e	0,29	0,20	-0,46

^a $\Delta r_1 = r_1 \text{ complejo} - r_1 \text{ CS}_2 \text{ libre}$; ^b $\Delta r_2 = r_2 \text{ complejo} - r_2 \text{ CS}_2 \text{ libre}$; ^c $\Delta r_3 = r_3 \text{ complejo} - r_3 \text{ HX libre}$

^d Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 3.

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

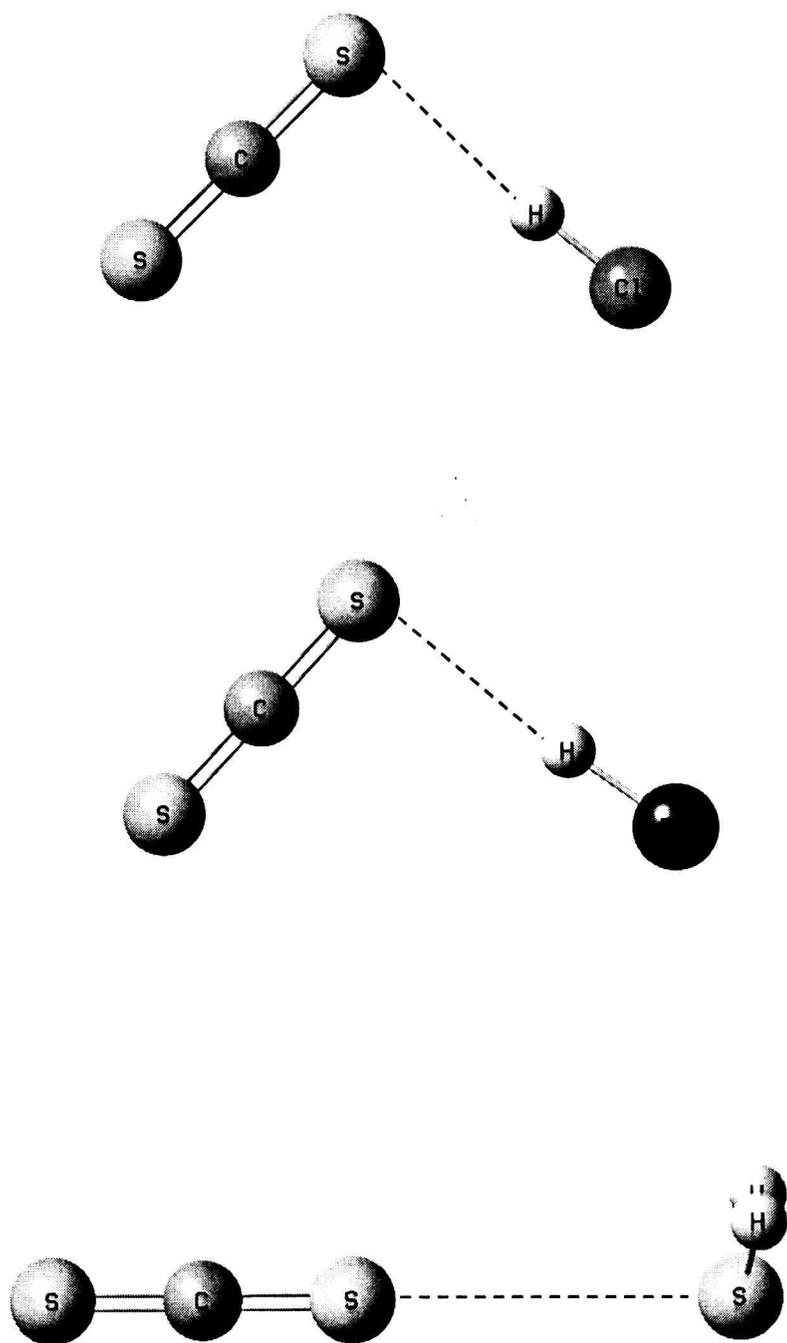


Figura 10.2 Complejos moleculares 1:1 formados entre CS₂ y HCl, HBr o H₂S obtenidos utilizando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Debido a la formación de los complejos moleculares 1:1 S=C=S...HX (X = Cl, Br) y S=C=S...SH₂ se produce una pérdida en la simetría del CS₂ que origina una activación del modo de estiramiento simétrico (ν_s), así también los movimientos de deformación en el plano y fuera del plano se hacen distinguibles, rompiéndose la degeneración existente en el CS₂ libre.

10.3.3 Energías de Interacción

En la Tabla 10.4 se presentan los valores obtenidos del cálculo de las energías de interacción para los complejos moleculares S=C=S...HX (X = Cl, Br) y S=C=S...SH₂ utilizando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. Los complejos estudiados presentan una energía de interacción negativa. Los valores correspondientes a la energía de interacción definida por Nagy et al. (ΔE)⁴ resultaron -0,51, -0,35 y -0,15 Kcal/mol para los complejos moleculares S=C=S...HCl, S=C=S...HBr y S=C=S...SH₂, respectivamente.

10.3.4 Análisis NBO

Como se mencionó en la introducción de este capítulo la interacción entre el CS₂ y HX (X = Cl, Br) puede explicarse a través del análisis NBO en términos del modelo "donor-aceptor". La mayor contribución a la estabilización orbital se produce a través de la interacción entre uno de los orbitales no ligantes del S (donor) y el orbital σ^* desocupado de la molécula de HX (aceptor). Esta interacción es la responsable del ángulo intermolecular cercano a 90°. En la Tabla 10.4 se muestran los valores correspondientes a la carga transferida (q) y a la energía de estabilización orbital ($\Delta E_{nS \rightarrow \sigma^*HX}$)⁽²⁾. En la Figura 10.3 se presenta un esquema de la interacción orbital para ambos complejos moleculares.

En el complejo molecular S=C=S...SH₂ el carácter "donor-aceptor" es mucho menos importante. La energía de estabilización orbital es de un orden de magnitud menor que en los complejos S=C=S...HX (X = Cl, Br).

Además, a diferencia de lo que sucede en estos complejos, la molécula de CS₂ actúa como aceptor de electrones.

Tabla 10.2 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares SCS...HX (X = Cl, Br) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Modo ^a	S=C=S...HCl		S=C=S...HBr	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
ν_{HX}	2835,8 (43,4)	-76,5	2521,2 (24,6)	-77,5
$\nu_{\text{as SCS}}$	1542,9 (100,0)	-4,4	1544,8 (100,0)	-2,5
$\nu_{\text{s SCS}}$	668,6 (<0,1)	-1,6	669,6 (<0,1)	-0,6
δ_{SCS}	392,1 (0,5)	+4,2	390,6 (0,5)	+2,7
$\delta_{\text{oop SCS}}$	386,0 (0,5)	-1,9	386,3 (0,4)	-1,6
δ_{SHX}	227,2 (1,8)	-	200,6 (0,7)	-
$\delta_{\text{oop SHX}}$	209,1 (2,5)	-	155,1 (1,0)	-
ν_{HS}	55,1 (0,2)	-	37,4 (0,2)	-
δ_{CSH}	15,9 (<0,1)	-	13,0 (<0,1)	-

^a X = Cl, Br.

Tabla 10.3 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para el complejo molecular SCS...SH₂ obtenidos mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

S=C=S...SH₂		
Modo	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
ν_{as} H ₂ S	2686,6 (<0,1)	-0,7
ν_s H ₂ S	2667,3 (<0,1)	-2,0
ν_{as} SCS	1542,8 (100,0)	-4,5
δ H ₂ S	1180,3 (<0,1)	-0,1
ν_s SCS	668,2 (<0,1)	-2,0
δ SCS	390,8 (0,4)	+2,9
δ_{oop} SCS	390,6 (0,4)	+2,7
	94,6 (0,9)	-
	77,9 (3,1)	-
	27,7 (<0,1)	-
	17,2 (<0,1)	-
	15,9 (0,1)	-

10.4 Resultados Experimentales

10.4.1 Complejo Molecular SCS...HCl

Se prepararon mezclas gaseosas de CS₂ y HCl diluidas en argón (CS₂:HCl:Ar) en diferentes proporciones: 0,2:2:200, 0,5:2:200 y 1:2:200. Cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos, realizándose un total de 20 depósitos. Se tomaron espectros IR luego del primer depósito y a los 20 depósitos. En la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ aparece una nueva señal a 1525,7 cm⁻¹. Esta absorción presenta un corrimiento de 2,4 cm⁻¹ hacia menores números de onda respecto de la molécula de

CS₂ libre (1528,1 cm⁻¹)^{5,6} y se atribuye al complejo molecular SCS...HCl. El mismo corrimiento fue observado para la banda debida al ¹³CS₂ complejado a 1476,0 cm⁻¹. En la Figura 10.4 puede observarse como al aumentar la relación HCl:CS₂ en la mezcla gaseosa, la intensidad relativa de esta banda aumenta, ya que el equilibrio se desplaza hacia la complejación. La banda presente a 1524,5 cm⁻¹ que se observa en esta figura corresponde al estiramiento antisimétrico del isotópomo ³⁴SC³²S libre.

Tabla 10.4 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el CS₂ y HCl, HBr o H₂S obtenidas mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. Todos los valores de energías se expresan en Kcal/mol.

	S=C=S...HCl	S=C=S...HBr	S=C=S...SH ₂
$\Delta E^{s/corr}$	-0,73	-0,55	-0,26
ΔE^{CP}	-0,57	-0,39	-0,16
ΔE	-0,51	-0,35	-0,15
BSSE	-0,22	-0,20	-0,11
GEOM	+0,06	+0,04	+0,01
q (e)	0,016	0,015	0,002
$\Delta E^{(2)}$	-3,34	-2,86	-0,38
	$n S \rightarrow \sigma^* HCl$	$n S \rightarrow \sigma^* HBr$	$n S \rightarrow \sigma^* CS$

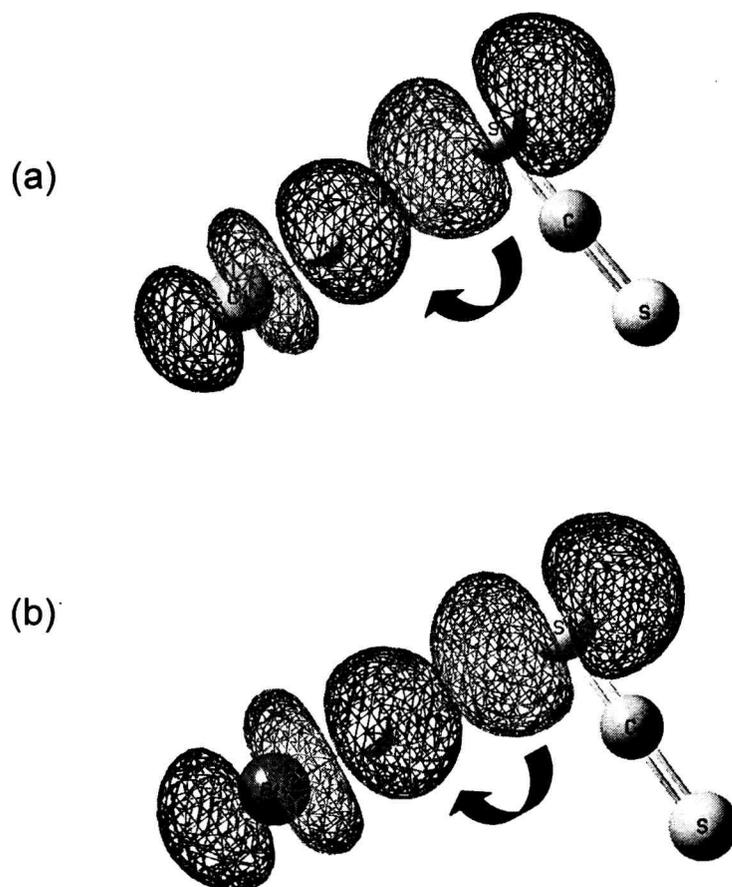


Figura 10.3 Representación esquemática de la interacción orbital para los complejos moleculares (a) S=C=S...HCl y (b) S=C=S...HBr.

También fue posible observar la banda correspondiente al estiramiento simétrico de la molécula de CS₂ en el complejo molecular SCS...HCl a 662,0 cm⁻¹ (Figura 10.5). La activación de este modo vibracional originalmente inactivo para la molécula de CS₂ es una evidencia clara de la ruptura de la simetría en la molécula ocasionada por la complejación.

En el capítulo 2 se comentó que la molécula de HCl presenta estructura rotacional aún cuando está aislada en matrices de gases inertes. Además, esta molécula se asocia muy fácilmente originando especies (HCl)_n, aunque la concentración no sea muy elevada. En la Figura 10.6 puede observarse la región correspondiente al estiramiento HCl y en la Tabla 10.5 se presentan los números de ondas junto con las

asignaciones correspondientes y la comparación con datos bibliográficos. La absorción presente a $2805,8\text{ cm}^{-1}$ fue asignada al estiramiento HCl en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{HCl}$.

En la Figura 10.7 se muestra la absorción presente alrededor de los 230 cm^{-1} , que fue asignada a un modo de vibración intermolecular (δ_{SHCl}) del complejo $\text{SCS}\cdots\text{HCl}$. En general, resulta difícil observar estos modos, no solo por su baja intensidad sino también porque se presentan a números de ondas bajos, fuera del rango de medida. En la Tabla 10.6 se resumen las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{HCl}$ aislado en matriz de argón junto con los resultados obtenidos de los cálculos computacionales.

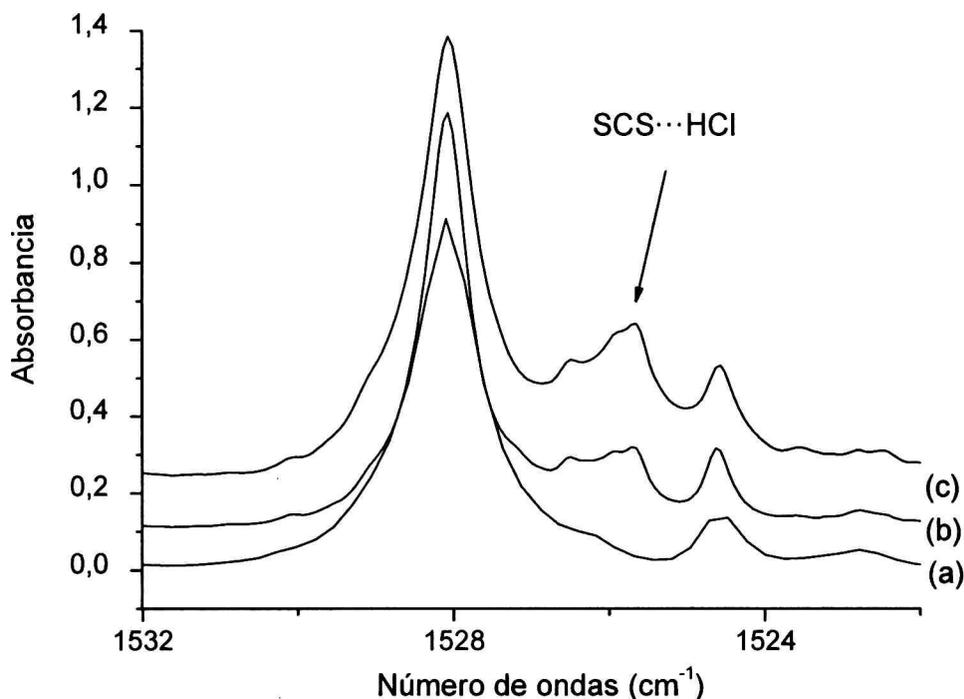


Figura 10.4 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono ($\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) $\text{CS}_2:\text{Ar}$ 1:200; (b) $\text{CS}_2:\text{HCl}:\text{Ar}$ 1:2:200 y (c) $\text{CS}_2:\text{HCl}:\text{Ar}$ 0,5:2:200.

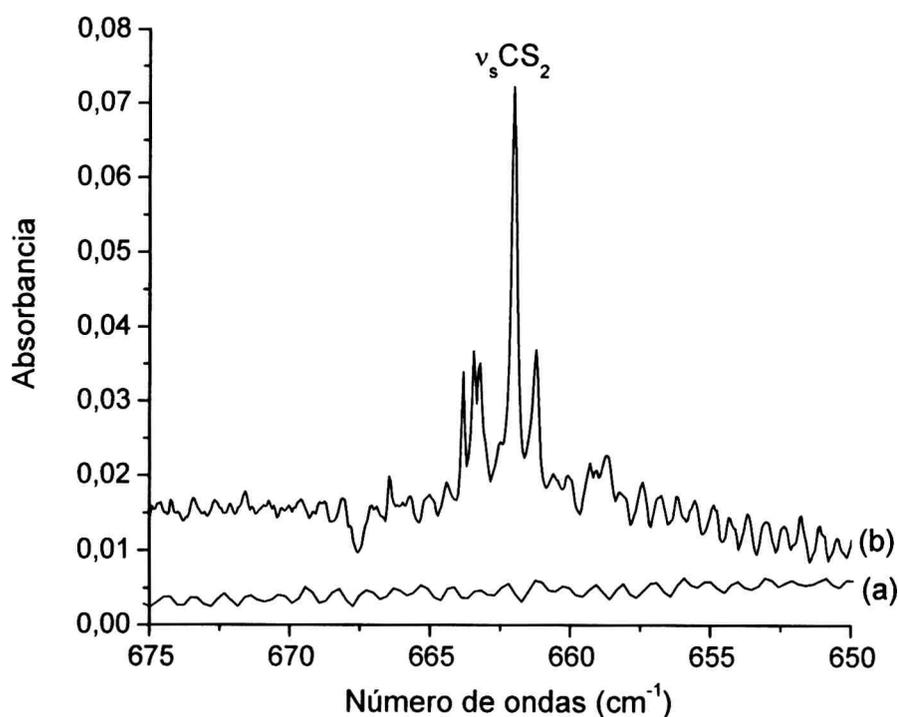


Figura 10.5 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono ($\nu_s\text{CS}_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) CS₂:Ar 1:200 y (b) CS₂:HCl:Ar 1:2:200.

La matriz fue expuesta a irradiación UV-Vis, primero por unos pocos segundos y luego hasta 15 minutos, pero no se observó ningún cambio.

10.4.2 Complejo Molecular SCS...HBr

Se preparó una mezcla gaseosa de CS₂ y HBr diluida en argón (CS₂:HBr:Ar) en proporción 1:2:200. La mezcla fue depositada sobre la ventana de Csl enfriada a ~10 K. Se tomaron espectros FTIR luego del primer depósito y a los 20 depósitos. En el capítulo 6 se comentó el hecho de que la absorción correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS₂ (1528,1 cm⁻¹) es muy intensa y por eso es necesario tomar un espectro luego la primera deposición porque luego la banda satura. En los espectros correspondientes a la mezcla se observaron nuevas

absorciones. En la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS_2 aparece una absorción a $1525,8 \text{ cm}^{-1}$, que se asignó al complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{HBr}$ (Figura 10.8).

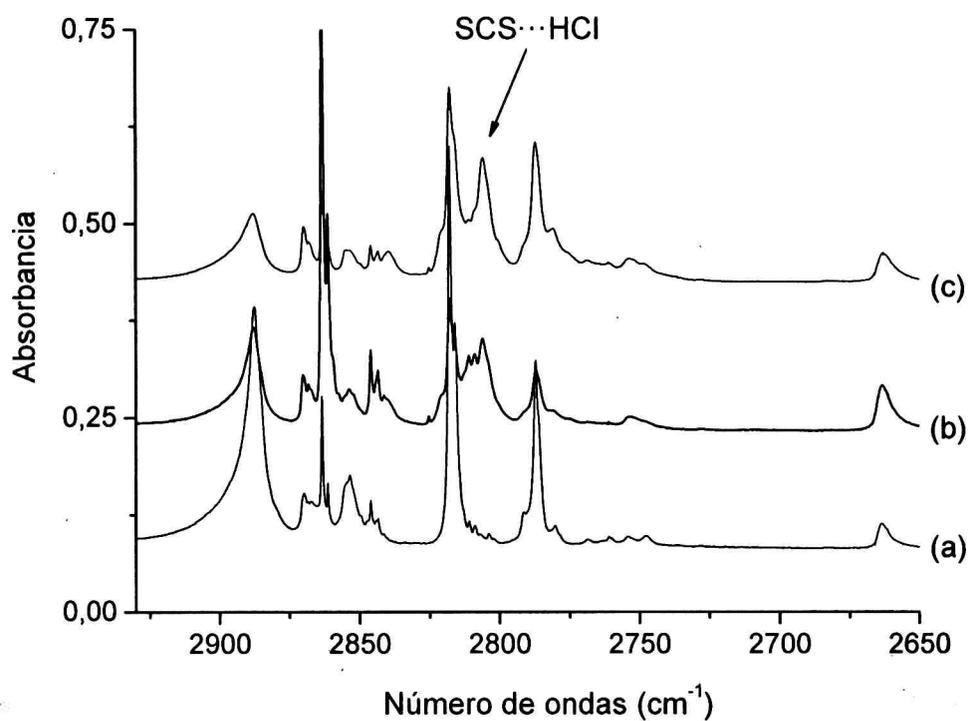


Figura 10.6 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento HCl (ν_{HCl}) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) HCl:Ar 2:200; (b) CS_2 :HCl:Ar 1:2:200 y (c) CS_2 :HCl:Ar 0,5:2:200.

Tabla 10.5 Números de ondas experimentales obtenidos en la región correspondiente al estiramiento HCl.

Experimental (matriz de Ar)	Asignación		Reportado
ν (cm ⁻¹)	Especie	Modo Vibracional	ν (cm ⁻¹)
2887,6	HCl	$\nu(\text{HCl})$ R(0)	2888,0, ^a 2888,1, ^b 2888,2, ^c 2888,7 ^d 2887,5 ^g
2869,9	HCl	$\nu(\text{HCl})$ Q	2870,5, ^a 2871 ^f
2867,7	H ³⁷ Cl	$\nu(\text{HCl})$ Q	-
2863,4	N ₂ ...HCl	$\nu(\text{HCl})$	2865 ^e , 2863 ^f
2861,4	N ₂ ...H ³⁷ Cl	$\nu(\text{HCl})$	-
2853,5	HCl	$\nu(\text{HCl})$ P(1)	2853,5, ^a 2853,6, ^{b, g} 2853,7, ^c 2854 ^d
2817,8	(HCl) ₂	$\nu(\text{HCl})$	2817,8, ^a 2818, ^{d, f, g} 2818,1 ^c , 2819 ^e
2815,9	H ³⁵ Cl...H ³⁷ Cl	$\nu(\text{HCl})$	2816,1 ^c
2805,8	S=C=S...HCl	$\nu(\text{HCl})$	este trabajo
2787,1	(HCl) ₂	$\nu(\text{HCl})$	2787,4 ^c
	(HCl) ₃	$\nu(\text{HCl})$	2787,0, ^a 2786,8 ^g
2663,3	H ₂ O...HCl	$\nu(\text{HCl})$	2665 ^d , 2664 ^f

^a Referencia 7; ^b Referencia 8; ^c Referencia 9; ^d Referencia 10; ^e Referencia 11; ^f Referencia 12; ^g Referencias 13 y 14.

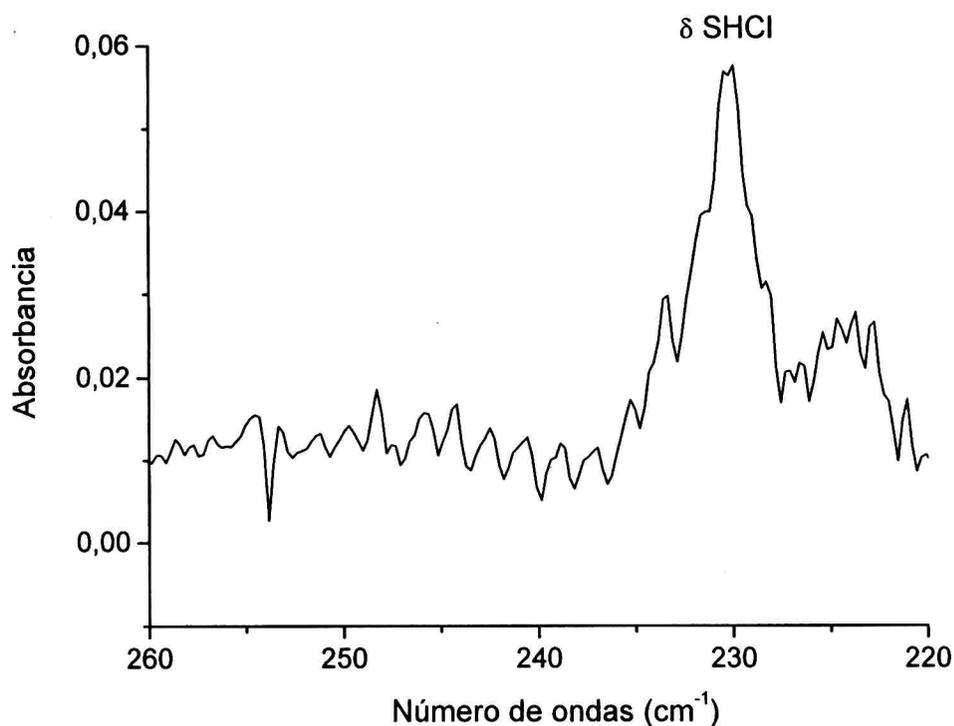


Figura 10.7 Espectro IR en la región correspondiente a la deformación δ_{SHCl} ($\text{SCS}\cdots\text{HCl}$) de la matriz formada por deposición de una mezcla gaseosa $\text{CS}_2:\text{HCl}:\text{Ar}$ 0,2:2:200.

Tabla 10.6 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
$\nu(\text{HCl})$	2805,8	-64,1	2835,8	-76,5
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1525,7	-2,4	1542,9	-4,4
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1476,0	-2,3	1491,9	-4,2
$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	662,0	+4,3	668,6	-1,6
$\delta \text{ SHCl}$	230	-	227,2	-

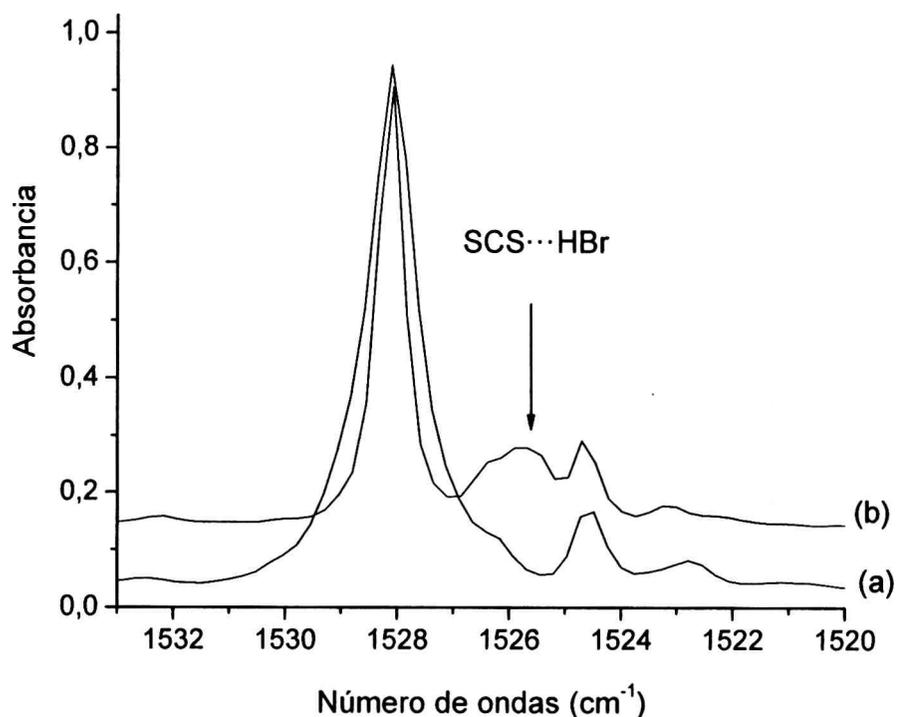


Figura 10.8 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono ($\nu_{as}CS_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) CS₂:Ar 1:200 y (b) CS₂:HBr:Ar 1:2:200.

Además, también fue posible observar la activación del estiramiento simétrico de la molécula de CS₂ alrededor de 655 cm⁻¹ (Figura 10.9).

El bromuro de hidrógeno, al igual que la molécula de cloruro de hidrógeno, presenta estructura rotacional en matriz de argón. También, es una molécula que se asocia fácilmente originando especies (HBr)_n. En la Figura 10.10 se muestra la región del espectro correspondiente al estiramiento HBr. La absorción presente a 2494,2 cm⁻¹ fue asignada al complejo molecular SCS...HBr. En la Tabla 10.7 se resumen las principales absorciones presentes en esta región, junto con sus asignaciones y la comparación con datos reportados en la bibliografía. En la Tabla 10.8 se muestran las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular SCS...HBr aislado en

matriz de argón junto con los resultados provenientes de los cálculos computacionales.

Al igual que en el estudio de la mezcla CS_2/HCl , la matriz de argón conteniendo CS_2/HBr fue expuesta a irradiación UV-Vis, primero por unos pocos segundos y hasta 15 minutos. Sin embargo, no se produjo ningún cambio en los espectros tomados luego de la irradiación.

10.4.3 Complejo Molecular $\text{SCS}\cdots\text{SH}_2$

Se prepararon mezclas gaseosas de CS_2 y H_2S diluidas en argón ($\text{CS}_2:\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$) en diferentes proporciones: 0,5:1:200 y 1:1:200. Cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos, realizándose un total de 20 pulsos. Se tomaron espectros IR luego del primer depósito y a los 20 depósitos.

El sulfuro de hidrógeno es una molécula que se asocia fácilmente formando dímeros, trímeros, etc., dependiendo de la concentración.¹⁵ El espectro IR en fase gaseosa^{16,17,18,19} y en diferentes gases de matriz^{15,20,21} ha sido ampliamente estudiado. El modo correspondiente al estiramiento antisimétrico (el más intenso en la mayoría de las especies triatómicas) posee una intensidad muy baja; además la separación entre este modo y el modo simétrico es de tan solo 13 cm^{-1} , en fase gaseosa.

Además de las absorciones correspondientes al CS_2 libre y a las diferentes especies del H_2S , se observaron nuevas absorciones que fueron asignadas al complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{SH}_2$ por comparación con los datos provenientes de los cálculos computacionales (Tabla 10.9).

En la Figura 10.11 se muestra la zona del espectro correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS_2 . La banda presente a $1526,5\text{ cm}^{-1}$ fue asignada al $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ en el complejo molecular $\text{SCS}\cdots\text{SH}_2$. Esta absorción presenta un corrimiento de $1,6\text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de onda respecto al sulfuro de carbono libre. Además, fue posible observar la activación del estiramiento simétrico del CS_2 a $654,4\text{ cm}^{-1}$ debida a la formación del complejo molecular (Figura 10.12). En la Tabla 10.10 se presentan las absorciones observadas experimentalmente para las distintas especies del H_2S , junto con las asignaciones y la comparación con los datos bibliográficos.

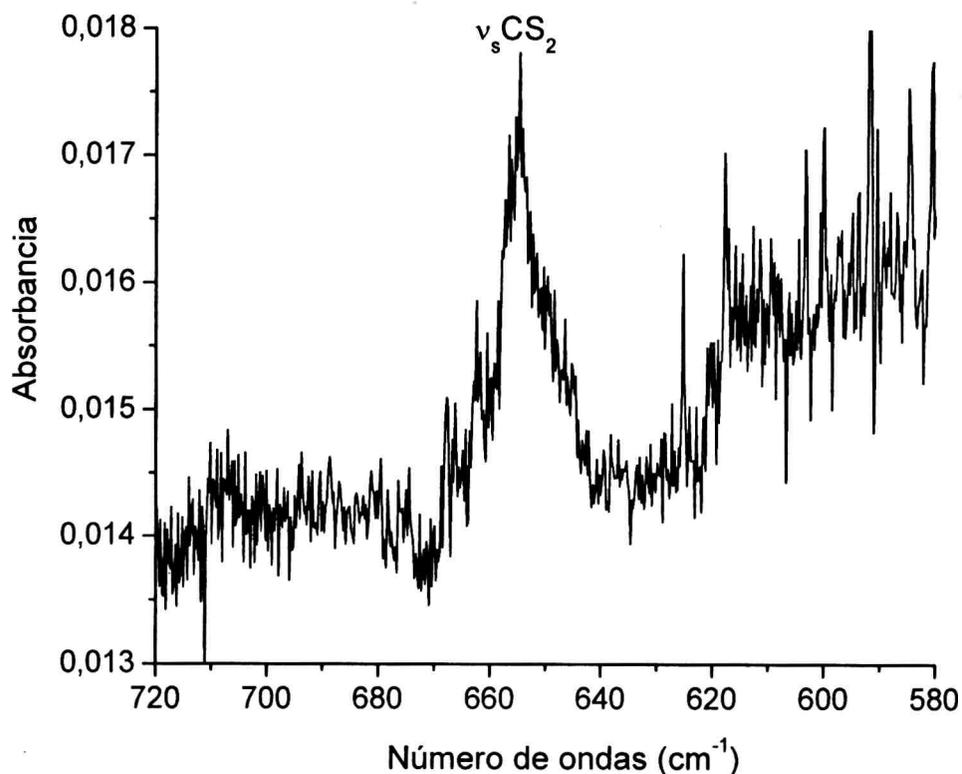


Figura 10.9 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono ($\nu_s \text{CS}_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa CS₂:HBr:Ar 1:2:200.

Las absorciones presentes a 2623,1, 2576,7 y 1177,6 cm⁻¹ fueron asignadas a los modos de estiramiento antisimétrico, simétrico y deformación de la molécula de sulfuro de hidrógeno en el complejo molecular SCS...SH₂. En la Figura 10.13 se muestra la zona del espectro correspondiente al estiramiento simétrico del H₂S.

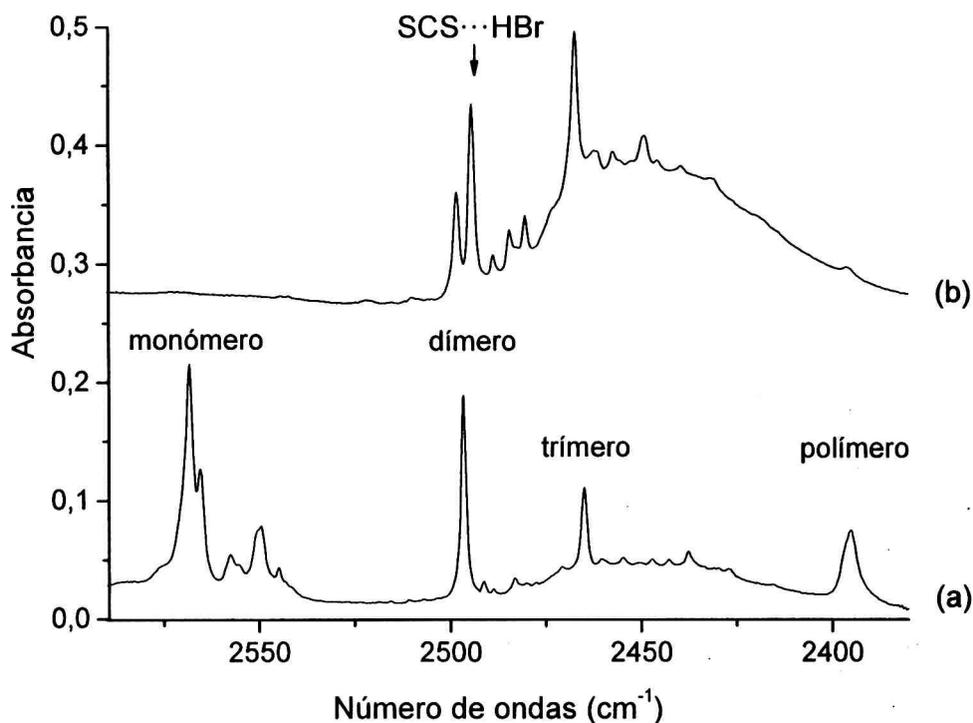


Figura 10.10 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento HBr (ν_{HBr}) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) HBr:Ar 2:200 y (b) CS₂:HBr:Ar 1:2:200.

Al igual que en los casos anteriores, la matriz de argón conteniendo CS₂/H₂S fue expuesta a irradiación UV-Vis, primero por unos pocos segundos y hasta 15 minutos. Sin embargo, no se produjo ningún cambio en los espectros tomados luego de la irradiación.

Tabla 10.7 Principales números de ondas experimentales obtenidos en la región correspondiente al estiramiento HBr.

Experimental (matriz de Ar)	Asignación		Reportado
	Especie	Modo Vibracional	ν (cm ⁻¹)
2568,3	HBr	$\nu(\text{HBr})$ R(0)	2568,1, ^a 2569,1 ^c
2565,4			2565,5 ^a
2557,5	HBr	$\nu(\text{HBr})$ Q	2556, ^{a,b} 2559 ^c
2549,5	HBr	$\nu(\text{HBr})$ P(1)	2549,1, ^a 2550,1 ^c
2496,5	(HBr) ₂	$\nu(\text{HBr})$	2496,4, ^a 2497,8 ^b
2494,2	S=C=S...HBr	$\nu(\text{HBr})$	este trabajo
2464,9	(HBr) ₃	$\nu(\text{HBr})$	2465, ^a 2466,4 ^b
2395,2	(HBr) _n	$\nu(\text{HBr})$	2396,0 ^b

^a Referencia 7; ^b Referencia 13; ^c Referencia 14.

Tabla 10.8 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular S=C=S...HBr.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
$\nu(\text{HBr})$	2494,2	-63,3	2521,2	-77,5
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	2172,8	-5,0	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1525,8	-2,3	1544,8	-2,5
$\nu_{\text{as}}(^{13}\text{CS}_2)$	1475,8	-2,5	1493,7	-2,4
$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	654,8	-2,9	669,6	-0,6

Tabla 10.9 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular $S=C=S\cdots SH_2$.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$\nu_{as}(H_2S)$	2623,1	-6,0	2686,6	-0,7
$\nu_s(H_2S)$	2576,7	-4,8	2667,3	-2,0
$\nu_{as}(CS_2) + \nu_s(CS_2)$	2172,2	-5,6	-	-
$\nu_{as}(CS_2)$	1526,5	-1,6	1542,8	-4,5
$\nu_{as}(^{13}CS_2)$	1476,8	-1,5	1491,8	-4,3
$\delta(H_2S)$	1177,6	-1,9	1180,3	-0,1
$\nu_s(CS_2)$	654,4	-3,3	668,2	-2,0

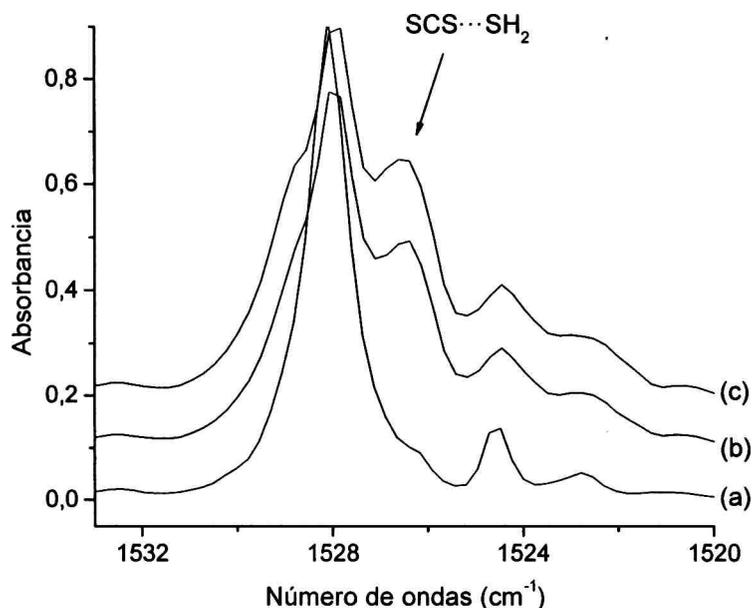


Figura 10.11 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono ($\nu_{as}CS_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) $CS_2:Ar$ 1:200 (b) $CS_2:H_2S:Ar$ 1:1:200 y (c) $CS_2:H_2S:Ar$ 0,5:1:200.

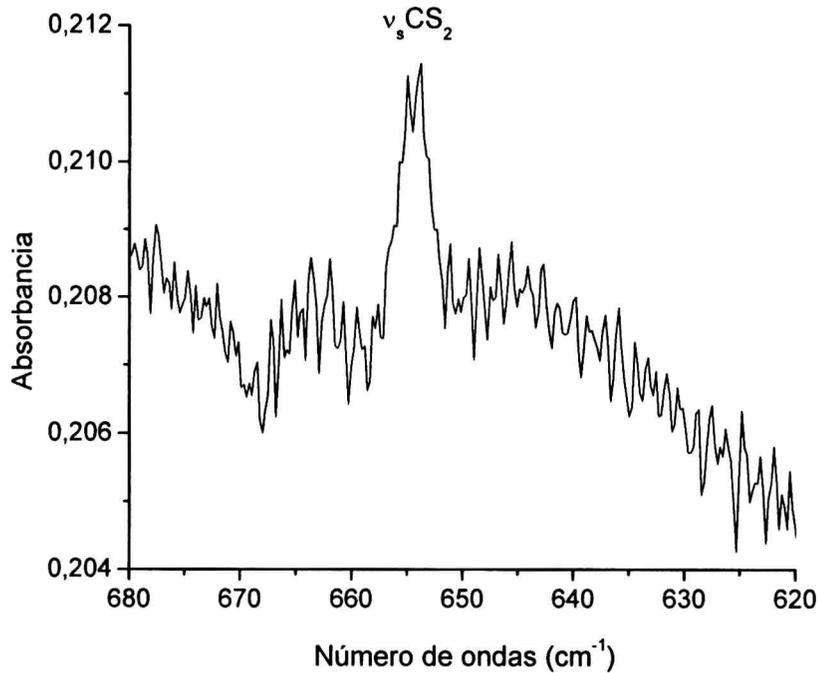


Figura 10.12 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono ($\nu_s \text{CS}_2$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa CS₂:H₂S:Ar 1:1:200.

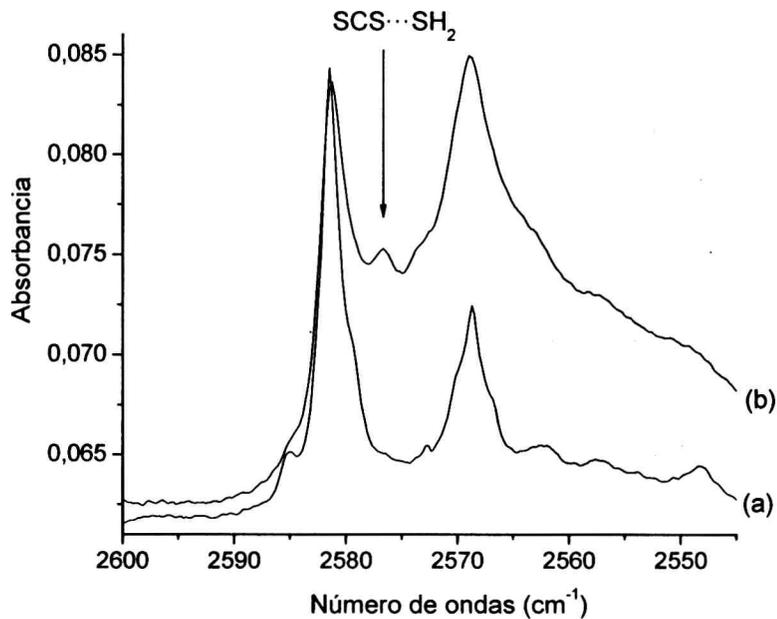


Figura 10.13 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de hidrógeno ($\nu_s \text{H}_2\text{S}$) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa (a) H₂S:Ar 1:200 y (b) CS₂:H₂S:Ar 0,5:1:200.

Tabla 10.10 Números de ondas observados experimentalmente correspondientes a las diferentes especies del H₂S aisladas en matriz de argón.

Experimental (matriz de Ar)	Asignación		Reportado
ν (cm ⁻¹)	Especie	Modo Vibracional	ν (cm ⁻¹)
2629,1	H ₂ S	ν_{as} (H ₂ S)	2629,1 ^a
2623,9	(H ₂ S) ₂	ν_{as} (H ₂ S)	2624,3 ^a
2623,1	S=C=S...H ₂ S	ν_{as} (H ₂ S)	este trabajo
2616,5	(H ₂ S) ₃	ν_{as} (H ₂ S)	2616,3 ^a
2585,0	(H ₂ S) ₂	ν_s (H ₂ S)	2585,5 ^a
2581,5	H ₂ S	ν_s (H ₂ S)	2582,5 ^a
2576,7	S=C=S...H ₂ S	ν_s (H ₂ S)	este trabajo
2568,7	(H ₂ S) ₂	ν_s (H ₂ S)	2569,5 ^a
2562,5	(H ₂ S) ₃	ν_s (H ₂ S)	2562,0 ^a
2557,6	(H ₂ S) _n	ν_s (H ₂ S)	2558,0 ^a
2548,3	(H ₂ S) _n	ν_s (H ₂ S)	2549,3 ^a
1179,5	H ₂ S	δ (H ₂ S)	1179,0 ^a
1177,6	S=C=S...H ₂ S	δ (H ₂ S)	este trabajo

^a Referencia 15.

10.5 Conclusiones

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la formación de complejos moleculares de van der Waals 1:1 entre CS₂ y HCl, HBr o H₂S. Los sistemas fueron estudiados teóricamente utilizando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. Los complejos moleculares formados entre el CS₂ y HX (X = Cl, Br) son del tipo puente hidrógeno y presentan un importante carácter "donor-aceptor", a diferencia del complejo molecular 1:1 formado con la molécula de sulfuro de hidrógeno.

Además de los corrimientos observados para las diferentes absorciones, también fue posible detectar para todos los complejos estudiados la activación del modo correspondiente al estiramiento simétrico del CS₂, hecho que confirma la existencia de estos complejos moleculares. Para el complejo molecular S=C=S...HCl fue posible observar además un modo vibracional intermolecular alrededor de los 230 cm⁻¹.

Referencias

- ¹ Garden, A. L.; Lane, J. R. y Kjaergaard, H. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144317.
- ² Ogata, T. y Lovas, F. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *162*, 505.
- ³ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁴ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ⁵ Bahou, M.; Lee, Y. C. y Lee, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 661.
- ⁶ Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D. y Jodl, H. J. *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151.
- ⁷ Maillard, D.; Schriver, A.; Perchard, J. P. y Girardet, C. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 505.
- ⁸ Mann, D. E.; Schoen, L. J.; Knobler, C. y White, D. *Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry.* **1962**, A209.
- ⁹ Verstegen, J. M. P. J.; Goldring, H. and Kimel S. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 3216.
- ¹⁰ Szczepaniak, K. y Person, W. B. *J. Mol. Struct.*, **1982**, *80*, 309.
- ¹¹ George, W. O.; Lewis, Rh.; Hussain, G. and Rees, G. *J. J. Mol. Struct.*, **1988**, *189*, 211.
- ¹² Barnes, A. J. *J. Mol. Struct.*, **1983**, *100*, 259.
- ¹³ Barnes, A. J.; Hallam, H.E. y Scrimshaw G. F. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3150.
- ¹⁴ Barnes, A. J.; Hallam, H.E. y Scrimshaw G. F. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3159.
- ¹⁵ Barnes, A. J. y Howells, J. D. R. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. II* **1972**, *68*, 729.
- ¹⁶ Allen, H. C. Jr. y Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 113.

- ¹⁷ Allen, H. C. Jr.; Plyler, E. K. y Blaine, L. R. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1957**, *59*, 211.
- ¹⁸ Miller, R. E. Leroi, G. E. y Eggers, D. F. Jr. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2292.
- ¹⁹ Snyder, L. E. y Edwards, T. H. *J. Mol. Spectr.* **1969**, *31*, 347.
- ²⁰ Pacansky, J. y Calder, V. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4519.
- ²¹ Tursi, A. J. y Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 518.

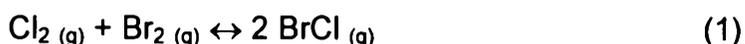
CAPÍTULO 11

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE LAS ESPECIES Cl₂, Br₂ Y BrCl

COMPLEJOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE EL HCl Y XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl)

11.1 Introducción

La mezcla gaseosa de Cl₂ y Br₂ reacciona originando BrCl, según:



La constante de equilibrio de la reacción (1) a temperatura ambiente es solo de ~10 ($K_p = 9,1$ a 22°C), por lo que las tres sustancias coexisten en equilibrio en concentraciones apreciables.^{1,2}

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Br₂, Cl₂ y BrCl. El espectro IR en fase gaseosa de la mezcla mostró indicios de interacción intermolecular, observándose la activación de las absorciones correspondientes a las moléculas de Cl₂ y Br₂. Además, se realizaron estudios empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Los sistemas fueron estudiados por métodos teóricos aplicando la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP).

Durante el desarrollo de las experiencias de matrices se presentó el inconveniente de que el Cl₂ utilizado contenía como impureza cloruro de hidrógeno. Este hecho y la observación de nuevas absorciones en la región correspondiente al estiramiento HCl originó el estudio de los complejos moleculares formados entre la molécula de HCl y XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl). En la bibliografía se encuentran reportados estudios de los complejos moleculares Cl₂⋯HCl y Br₂⋯HCl aislados en matriz.^{3,4} Sin

embargo, no se reportan estudios de complejos moleculares formados entre el HCl y la molécula de BrCl.

Los complejos moleculares $XY \cdots HCl$ ($XY = Cl_2, Br_2$ y $BrCl$) fueron estudiados por métodos teóricos (B3LYP). Estos complejos presentan una estructura plana con un ángulo intermolecular cercano a los 90° . El análisis NBO permite explicar el mecanismo de interacción entre las moléculas en términos del modelo "donor-aceptor". La mayor contribución a la energía de estabilización orbital proviene de la interacción entre un orbital no ligante de la molécula de XY ($XY = Cl_2, Br_2$ y $BrCl$) (donor) y el orbital σ^* de la molécula de halogenuro de hidrógeno (aceptor).

Además de los complejos moleculares tipo puente hidrógeno el HCl puede formar con XY ($XY = Cl_2, Br_2$ y $BrCl$) complejos moleculares del tipo $HCl \cdots XY$, denominados comúnmente en la literatura complejos moleculares anti-puente hidrógeno. Estas especies fueron estudiadas aplicando la aproximación B3LYP/6-311++G**. En este caso, la molécula de HCl actúa como donora de electrones, a través de uno de los pares libres del átomo de Cl.

Los cálculos de energías de interacción para ambos tipos de complejos moleculares (puente hidrógeno y anti-puente hidrógeno) calculados mediante la aproximación B3LYP/6-311++G** muestra en la mayoría de los casos una ligera preferencia hacia los complejos anti-puente hidrógeno. Sin embargo, las diferencias de energías calculadas para ambos tipos de complejos son muy pequeñas ($< 0,8$ Kcal/mol). Este mismo comportamiento se reporta para los aductos formados entre el HF y moléculas de Cl_2 y ClF .⁵

Las experiencias presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) perteneciente a la Universidad de La Plata y al CONICET.

Los resultados teóricos y experimentales presentados en este capítulo se dividen en dos partes. En la primera parte, se presentan los resultados del estudio de los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Br_2, Cl_2 y $BrCl$. Mientras, que en la segunda parte está dedicada al estudio de los complejos moleculares $XY \cdots HCl$ y $HCl \cdots XY$ ($XY = Cl_2, Br_2$ y $BrCl$).

11.2. Metodología

Tanto el Cl₂ como el Br₂ utilizados fueron comerciales. El cloruro de hidrógeno se obtuvo a partir de la reacción del NaCl_(s) con una solución de H₂SO₄ concentrada en condiciones de vacío. El cloro y el cloruro de hidrógeno debieron ser purificados mediante destilaciones sucesivas trampa a trampa en vacío. El gas argón (AGA) fue purificado haciéndolo pasar a través de una trampa a -80 °C con el objetivo de retener posibles impurezas, especialmente H₂O.

Se registró un IR de la mezcla gaseosa Cl₂, Br₂ y BrCl. Para ello se utilizó una celda para gases de 10 cm de longitud conteniendo inicialmente 9 torr de Cl₂ y 9 torr de Br₂. Se empleó una resolución de 0,25 cm⁻¹ y el número de barridos fue de 3200.

Las mezclas de las sustancias en fase gaseosa en diferentes proporciones se realizaron utilizando métodos manométricos estándares. Luego, cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI del equipo de matrices usando la técnica de deposición por pulsos. El equipo de matrices y el espectrofotómetro FTIR utilizados fueron descritos en el capítulo 5. Se tomaron espectros FTIR utilizando resoluciones de 0,5 y 0,125 cm⁻¹ y realizando 256 barridos.

Los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl fueron estudiados aplicando la aproximación B3LYP/6-311+G*. Para encontrar las geometrías de equilibrio de los complejos moleculares se realizaron barridos de energía potencial en función del ángulo y la distancia intermolecular. Primero fijando la distancia intermolecular en 3,0 Å se realizaron barridos del ángulo desde un valor inicial de 60° hasta 180°, en intervalos de 10°. Con el/los valores de ángulos intermoleculares obtenidos se realizaron los barridos de distancias intermoleculares desde un valor inicial de 2,0 Å hasta 4,0 Å, en intervalos de 0,1 Å. Utilizando los valores de distancias y ángulos intermoleculares correspondientes a mínimos en las curvas de energía potencial como valores iniciales se optimizaron las geometrías de los complejos moleculares.

Los complejos moleculares XY...HCl y HCl...XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) fueron estudiados mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Para encontrar la geometría de cada complejo molecular correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial se realizaron barridos de energía potencial en función de la distancia intermolecular, variando la distancia en intervalos de 0,1 Å y fijando el ángulo intermolecular a 90° como era previsible para este tipo de complejos. Luego, utilizando los valores de distancias y ángulos intermoleculares correspondientes a mínimos en las curvas de energía potencial como valores iniciales se optimizaron las geometrías de los complejos moleculares.

Se calcularon los espectros vibracionales y se realizaron cálculos NBO, lo que permitió analizar las interacciones entre los orbitales intermoleculares. Para cada uno de los complejos moleculares se calcularon las energías de interacción y las correcciones a la energía descriptas en el capítulo 3.

11.3 PRIMERA PARTE: Complejos Moleculares formados entre las Especies Cl₂, Br₂ y BrCl.

11.3.1 Cálculos Teóricos

Como se mencionó en la sección anterior los complejos moleculares formados entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl fueron estudiados utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G*. En esta sección se presentan los resultados del estudio teórico.

11.3.1.1 Geometrías de Equilibrio

Los complejos moleculares 1:1 entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl encontrados teóricamente fueron: BrCl...Cl₂, ClBr...Cl₂, BrCl...Br₂, ClBr...Br₂, BrCl...BrCl, BrCl...ClBr, ClBr...BrCl, Cl₂...Cl₂, Br₂...Br₂, y Cl₂...Br₂. En la Figura 11.1 se presentan estos complejos moleculares obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*. Los principales parámetros geométricos se presentan en las Tablas 11.1, 11.2 y 11.3. Además, se muestran los valores obtenidos para las distancias de penetración de van der Waals (d_p), las cuales resultaron mayores a 0,1 Å, por lo que el modelo "donor-aceptor" resulta apropiado para describir la interacción intermolecular.

11.3.1.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl presentan seis modos normales de vibración. Dos de ellos son modos normales intramoleculares correspondientes a los estiramientos Cl–Cl, Br–Br o Br–Cl, según el complejo molecular. Los restantes cuatro modos son modos intermoleculares que se presentan a números de ondas bajos (<100 cm⁻¹). En la Tabla 11.4 se listan los números de ondas calculados y los corrimientos esperados correspondientes a los modos intramoleculares de estos complejos moleculares obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Tabla 11.1 Principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares 1:1 formados entre el BrCl y X₂ (X = Cl y Br) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Parámetro Geométrico	BrCl...Cl ₂	ClBr...Cl ₂	BrCl...Br ₂	ClBr...Br ₂
r _{BrCl}	2,193	2,191	2,201	2,208
Δr _{BrCl} ^a	+1×10 ⁻⁴	-0,002	+0,008	+0,015
r _{XX}	2,058	2,062	2,332	2,332
Δr _{XX} ^b	+0,005	+0,009	-6×10 ⁻⁴	-7×10 ⁻⁴
α	116,5	104,8	175,6	176,9
r _{eq}	3,346	3,401	3,493	3,335
r _{vdW} ^c	3,52	3,61	3,61	3,70
d _p ^d	0,17	0,21	0,12	0,37

^a Δr_{BrCl} = r_{BrCl} complejo - r_{BrCl} libre; ^b Δr_{XX} = r_{XX} complejo - r_{XX} libre (X = Cl, Br);

^c Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

^d d_p es la distancia de penetración de van der Waals; d_p = r_{vdW} - r_{eq}.

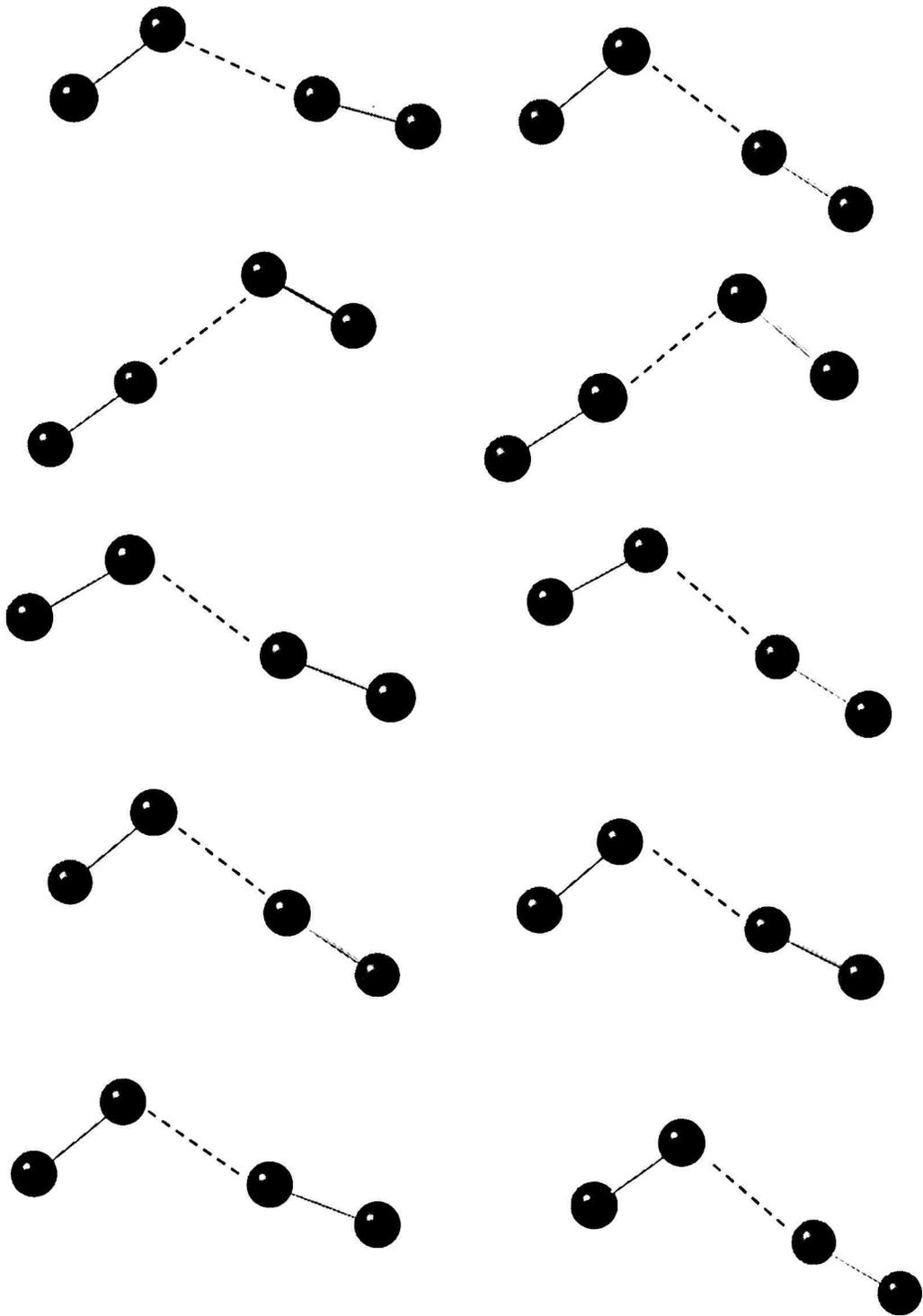


Figura 11.1 Complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl_2 , Br_2 y BrCl obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*.

11.3.1.3 Energías de Interacción

En la Tabla 11.5 se presentan los resultados obtenidos del cálculo de las energías de interacción para los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G*. Todos los complejos presentaron una energía de interacción (ΔE) negativa. Las especies más estables resultaron ClBr...BrCl y ClBr...Br₂, con energías de interacción de -0,83 y -0,95 Kcal/mol respectivamente, según el modelo utilizado.

Tabla 11.2 Principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares 1:1 del BrCl obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Parámetro Geométrico	BrCl...BrCl	BrCl...ClBr	ClBr...BrCl
$r_{(\text{BrCl})1}$	2,201	2,192	2,190
$\Delta r_{(\text{BrCl})1}^a$	+0,008	-0,001	-0,003
$r_{(\text{BrCl})2}$	2,192	2,198	2,206
$\Delta r_{(\text{BrCl})2}^a$	-0,001	+0,005	+0,013
α	169,7	113,1	102,8
r_{eq}	3,473	3,429	3,361
r_{vdW}^b	3,61	3,52	3,70
d_p^c	0,14	0,09	0,34

^a $\Delta r_{(\text{BrCl})1} = r_{(\text{BrCl})1 \text{ complejo}} - r_{(\text{BrCl})1 \text{ libre}}$; ^b $\Delta r_{(\text{BrCl})2} = r_{(\text{BrCl})2 \text{ complejo}} - r_{(\text{BrCl})2 \text{ libre}}$;

^c Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

^d d_p es la distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}}$.

11.3.1.4 Análisis NBO

La interacción entre las moléculas de Cl₂, Br₂ y BrCl que da origen a complejos moleculares 1:1 entre estas especies puede explicarse a través del análisis NBO. La mayor contribución a la energía de estabilización orbital proviene de la interacción entre uno de los orbitales

no ligantes del átomo de halógeno que interacciona y el orbital vacante σ^* de la molécula de Cl_2 , Br_2 o BrCl , según sea el complejo molecular al que se esté refiriendo. El orden de basicidad para estas especies es $\text{Br}_2 > \text{BrCl} > \text{Cl}_2$. Además, la molécula de BrCl presenta mayor basicidad cuando interacciona a través del átomo de Br. El orbital aceptor de la carga transferida es un orbital sigma antiligante (σ^*), produciéndose una disminución del orden de enlace en la molécula aceptora. Como consecuencia de esto, la distancia interatómica aumenta y se producen importantes desplazamientos de las frecuencias vibracionales hacia menores números de ondas.

Tabla 11.3 Principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl_2 y Br_2 obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*.

Parámetro Geométrico	$\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}_2$	$\text{Br}_2 \cdots \text{Br}_2$	$\text{Br}_2 \cdots \text{Cl}_2$
r_{XX}	2,051	2,332	2,331
Δr_{XX}^a	-0,002	-5×10^{-4}	-0,001
r_{YY}	2,058	2,343	2,063
Δr_{YY}^b	+0,005	+0,011	+0,010
α	108,3	111,8	109,9
r_{eq}	3,357	3,442	3,361
r_{vdW}^c	3,52	3,70	3,61
d_p^d	0,16	0,26	0,25

^a $\Delta r_{\text{XX}} = r_{\text{XX}} \text{ complejo} - r_{\text{XX}} \text{ libre}$; ^b $\Delta r_{\text{YY}} = r_{\text{YY}} \text{ complejo} - r_{\text{YY}} \text{ libre}$ (X, Y = Cl, Br);

^c Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

^d d_p es la distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}}$.

En la Tabla 11.5 se presentan los valores correspondientes a la carga transferida (q) y a la energía de estabilización orbital para cada uno de los complejos estudiados. En la Figura 11.2 se muestra una

representación esquemática de la interacción orbital en los complejos moleculares $\text{BrCl}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{BrCl}\cdots\text{Br}_2$ y $\text{BrCl}\cdots\text{BrCl}$.

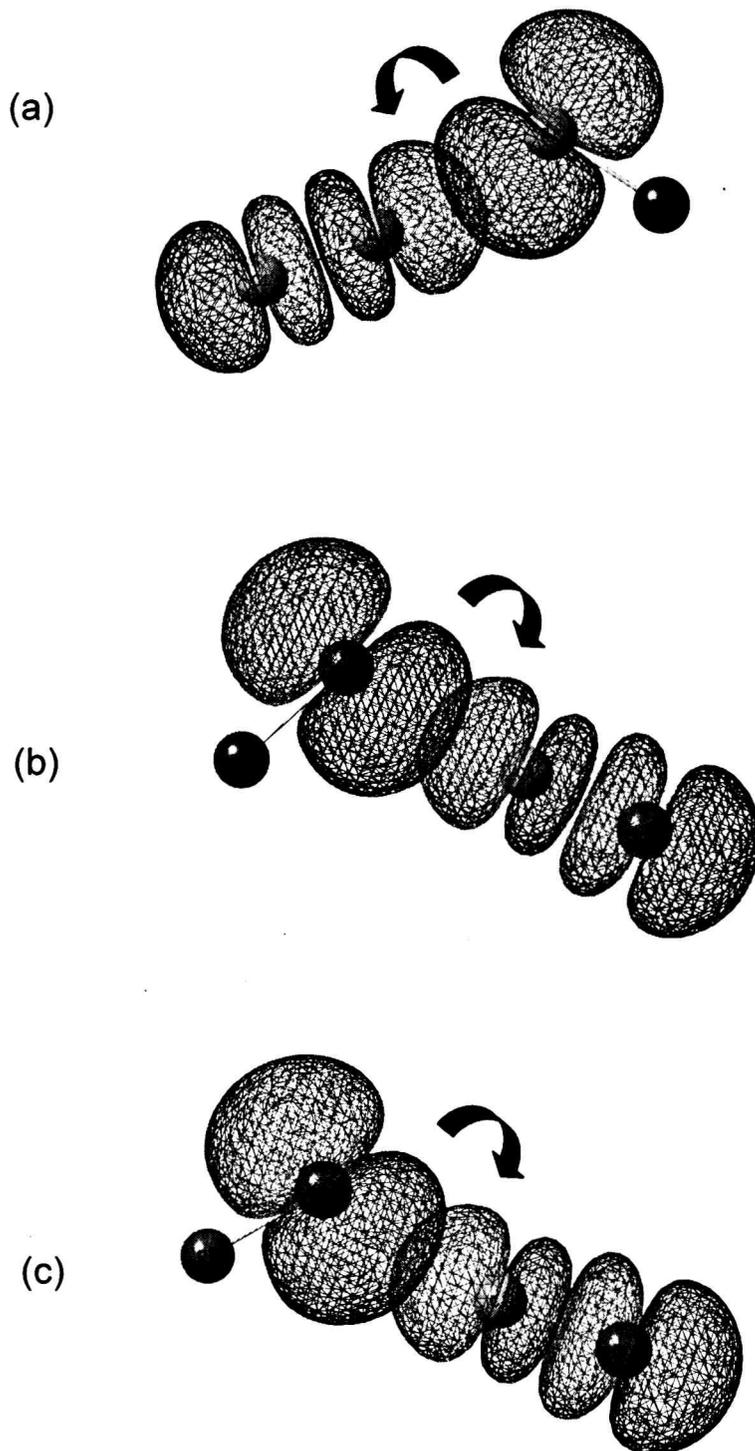


Figura 11.2 Representación esquemática de la interacción orbital para los complejos moleculares: (a) $\text{BrCl}\cdots\text{Cl}_2$, (b) $\text{BrCl}\cdots\text{Br}_2$ y (c) $\text{BrCl}\cdots\text{BrCl}$.

Tabla 11.4 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl_2 , Br_2 y BrCl obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311+G^* . Entre paréntesis se muestran las intensidades relativas.

Modo	$\text{BrCl}\cdots\text{Cl}_2$		$\text{ClBr}\cdots\text{Cl}_2$		$\text{BrCl}\cdots\text{Br}_2$		$\text{ClBr}\cdots\text{Br}_2$	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$						
ν_{BrCl}	418,7 (30,1)	-0,8	419,8 (12,9)	+0,3	403,6 (100,0)	-15,9	398,7 (100,0)	-20,8
ν_{XX}	502,0 (100,0)	-11,0	492,3 (100,0)	-20,7	309,7 (0,23)	-1,3	309,6 (0,1)	-1,4
	$\text{BrCl}\cdots\text{BrCl}$		$\text{BrCl}\cdots\text{ClBr}$		$\text{ClBr}\cdots\text{BrCl}$			
ν_{BrCl}	417,8 (83,1)	-1,7	421,7 (100,0)	+2,2	419,5 (5,8)	0		
ν_{BrCl}	405,8 (100,0)	-13,7	410,4 (15,5)	-9,1	400,0 (100,0)	-19,5		
	$\text{Cl}_2\cdots\text{Cl}_2$		$\text{Br}_2\cdots\text{Br}_2$		$\text{Br}_2\cdots\text{Cl}_2$			
ν_{XX}	515,5 (0,2)	+2,5	299,1 (100,0)	-11,9	310,2 (<0,1)	-0,8		
ν_{YY}	502,5 (100,0)	-10,5	309,9 (0,3)	-1,1	489,5 (100,0)	-23,5		

X Y = Cl Br

Tabla 11.5 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares 1:1 formados entre las especies Cl₂, Br₂ y BrCl obtenidas mediante la aproximación B3LYP/6-311+G*. Todas las energías se expresan en Kcal/mol.

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$	ΔE^{CP}	ΔE	BSSE	GEOM	q (e)	$\Delta E^{(2)}$
BrCl...Cl ₂	-0,68	-0,31	-0,30	-0,38	+0,01	0,013	-1,57 n Cl (BrCl) → σ^* Cl ₂
ClBr...Cl ₂	-0,66	-0,40	-0,38	-0,28	+0,02	0,025	-2,44 n Br (BrCl) → σ^* Cl ₂
BrCl...Br ₂	-0,49	-0,30	-0,25	-0,24	+0,05	0,019	-1,84 n Br (Br ₂) → σ^* BrCl
ClBr...Br ₂	-1,20	-1,01	-0,95	-0,25	+0,06	0,044	-4,80 n Br (Br ₂) → σ^* BrCl
BrCl...BrCl	-0,45	-0,25	-0,23	-0,22	+0,02	0,017	-1,74 n Br (BrCl) → σ^* BrCl
BrCl...ClBr	-0,49	-0,17	-0,16	-0,33	+0,01	0,011	-1,25 n Cl (BrCl) → σ^* BrCl
ClBr...BrCl	-1,00	-0,87	-0,83	-0,17	+0,04	0,041	-4,46 n Br (BrCl) → σ^* BrCl
Cl ₂ ...Cl ₂	-0,72	-0,22	-0,21	-0,51	+0,01	0,013	-1,63 n Cl (Cl ₂) → σ^* Cl ₂
Br ₂ ...Br ₂	-0,76	-0,65	-0,59	-0,17	+0,06	0,031	-3,38 n Br (Br ₂) → σ^* Br ₂
Br ₂ ...Cl ₂	-0,74	-0,50	-0,46	-0,28	+0,04	0,027	-2,68 n Br (Br ₂) → σ^* Cl ₂

11.3.2 Resultados Experimentales

En la Figura 11.3 se presenta el espectro IR de la mezcla gaseosa Cl_2 , Br_2 y BrCl . En el espectro puede observarse la activación de las bandas correspondientes al estiramiento de las moléculas Cl_2 y Br_2 alrededor de 520 y 310 cm^{-1} , respectivamente. Los valores reportados para los estiramientos en las moléculas de Cl_2 y Br_2 determinados mediante espectroscopia Raman en fase gaseosa son 556,9 y 321 cm^{-1} , respectivamente.⁷ Esta activación resulta un claro indicio de la formación de complejos moleculares entre las especies.

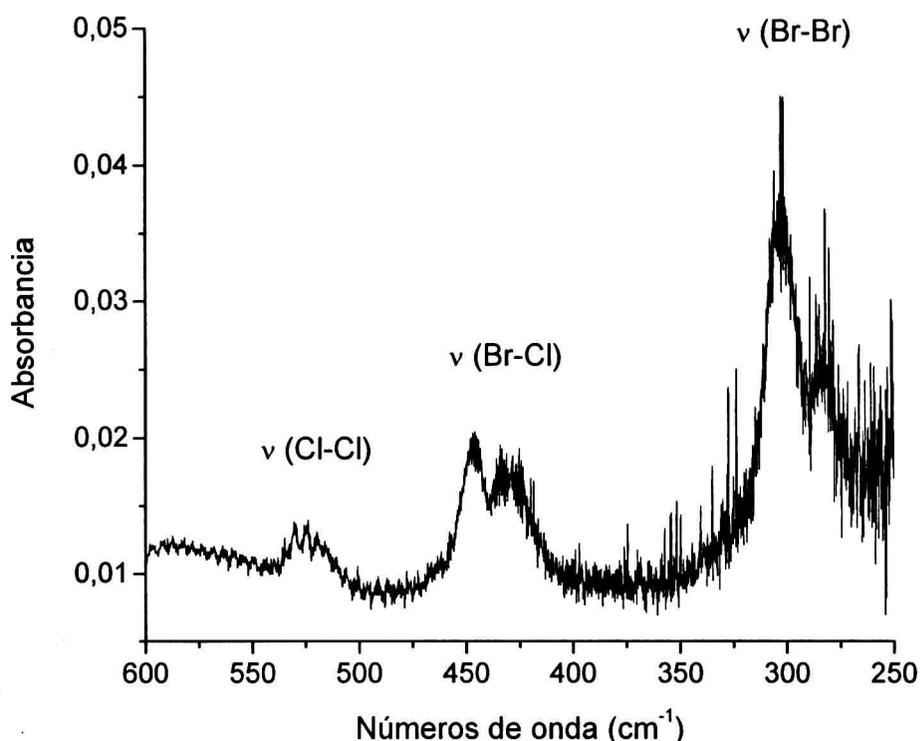


Figura 11.3 Espectro IR en fase gaseosa de la mezcla Br_2 , Cl_2 y BrCl .

Además, se prepararon mezclas de Cl_2 y Br_2 diluidas en argón ($\text{Cl}_2:\text{Br}_2:\text{Ar}$) en proporciones 1:2:400 y 2:1:400. Las mezclas fueron depositadas sobre la ventana fría de CsI del equipo de matrices. Se tomaron espectros FTIR empleando resoluciones de 0,5 y 0,125 cm^{-1} y el número de barridos fue de 256. Al igual que en el espectro IR de la mezcla en fase gaseosa se observa la activación de los estiramientos Cl-Cl

Cl y Br-Br, alrededor de los 540 y 312 cm⁻¹, respectivamente (Fig. 11.4). Las absorciones correspondientes a las moléculas de Cl₂ y Br₂ libres aisladas en matriz de argón determinadas a través de fluorescencia inducida y espectroscopia Raman⁸ se reportan a 549,1, 541,8 y 534,3 cm⁻¹ para ³⁵Cl₂, ³⁵Cl³⁷Cl y ³⁷Cl₂, respectivamente y a 315,6 cm⁻¹ para el Br₂.

Las bandas asignadas al BrCl aislado en matriz de argón determinadas a partir de la fotólisis del ClC(O)SBr se reportan a 436,3 y 434,8 cm⁻¹, para los isotopómeros ⁷⁹BrCl y ⁸¹BrCl, respectivamente.⁹ En la Figura 11.5 se muestra la región del espectro correspondiente al estiramiento Br-Cl. Además de las dos absorciones originadas en el ⁷⁹BrCl/⁸¹BrCl libre se observa la aparición de un conjunto de bandas alrededor de 430 cm⁻¹ que fueron asignadas al BrCl complejado. Al cambiar la proporción de Br₂ en la mezcla se observan ligeras diferencias en el espectro. En primer lugar aumenta la intensidad de las bandas presentes a menores números de ondas respecto al BrCl libre y además se observa la activación de la banda correspondiente al Br₂ (Fig. 11.4). Si bien las señales asignadas al BrCl complejado no llegan a resolverse completamente pueden distinguirse absorciones a 431,2/429,8, 428,2/426,6, 425,7 y 423 cm⁻¹, con corrimientos hacia menores números de ondas que van desde aproximadamente los 5 hasta los 13 cm⁻¹. Los pares 431,2/429,8 cm⁻¹ y 428,2/426,6 cm⁻¹ corresponden a isotopómeros ⁷⁹BrCl/⁸¹BrCl. Estas absorciones pueden asignarse a BrCl...Cl₂, BrCl...Br₂ o BrCl...BrCl, ClBr...BrCl y ClBr...Br₂, respectivamente, por comparación con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos (Tabla 11.4). Los estiramientos correspondientes a las moléculas de Cl₂ y Br₂ en los complejos moleculares BrCl...Cl₂, BrCl...Br₂ y ClBr...Br₂ se predicen a menores números de ondas respecto a las moléculas libres, en acuerdo con lo observado experimentalmente.

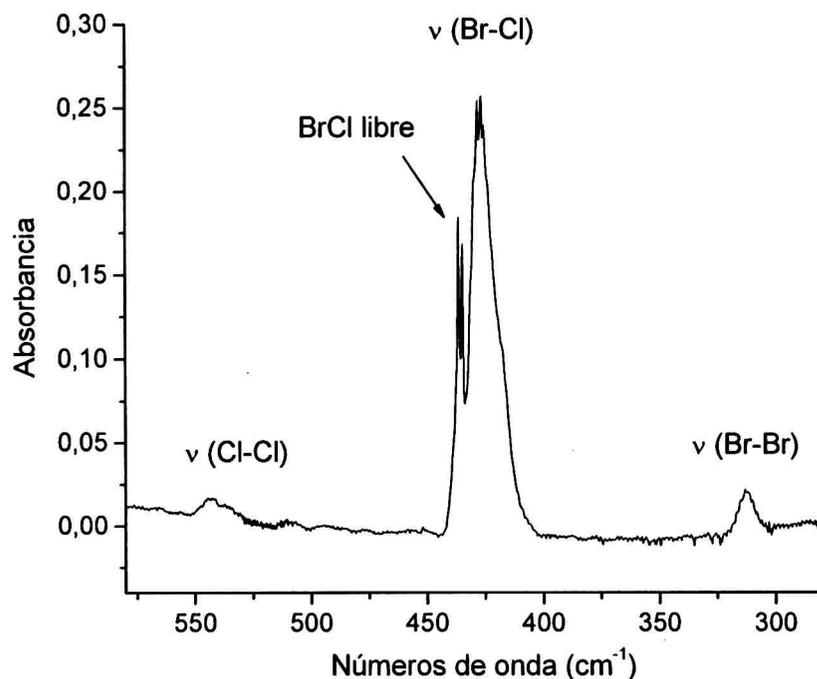


Figura 11.4 Espectro IR de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa Cl₂:Br₂:Ar en proporción 1:2:400.

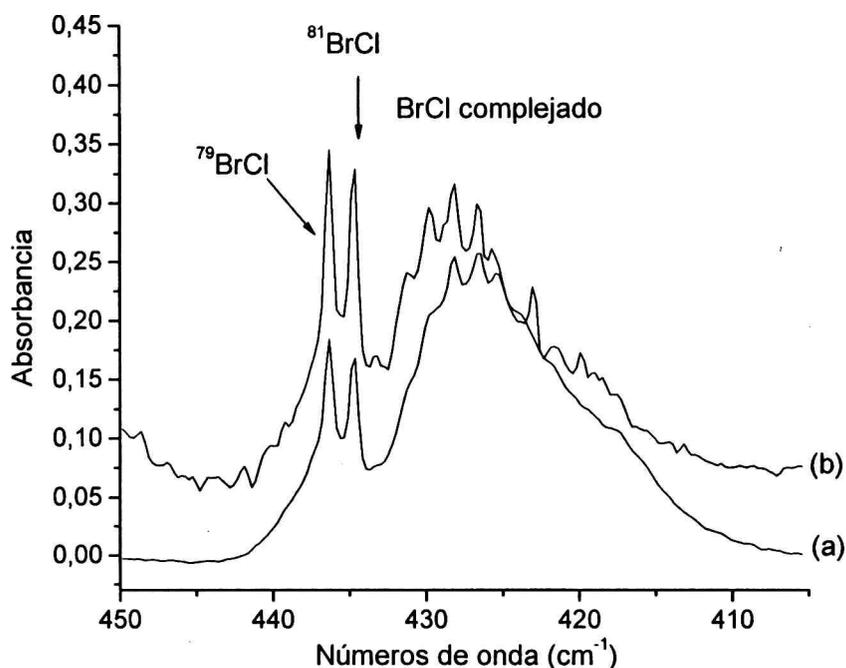


Figura 11.5 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento Br-Cl de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) Cl₂:Br₂:Ar 1:2:400 y (b) Cl₂:Br₂:Ar 2:1:400.

11.4 SEGUNDA PARTE: Complejos Moleculares formados entre el HCl y XY = Cl₂, Br₂ y BrCl.

11.4.1 Cálculos Teóricos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio teórico de los complejos moleculares XY...HCl y HCl...XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**.

11.4.1.1 Geometrias de Equilibrio

En las Tablas 11.6 y 11.7 se listan los principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares 1:1 formados entre el HCl y las moléculas Cl₂, Br₂ y BrCl, obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**. Se muestran además los valores de distancias de penetración de van der Waals (d_p). Todos los complejos estudiados presentan un valor de $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$, por lo que el modelo "donor-aceptor" resultó válido para describir las interacciones intermoleculares. En la Figura 11.6 se esquematizan los complejos moleculares obtenidos mediante esta aproximación.

11.4.1.2 Espectros Vibracionales

Los complejos moleculares XY...HCl y HCl...XY poseen seis modos normales de vibración. Dos de ellos son modos intramoleculares, uno correspondiente al estiramiento H-Cl y otro al estiramiento X-Y, que debido a la complejación se predicen desplazados respecto a los modos vibracionales en las moléculas libres. Los cuatro restantes son modos propios del complejo molecular, que como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, en general no se observan experimentalmente. Este sucede porque son absorciones de baja intensidad en el espectro IR y además generalmente se presentan a números de ondas bajos, fuera del rango de medida del equipo FTIR utilizado.

El modo correspondiente al estiramiento H-Cl presenta un mayor desplazamiento en los complejos moleculares de tipo puente hidrógeno, donde la interacción se produce a través del átomo de hidrógeno, que es el que más contribuye a la vibración.

Además, en los complejos moleculares del Cl₂ y Br₂ se predice la activación del estiramiento Cl–Cl y Br–Br. En las Tablas 11.8 y 11.9 se presentan los números de ondas calculados y los cambios esperados debido a la formación de los complejos moleculares.

Tabla 11.6 Principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares XY⋯HCl (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Parámetro Geométrico	Cl ₂ ⋯HCl	Br ₂ ⋯HCl	BrCl⋯HCl	ClBr⋯HCl
r _{HCl}	1,289	1,291	1,290	1,290
Δr _{HCl} ^a	+0,002	+0,004	+0,003	+0,003
r _{XY}	2,052	2,332	2,194	2,192
Δr _{XY} ^b	-0,001	+3×10 ⁻⁶	+0,001	-0,001
α	102,1	98,9	104,8	99,0
r _{eq}	2,739	2,793	2,701	2,855
r _{vdW} ^c	2,96	3,05	2,96	3,05
d _p ^d	0,22	0,26	0,26	0,20

^a Δr_{HCl}= r_{HCl} complejo- r_{HCl} libre; ^b Δr_{XY}= r_{XY} complejo- r_{XY} libre (X, Y= Cl, Br);

^c Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

^d d_p es la distancia de penetración de van der Waals; d_p= r_{vdW} - r_{eq}.

11.4.1.3 Energías de Interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares XY⋯HCl y HCl⋯XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) como se describió en el capítulo 3 (sección 3.5.1). En la Tabla 11.10 se presentan las energías de interacción sin corregir (ΔE^{si/corr}), las energías de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}), las energías de interacción definida por Nagy et al. (ΔE),¹⁰ que tiene en cuenta la energía de relajación y las correcciones BSSE y GEOM para estos complejos moleculares calculadas empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Todos los complejos estudiados presentan una energía de interacción negativa. Los complejos moleculares del tipo anti-puente hidrógeno presentan una energía de interacción mayor a los del tipo puente hidrógeno, a excepción de los complejos BrCl...HCl ($\Delta E = -0,59$ Kcal/mol) y HCl...ClBr ($\Delta E = -0,41$ Kcal/mol). Sin embargo en todos los casos, la diferencia de energía no supera las 0,8 Kcal/mol.

Tabla 11.7 Principales parámetros geométricos correspondientes a los complejos moleculares HCl...XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Parámetro Geométrico	HCl...Cl ₂	HCl...Br ₂	HCl...ClBr	HCl...BrCl
r_{HCl}	1,288	1,288	1,287	1,288
Δr_{HCl}^a	+0,001	+0,001	$+6 \times 10^{-4}$	+0,001
r_{XY}	2,061	2,340	2,199	2,202
Δr_{XY}^b	+0,008	+0,008	+0,006	+0,009
α	95,7	97,0	93,8	98,9
r_{eq}	3,323	3,415	3,421	3,320
r_{vdW}^c	3,52	3,61	3,52	3,61
d_p^d	0,20	+0,19	0,10	0,29

^a $\Delta r_{\text{HCl}} = r_{\text{HCl}} \text{ complejo} - r_{\text{HCl}} \text{ libre}$; ^b $\Delta r_{\text{XY}} = r_{\text{XY}} \text{ complejo} - r_{\text{XY}} \text{ libre}$ (X, Y = Cl, Br);

^c Sumatoria de los radios de van der Waals tomados de la Referencia 6;

^d d_p es la distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}}$.

11.4.1.4 Análisis NBO

Como se mencionó en la introducción de este capítulo la interacción entre el HCl y las moléculas XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) puede interpretarse a través del análisis NBO. Para los complejos moleculares tipo puente hidrógeno, la mayor contribución a la energía de estabilización orbital proviene de la interacción entre uno de los orbitales no ligantes de XY con el orbital vacante σ^* de la molécula de HCl. El

orden de basicidad observado para las moléculas de XY fue $\text{Br}_2 > \text{BrCl} > \text{Cl}_2$. La molécula de BrCl puede interactuar con el HCl a través del átomo de cloro o de bromo, siendo más básica cuando interactúa a través de este último, como es esperable por la mayor polarizabilidad del Br.

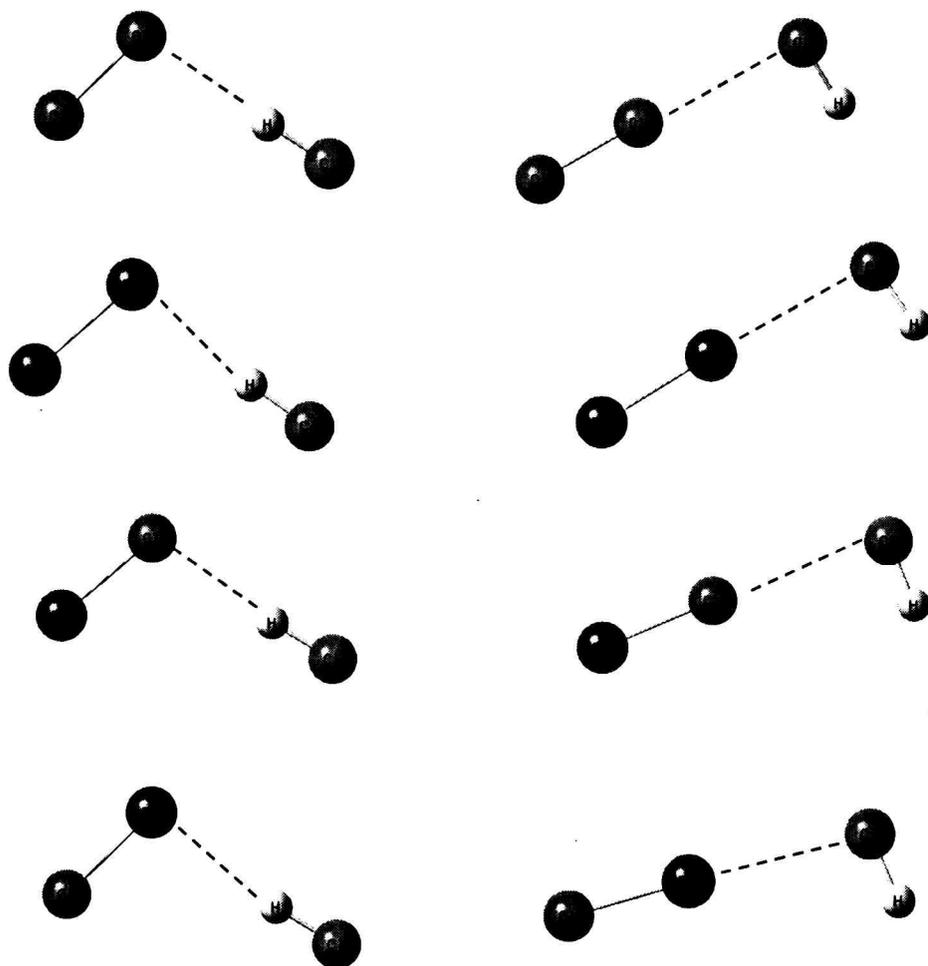


Figura 11.6 Complejos moleculares 1:1 formados entre el HCl y las moléculas Cl_2 , Br_2 y BrCl , obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

En los complejos moleculares del tipo anti-puente hidrógeno, la molécula de HCl actúa como donora de electrones a través de uno de los pares libres del átomo de Cl al orbital σ^* de la molécula de XY. En la Tabla 11.10 se muestran los valores correspondientes a la carga

transferida (q) y a la energía de estabilización orbital para cada uno de los complejos estudiados. Además, en la Figura 11.7 ilustra la interacción orbital en los complejos moleculares ClBr...HCl y HCl...BrCl.

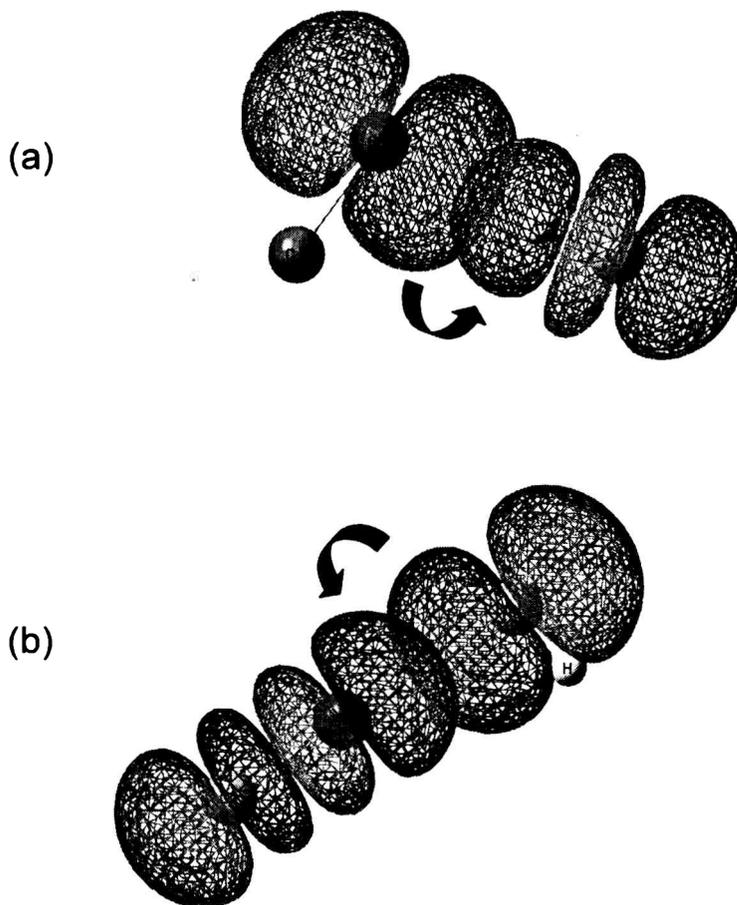


Figura 11.7 Representación esquemática de la interacción orbital para los complejos moleculares (a) ClBr...HCl y (b) ClBr...ClH .

Tabla 11.8 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares $\text{XY}\cdots\text{HCl}$ ($\text{XY} = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ y BrCl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Modo	$\text{Cl}_2\cdots\text{HCl}$		$\text{Br}_2\cdots\text{HCl}$		$\text{BrCl}\cdots\text{HCl}$		$\text{ClBr}\cdots\text{HCl}$	
	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
ν_{HX}	2889,8	-37,9	2863,2	-64,5	2882,0	-45,7	2879,1	-48,6
ν_{XY}	515,9	+2,9	311,5	+0,5	420,4	+0,9	419,2	-0,3
	188,7	-	222,9	-	202,3	-	200,0	-
	139,5	-	166,2	-	143,9	-	155,2	-
	52,0	-	43,7	-	54,4	-	44,8	-
	28,5	-	14,9	-	19,7	-	26,4	-

Tabla 11.9 Números de ondas (en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares HCl...XY (XY = Cl₂, Br₂ y BrCl) obtenidos mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Modo	HCl...Cl ₂		HCl...Br ₂		HCl...ClBr		HCl...BrCl	
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
ν_{HX}	2920,1	-7,6	2916,7	-11,0	2921,6	-6,1	2920,9	-6,8
ν_{XY}	497,6	-15,4	303,1	-7,9	409,4	-10,1	406,9	-12,6
	177,9	-	184,5	-	124,9	-	215,0	-
	61,7	-	50,9	-	42,8	-	60,6	-
	56,2	-	31,3	-	39,1	-	49,5	-
	41,2	-	25,8	-	29,6	-	33,8	-

Tabla 11.10 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q) y energías de estabilización orbital, ($\Delta E^{(2)}$) para los complejos moleculares formados entre el HCl y Cl₂, Br₂ y BrCl obtenidas mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ Kcal/mol	ΔE^{CP} Kcal/mol	ΔE Kcal/mol	BSSE Kcal/mol	GEOM Kcal/mol	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ Kcal/mol
Cl ₂ ...HCl	-0,88	-0,35	-0,34	-0,54	+0,01	0,007	-1,75 n Cl → σ^* HCl
Br ₂ ...HCl	-0,84	-0,59	-0,56	-0,28	+0,03	0,011	-2,60 n Br → σ^* HCl
BrCl...HCl	-0,96	-0,60	-0,59	-0,37	+0,01	0,008	-1,98 n Cl → σ^* HCl
ClBr...HCl	-0,65	-0,41	-0,41	-0,25	+0,01	0,010	-2,11 n Br → σ^* HCl
HCl...Cl ₂	-0,95	-0,67	-0,65	-0,30	+0,02	0,018	-2,22 n Cl → σ^* Cl ₂
HCl...Br ₂	-1,08	-0,88	-0,85	-0,23	+0,03	0,022	-2,71 n Cl → σ^* Br ₂
HCl...ClBr	-0,69	-0,42	-0,41	-0,28	+0,01	0,014	-1,62 n Cl → σ^* BrCl
HCl...BrCl	-1,52	-1,23	-1,21	-0,31	+0,02	0,028	-3,59 n Cl → σ^* BrCl

11.4.2 Resultados Experimentales

11.4.2.1 Complejo Molecular Cl₂⋯HCl

Se preparó una mezcla de HCl y Cl₂ diluida en argón (HCl:Cl₂:Ar) en proporción 1:1:200. La mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI del equipo de matrices. Se tomaron espectros FTIR utilizando el espectrofotómetro NICOLET Nexus descrito en el capítulo 5. Se emplearon resoluciones de 0,5 y 0,125 cm⁻¹ y el número de barridos fue de 256.

En la región del espectro correspondiente al estiramiento de la molécula de HCl se observa una absorción a 2842,0 cm⁻¹ presente únicamente en el espectro correspondiente a la mezcla y que fue asignada al complejo molecular Cl₂⋯HCl. Este complejo molecular fue estudiado por Andrews et al.³ reportando un valor de 2842,2 cm⁻¹ para el estiramiento HCl en el complejo Cl₂⋯H³⁵Cl. Además, se reporta una absorción a 2840,1 cm⁻¹ correspondiente al isotópomo Cl₂⋯H³⁷Cl. En la Figura 11.8 se muestra esta región del espectro, en la que puede observarse que la banda correspondiente al isotópomo Cl₂⋯H³⁷Cl no alcanza a resolverse.

No se observa ninguna absorción correspondiente al complejo molecular HCl⋯Cl₂. El estiramiento H-Cl para esta especie se predice a números de ondas comprendidos entre la banda Q del HCl (2869,9 cm⁻¹) y el complejo molecular N₂⋯HCl (2863,4 cm⁻¹).³ En los estudios en matriz de argón de la mezcla HCl/Cl₂ reportados por Andrews et al.³ tampoco se observó ninguna banda correspondiente a este complejo molecular. Una posible explicación, es que la absorción sea de baja intensidad y se encuentre solapada por alguna de las bandas que aparecen en esta región.

Además de la absorción correspondiente al estiramiento H-Cl, fue posible observar dos bandas a 545,7 y 538,4 cm⁻¹ (Fig. 11.9) atribuidas al estiramiento del Cl₂ en el complejo molecular Cl₂⋯HCl. Estas absorciones no se encuentran reportadas. Las señales correspondientes a la molécula de Cl₂ libre aislado en matriz de argón se reportan a 549,1, 541,8 y 534,3 cm⁻¹ para ³⁵Cl₂, ³⁵Cl³⁷Cl y ³⁷Cl₂, respectivamente, determinadas a través de fluorescencia inducida y espectroscopia

Raman.⁸ Debido a la baja intensidad de esta absorción solo fue posible observar los estiramientos correspondientes a $^{35}\text{Cl}_2\cdots\text{HCl}$ y $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$ ($^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$).

En la Tabla 11.11 se resumen las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular $\text{Cl}_2\cdots\text{HCl}$ aislado en matriz de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales y los valores reportados en la bibliografía.

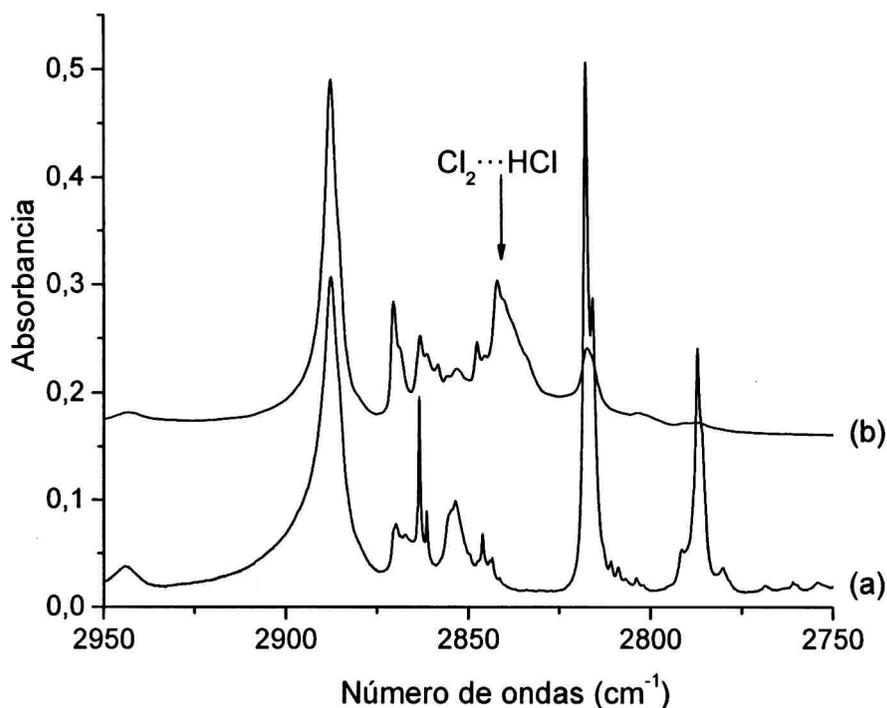


Figura 11.8 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento HCl (ν_{HCl}) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) HCl:Ar 2:200 y (b) HCl:Cl₂:Ar 1:1:200.

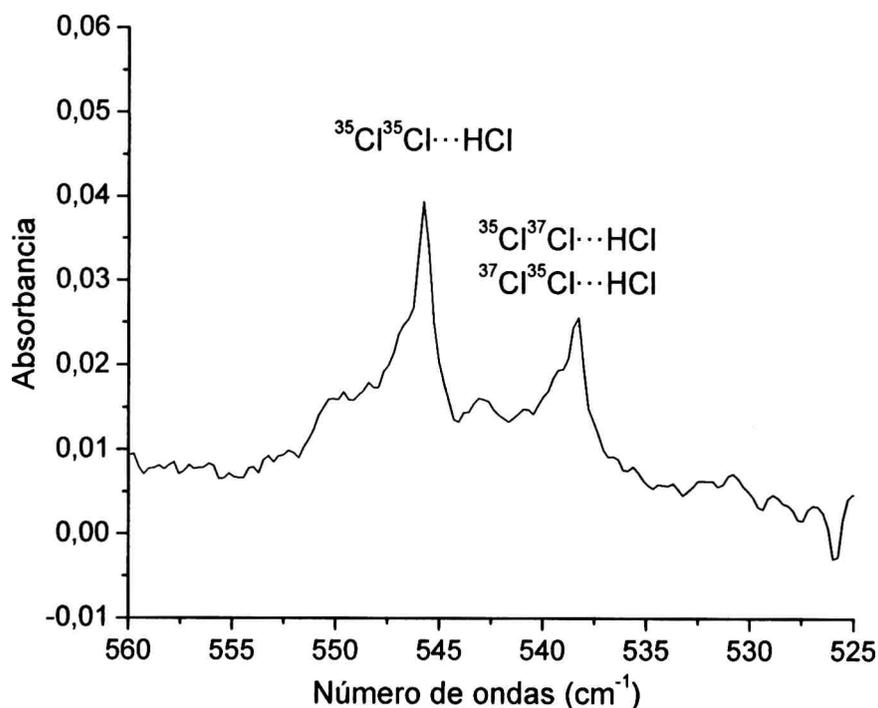


Figura 11.9 Espectro IR en la región comprendida entre 525 y 560 cm⁻¹ de una matriz que contiene HCl, Cl₂ y Ar en proporción 1:1:200.

11.4.2.2 Complejo Molecular Br₂...HCl

Se preparó una mezcla de HCl y Br₂ diluida en argón (HCl:Br₂:Ar) en proporción 1:1:200. La mezcla fue depositada sobre la ventana fría del equipo de matrices, luego se tomaron espectros FTIR, como se describió en la sección anterior.

En la región del espectro correspondiente al estiramiento H–Cl se observa una absorción a 2826,3 cm⁻¹ solo cuando el Br₂ se encuentra presente. Esta banda fue asignada al complejo molecular Br₂...HCl. En la bibliografía se reporta un valor de 2820,2 cm⁻¹ para esta misma absorción. Para confirmar la asignación la experiencia se repitió obteniéndose el mismo resultado. En la Figura 11.10 se muestra la región del espectro correspondiente al estiramiento H–Cl, indicándose la banda asignada al complejo molecular Br₂...HCl.

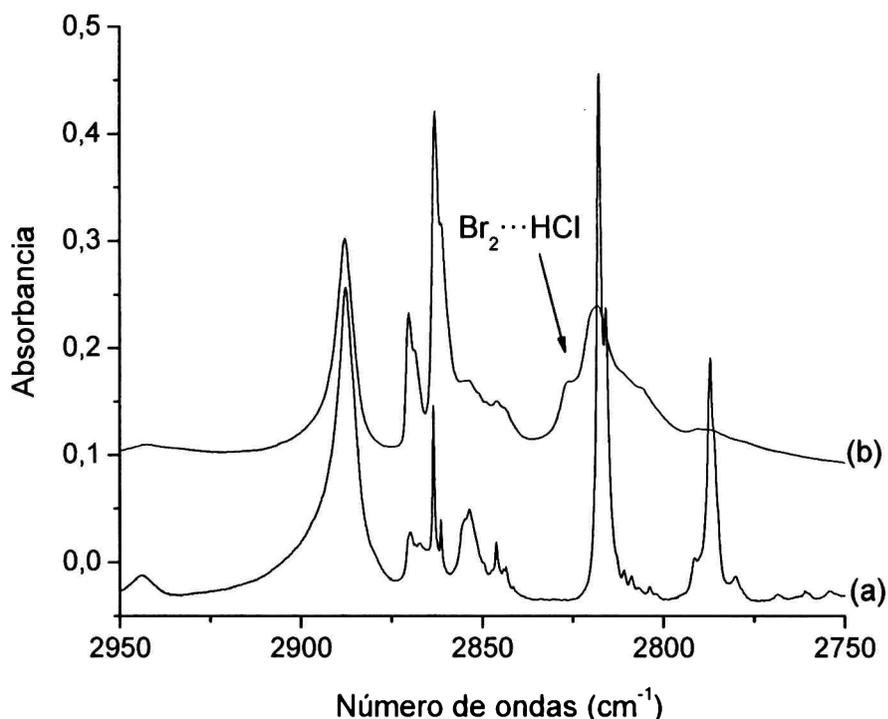


Figura 11.10 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento HCl (ν_{HCl}) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) HCl:Ar 2:200 y (b) HCl:Br₂:Ar 1:1:200.

También aparece una banda a 312 cm^{-1} (Fig. 11.11), la cual fue asignada al estiramiento de la molécula de Br₂. El valor reportado en la literatura para el Br₂ aislado en matriz de argón determinado empleando espectroscopia Raman es de $315,6 \text{ cm}^{-1}$.⁸ Este modo inactivo al IR se ve ligeramente activado por la formación del complejo molecular y además experimenta un corrimiento de 4 cm^{-1} hacia menores números de onda con respecto a la molécula libre.

Al igual que en el caso del estudio de la mezcla Cl₂/HCl no fue posible observar ninguna banda correspondiente al complejo molecular anti-puente hidrógeno HCl⋯Br₂.

En la Tabla 11.11 se resumen las absorciones observadas experimentalmente para el complejo molecular Br₂⋯HCl aislado en matriz

de argón junto con los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales y los valores reportados en la bibliografía.

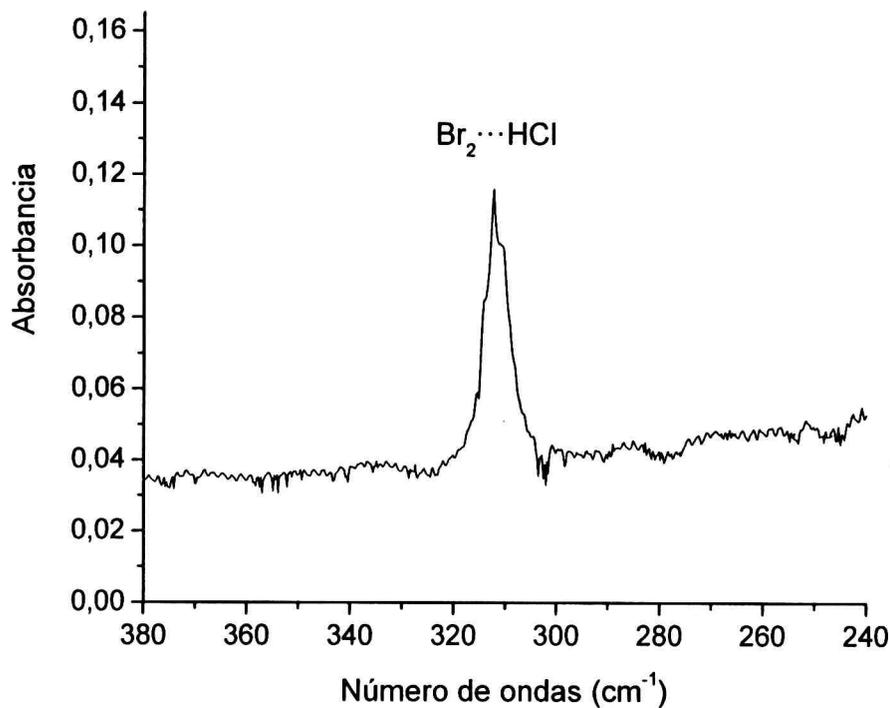


Figura 11.11 Espectro IR en la región comprendida entre 240 y 380 cm⁻¹ de una matriz que contiene HCl, Br₂ y Ar en proporción 1:1:200.

11.4.2.2 Complejos Moleculares formados entre el HCl y BrCl

Se prepararon mezclas gaseosas de Br₂, Cl₂ y HCl diluidas en argón (HCl:Cl₂:Br₂:Ar) en proporciones 1:0,5:1:200 y 1:1:0,5:200. Cada mezcla fue depositada sobre la ventana fría de CsI por el método de deposición por pulsos. Como se explicó anteriormente, el Cl₂ reacciona con el Br₂ generando el BrCl y finalmente en el balón están presentes las especies Cl₂, Br₂, BrCl y HCl.

En la región correspondiente al estiramiento HCl se observa la aparición de una nueva banda a 2831,0 cm⁻¹, que no aparece en el estudio de las mezclas de HCl con Br₂ y Cl₂ (Fig. 11.12). Esta banda puede asignarse tanto al complejo molecular BrCl...HCl como a su isómero ClBr...HCl. Los cálculos teóricos predicen tanto corrimientos y como estabilidad similares para ambos complejos. Además, en la Figura

11.12 se observa la banda correspondiente al complejo molecular $\text{Cl}_2\cdots\text{HCl}$ a $2842,0\text{ cm}^{-1}$, la que presenta mayor intensidad en la mezcla donde la proporción de Cl_2 es mayor, como es previsible. No se observó la señal correspondiente al complejo $\text{Br}_2\cdots\text{HCl}$. Sin embargo, si se presentara en muy baja intensidad podría encontrarse solapada por las otras absorciones presentes en la región.

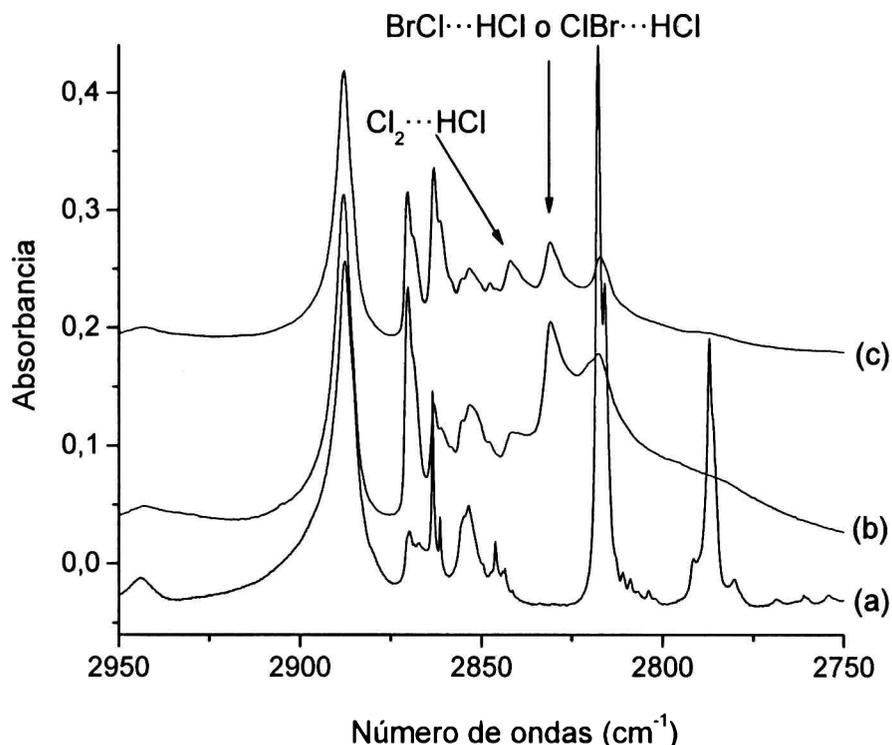


Figura 11.12 Espectro IR en la región correspondiente al estiramiento HCl (ν_{HCl}) de la matriz formada por deposición de la mezcla gaseosa de (a) $\text{HCl}:\text{Ar}$ 2:200 (b) $\text{HCl}:\text{Cl}_2:\text{Br}_2:\text{Ar}$ 1:0,5:1:200 y (c) $\text{HCl}:\text{Cl}_2:\text{Br}_2:\text{Ar}$ 1:1:0,5:200.

Como se explicó en la primera parte de este capítulo, en la región correspondiente al estiramiento BrCl se observa una serie de bandas asignadas al BrCl complejado. Sin embargo, no fue posible asignar ninguna de ellas al complejo molecular con HCl .

Al igual que en las experiencias descritas anteriormente, no fue posible observar para la molécula de BrCl con HCl ninguna absorción

correspondiente a los complejos moleculares del tipo anti-puente hidrógeno. En la Tabla 11.11 se muestra la comparación entre los valores observados experimentalmente y los calculados para los complejos moleculares BrCl...HCl y ClBr...HCl.

Tabla 11.11 Números de ondas experimentales y calculados para los complejos moleculares Cl₂...HCl, Br₂...HCl y BrCl...HCl/ClBr...HCl aislados en matriz de argón.

Modo Vibracional	Experimental (matriz de Ar)		B3LYP/ aug-cc-pVDZ		reportado
	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	
Cl₂...HCl					
ν_{HCl}	2842,0	-27,6	2889,8	-37,9	2842,2 ^a
$\nu(\text{Cl}_2) \text{ } ^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$	545,7	-3,4	515,9	+2,9	este trabajo
$\nu(\text{Cl}_2) \text{ } ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$	538,4	-3,4	508,8	+2,8	este trabajo
$\nu(\text{Cl}_2) \text{ } ^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$			508,8	+2,8	
Br₂...HCl					
ν_{HCl}	2826,3	-43,3	2863,2	-64,5	2820,2 ^b
ν_{Br_2}	312	-4	311,5	+0,5	este trabajo
BrCl...HCl ⁽¹⁾					
ClBr...HCl ⁽²⁾					
ν_{HCl}	2831,0	-38,6	2882,0 ⁽¹⁾	-45,7 ⁽¹⁾	este trabajo
			2879,1 ⁽²⁾	-48,6 ⁽²⁾	

^a Referencia 3; ^b Referencia 4.

11.5 Conclusiones

En este capítulo se presentan evidencias experimentales de la formación de complejos moleculares entre las especies Cl_2 , Br_2 y BrCl . Los espectros FTIR de la mezcla tanto en fase gaseosa como en condiciones de matriz mostraron la activación de los estiramientos correspondientes a las moléculas de Cl_2 y Br_2 . En los espectros de matriz se observó una serie de bandas alrededor de 430 cm^{-1} que fueron asignadas al BrCl complejado. A partir de lo observado en los espectros de las mezclas en donde se varió la proporción de Br_2 y con ayuda de los cálculos teóricos se relacionaron las absorciones experimentales a los complejos moleculares $\text{BrCl}\cdots\text{Cl}_2$, $\text{BrCl}\cdots\text{Br}_2$, $\text{BrCl}\cdots\text{BrCl}$, $\text{ClBr}\cdots\text{BrCl}$ y $\text{ClBr}\cdots\text{Br}_2$. Al aumentar la proporción de Br_2 en la mezcla, se deposita mayor cantidad del complejo molecular $\text{ClBr}\cdots\text{Br}_2$ que es el que presenta un corrimiento mayor hacia menores números de onda, lo que permite explicar las diferencias observadas al variar la proporción de Br_2 .

En la segunda parte de este capítulo se presentaron evidencias experimentales de la existencia de complejos moleculares tipo puente hidrógeno entre el HCl y XY ($\text{XY} = \text{Cl}_2$, Br_2 y BrCl). Si bien los cálculos computacionales muestran una estabilidad levemente mayor de los complejos tipo anti-puente hidrógeno, no fue posible observarlos experimentalmente en condiciones de matriz. Estudios previos realizados por Andrews et al.³ para el sistema HCl/Cl_2 aislado en matriz de argón reportan únicamente la observación del complejo $\text{Cl}_2\cdots\text{HCl}$. No se dispone de una explicación clara del por qué no se observa el complejo tipo anti-puente hidrógeno. Una posible causa es la desestabilización producida por el gran radio covalente que posee el átomo de cloro.³ Estudios en matriz de argón de complejos moleculares análogos formados entre el HF y el Cl_2 reportan⁵ la observación tanto del complejo puente hidrógeno como del anti-puente hidrógeno. Sin embargo, en fase gaseosa solo fue posible determinar el complejo molecular $\text{HF}\cdots\text{Cl}_2$,¹¹ que corresponde al más estable según cálculos *ab initio*. Esta diferencia entre lo observado en fase gaseosa y en matriz de argón sugiere que en la matriz las interacciones (del tipo dipolo-dipolo inducido) entre el complejo molecular y el gas inerte estabilizan más al complejo puente hidrógeno

que al anti-puente hidrógeno.⁵ Además, estas interacciones con el gas inerte no son consideradas en los cálculos teóricos que modelan al complejo molecular como un sistema aislado.

Referencias

- ¹ Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F. y Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117.
- ² Tellinghuinsen, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 753.
- ³ Andrews, L. y Hunt, R. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3502.
- ⁴ Engdahl, A. y Nelander, B. *Chem. Phys.* **1985**, *100*, 273.
- ⁵ Hunt, R. D. y Andrews, L. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3769.
- ⁶ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁷ Barrow, G. M.; *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company; New York, U.S.A., **1962**.
- ⁸ Ault, B. S.; Howard, W. F., Jr. y Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *55*, 217.
- ⁹ Romano, R.; Della Védova, C.; Downs, A. y Greene, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794.
- ¹⁰ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.
- ¹¹ Baiocchi, F. A.; Dixon, T. A. y Klemperer, W. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1632.

CAPÍTULO 12

ESTUDIOS EN MATRICES DE GASES INERTES UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

12.1 Introducción

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se realizaron dos estadias en la Universidad de Texas A&M con el objetivo de armar y utilizar un equipo de matrices de gases inertes acoplado a un espectrómetro Raman.

Los objetivos planteados inicialmente fueron por un lado verificar el funcionamiento del equipo mediante la realización de experiencias con sistemas conocidos y por otro, estudiar algunos de los complejos moleculares caracterizados previamente mediante espectroscopia FTIR. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de sistemas aislados en matriz de argón mediante espectroscopia Raman.

Los estudios en matrices de gases inertes utilizando espectroscopia Raman se encuentran mucho menos difundidos en la literatura respecto a aquellos que emplean espectroscopia IR. Este hecho no es casual, ya que como se discutió en el capítulo 2, la espectroscopia Raman resulta mucho más dificultosa en comparación a la IR debido a ser una técnica menos sensible. Sin embargo, el interés reside básicamente en que los resultados que se obtienen complementan aquellos obtenidos a través de la espectroscopia IR.

Los complejos moleculares $S=C=S\cdots Br_2$ y $S=C=S\cdots HBr$ aislados en matriz de argón fueron caracterizados mediante espectroscopia FTIR (capítulos 6 y 10, respectivamente). Para complementar estos resultados se realizaron experiencias utilizando espectroscopia Raman. Además, se estudió la mezcla gaseosa de sulfuro de carbono y HI aislada en matriz de argón con el objetivo de investigar posibles complejos moleculares formados entre estas moléculas. Además de los espectros de las mezclas se tomaron espectros de las sustancias por separado aisladas

en el mismo gas de matriz. Como se discutirá a lo largo de este capítulo no fue posible observar ningún cambio en los espectros de las mezclas respecto a los espectros de las sustancias que las conforman.

12.2 Metodología

Los reactivos comerciales CS_2 (Aldrich), Br_2 (Aldrich), HBr (Matheson) y HI (Matheson) fueron utilizados sin previa purificación. La pureza del gas argón utilizado fue de 99,998%.

Las mezclas de las sustancias en fase gaseosa en diferentes proporciones se realizaron utilizando métodos manométricos estándares en una línea de vacío provista de un manómetro de mercurio. Luego, cada mezcla se depositó sobre el portamuestra de cobre del equipo de matrices enfriado a aproximadamente 15 K usando la técnica de deposición por pulsos. El equipo de matrices y el espectrómetro Raman utilizados fueron descritos en el capítulo 5 (secciones 5.3 y 5.5). La potencia de la fuente de excitación láser del espectrómetro se varió entre 0,4 y 2 W dependiendo de la concentración de la mezcla. Se realizaron barridos en la región comprendida entre $4000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. Los espectros Raman fueron colectados utilizando el programa SpectraMax y analizados con el programa Bomem Grams.

12.3 Resultados Experimentales

Como se mencionó en la introducción de este capítulo se prepararon diferentes mezclas en fase gaseosa de CS_2 y XY (XY = Br_2 , HBr y HI) diluidas en argón para luego ser depositadas en el portamuestra del equipo de matrices y examinadas mediante espectroscopia Raman. Las proporciones empleadas para la mezcla $\text{CS}_2\text{:Br}_2\text{:Ar}$ fueron 1:1:100 y 1:0,5:100. Mientras que para $\text{CS}_2\text{:HBr:Ar}$ se analizaron mezclas 1:2:100, 2:2:100 y 1:1:100. De manera análoga para investigar el sistema $\text{CS}_2\text{/HI}$ se preparó una mezcla ($\text{CS}_2\text{:HI:Ar}$) en proporción 1:0,5:100. En los espectros Raman de las mezclas no se observó la aparición de nuevas bandas que puedan atribuirse a complejos moleculares. Una posible explicación es la menor sensibilidad que presenta la espectroscopia Raman. Como se discutirá en la sección

12.3.1 el empleo de proporciones aún más elevadas ocasiona que la condición de "aislamiento" se pierda por completo.

En las secciones siguientes se presentarán algunos resultados obtenidos de los espectros Raman correspondientes a las sustancias CS₂, HBr y HI aisladas en matrices de argón. Estos resultados fueron útiles para corroborar el buen funcionamiento del equipo. Además, serán utilizados para discutir y ejemplificar algunas de las características más relevantes de la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes presentadas en el capítulo 2. No se ha encontrado en la literatura ningún trabajo que reporte el estudio del yoduro de hidrógeno aislado en matriz de argón mediante espectroscopia Raman.

12.3.1 CS₂ aislado en Matriz de Ar

El sulfuro de carbono es una molécula triatómica lineal y posee cuatro modos normales de vibración, un estiramiento simétrico (ν_s), un estiramiento antisimétrico (ν_{as}) y dos modos de deformación degenerados (δ). Se prevé que el estiramiento simétrico solo sea activo en Raman, mientras que el estiramiento antisimétrico y la deformación solo sean activos en IR. Sin embargo, estudios previos reportados para el sulfuro de carbono aislado en matriz de argón mostraron que el modo de deformación no solo se encontraba presente en los espectros IR sino también en los espectros Raman.¹ La activación de este modo se debe a que el entorno de la molécula de CS₂ aislada en la matriz de argón no es simétrico.

Se preparó una mezcla de CS₂ y argón en proporción 1:100, la cual fue depositada sobre el portamuestra de cobre enfriado a 15 K y caracterizada mediante espectroscopia Raman. Esta experiencia se realizó por triplicado. Los valores observados para el estiramiento simétrico, la deformación y la banda de combinación 2δ del CS₂ aislado en matriz de argón son 656,5, 395,6 y 806,5 cm⁻¹, respectivamente. Las bandas de combinación 2δ y el estiramiento simétrico (ν_s) experimentan resonancia de Fermi. En la Tabla 12.1 se listan las absorciones

observadas experimentalmente para el depósito de CS₂:Ar 1:100 junto con las asignaciones y los valores reportados en la literatura.¹

En la Figura 12.1 se muestra la región del espectro correspondiente al estiramiento simétrico de la molécula de sulfuro de carbono. Puede observarse que, además de la banda correspondiente al sulfuro de carbono aislado en matriz de argón, aparece una absorción a 652,7 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono en estado sólido. Las dos bandas presentes en el espectro a 647,2 y 642,7 cm⁻¹ corresponden al SC³⁴S aislado en matriz de argón y sólido, respectivamente. En las Figuras 12.2 y 12.3 se muestran las zonas del espectro correspondientes a la banda de deformación y a la combinación 2δ. La banda correspondiente a la deformación se observa a aproximadamente 395,6 cm⁻¹. Esta absorción puede corresponder tanto al CS₂ sólido como al aislado en matriz de argón, ya que estas absorciones se reportan a 397,0 y 396,1 cm⁻¹, respectivamente.

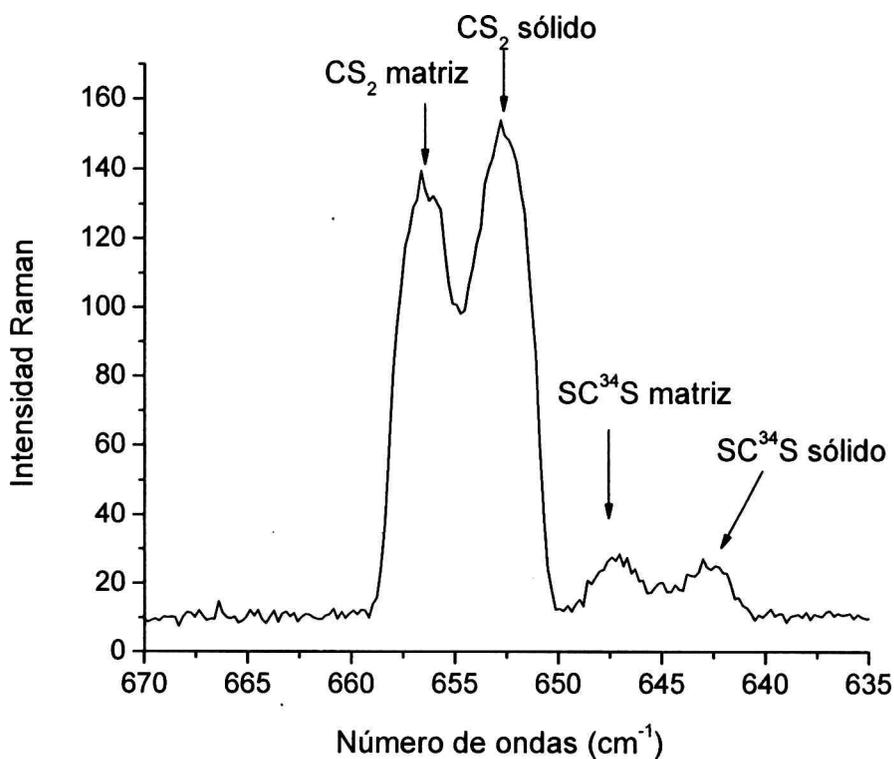


Figura 12.1 Espectro Raman en la región correspondiente al estiramiento simétrico del sulfuro de carbono (ν_s) de la matriz formada por deposición de CS₂:Ar en proporción 1:100.

Además de la activación en Raman de la deformación fue posible observar una banda no reportada a $1524,2 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 12.3) que se asignó al estiramiento antisimétrico.

Tabla 12.1 Números de ondas observados en los espectros Raman de la matriz formada por deposición de la mezcla $\text{CS}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:100.

Experimental	Reportado	Asignación
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
1524,2	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
806,5	806,6 ^a	2 δCS_2 matriz Ar
803,0	802,4 ^a	2 δCS_2 sólido
656,5	657,7 ^a	$\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$ matriz Ar
652,7	653,8 ^a	$\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$ sólido
647,2	-	$\nu_{\text{as}} \text{SC}^{34}\text{S}$ matriz Ar
642,7	-	$\nu_{\text{as}} \text{SC}^{34}\text{S}$ sólido
395,6	397,0 ^a	δCS_2 matriz Ar
	396,1 ^a	δCS_2 sólido

^a Referencia 1.

Como se mencionó anteriormente el empleo de concentraciones elevadas cuestiona el hecho de que las moléculas se encuentren "aisladas" en un entorno rígido e inerte. La aparición en los espectros Raman de absorciones correspondientes al sulfuro de carbono sólido muestra que ya en proporciones 1:100 la condición de matriz se pierde.

Otra característica importante del estudio de matrices mediante espectroscopia Raman es que el nivel de detalle que puede alcanzarse es mucho menor al obtenido mediante espectroscopia IR. El hecho de trabajar con proporciones mayores origina que las bandas en los espectros Raman sean mucho más anchas y por ende se pierda información. Así, por ejemplo, en los espectros FTIR puede observarse

más de una absorción en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono aislado en matriz de argón o nitrógeno. En la Figura 12.5 se muestra esta región del espectro para el sulfuro de carbono aislado en matrices de argón (Fig.12.5 (a)) y nitrógeno (Fig.12.5 (b)) en proporción 1:200. En la Figura puede observarse que además de las absorciones principales presentes a 1528,1 (matriz Ar) y 1527,5 cm^{-1} (matriz N_2) se observan otras bandas. Estas absorciones de menor intensidad pueden asignarse a sitios de matriz o al sulfuro de carbono asociado, según el comportamiento que experimenten al variar la proporción de CS_2 en la mezcla. En la Tabla 12.2 se listan las absorciones observadas en esta región junto con las asignaciones realizadas por comparación con los datos reportados.

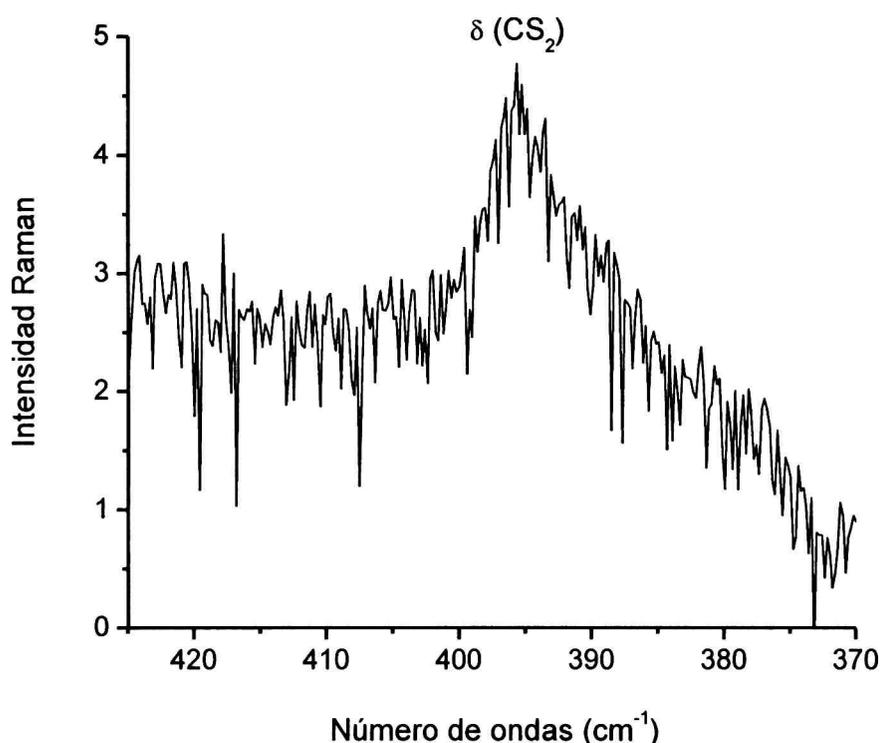


Figura 12.2 Espectro Raman en la región correspondiente a la deformación del sulfuro de carbono (δ) de la matriz formada por deposición de CS_2 :Ar en proporción 1:100.

En contraste con lo observado en los espectros IR para $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$, no se observa en los espectros Raman ninguna absorción relacionada

con asociación molecular o sitio de matriz en la banda correspondiente al $\nu_s(\text{CS}_2)$. Estas absorciones pueden estar presentes y encontrarse debajo de esta banda, ya que presenta un ancho a mitad de pico de 4 cm^{-1} .

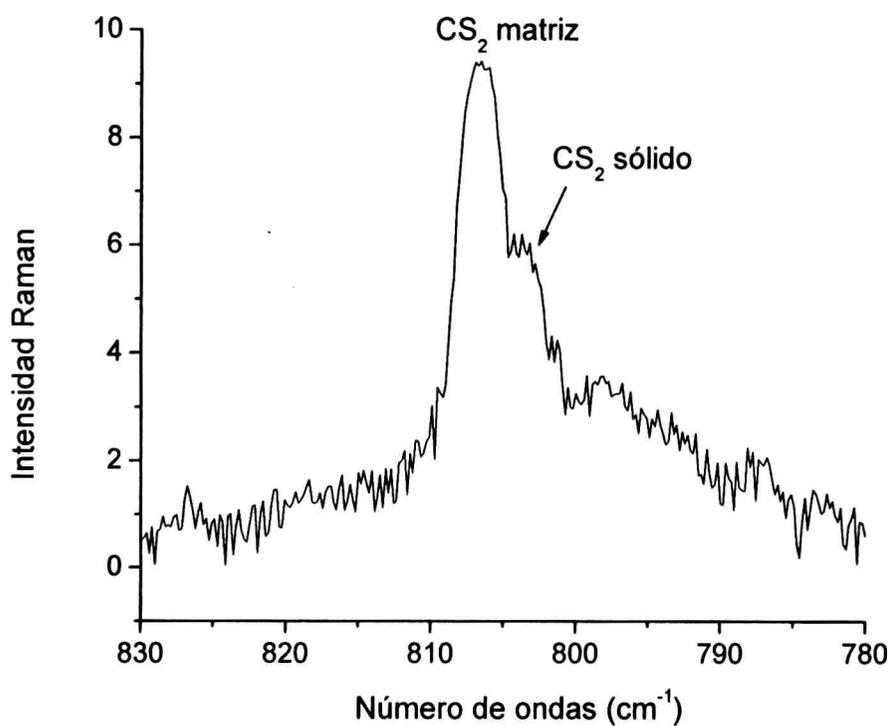


Figura 12.3 Espectro Raman en la región correspondiente a la combinación 2δ del sulfuro de carbono de la matriz formada por deposición de $\text{CS}_2:\text{Ar}$ en proporción 1:100.

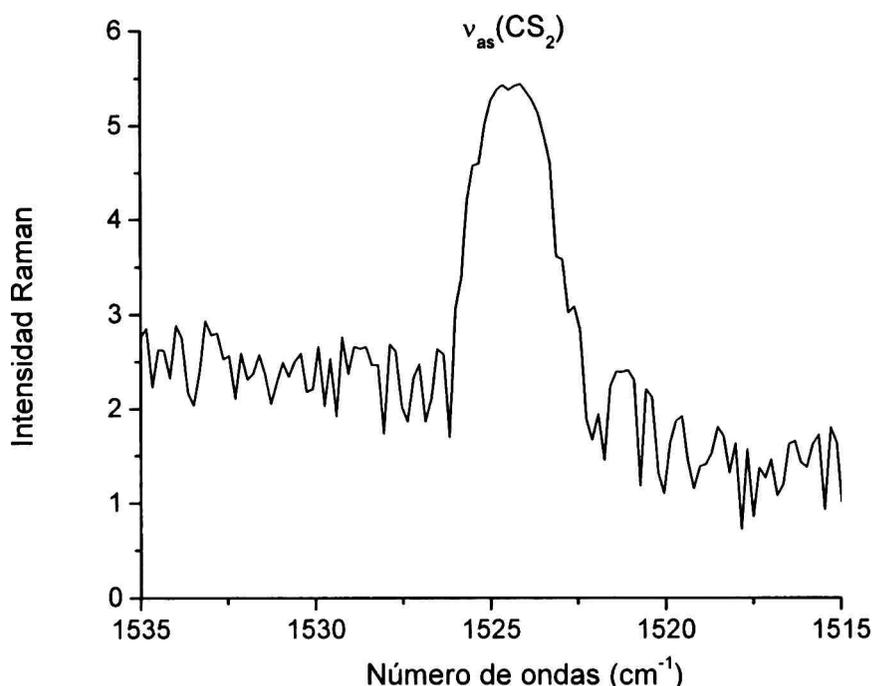


Figura 12.4 Espectro Raman en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono (v_{as}) de la matriz formada por deposición de $CS_2:Ar$ en proporción 1:100.

Tabla 12.2 Comparación entre los números de ondas observados en los espectros FTIR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del CS_2 en matriz de argón y nitrógeno.

Matriz de Argón		Matriz de Nitrógeno		Asignación
Experimental (cm ⁻¹)	Reportado ^a (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)	Reportado ^a (cm ⁻¹)	
1538,9	1539,7	1536,6	1538,7	(CS ₂) _n
1533,7	1534,5	1532,3	1532,8	(CS ₂) ₂
1528,1	1528,6	1527,5	1527,0	$v_{as}(CS_2)$
1524,4	1525,2	1523,9	1524,6	$v_{as}(SC^{34}S)$
1522,9	1523,4	1522,3	1522,7	(CS ₂) _n

^a Referencia 1.

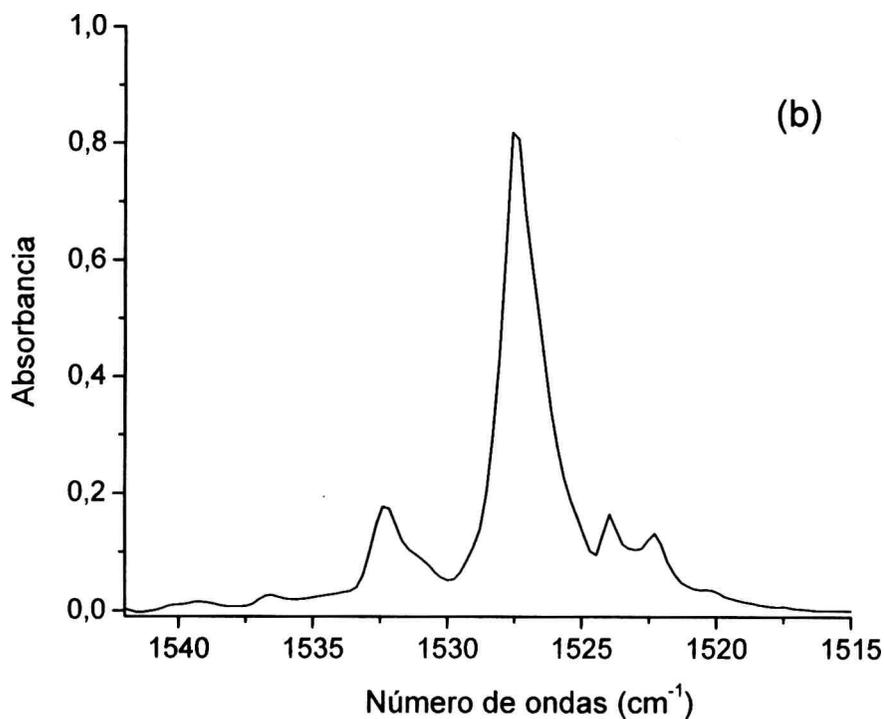
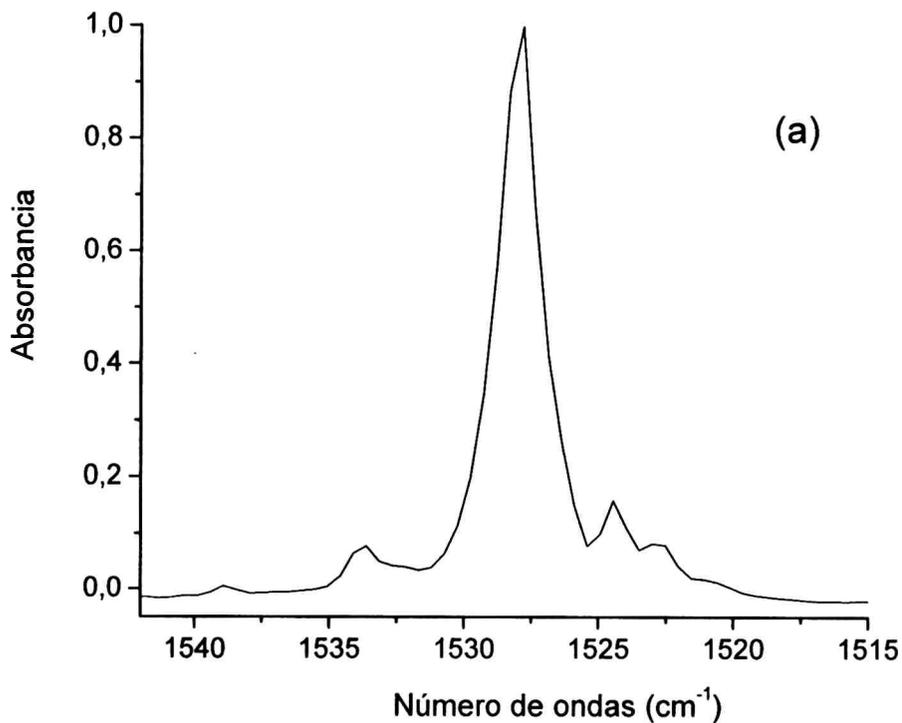


Figura 12.5 Espectros FTIR en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico del sulfuro de carbono (ν_{as}) de la matriz formada por deposición de (a) $\text{CS}_2:\text{Ar}$ 1:200 y (b) $\text{CS}_2:\text{N}_2$ 1:200.

12.3.2 HBr aislado en Matriz de Ar

Se prepararon mezclas en fase gaseosa de HBr y Ar en proporciones 4:400, 1:400 y 0,5:400. Cada mezcla fue depositada sobre el portamuestra del equipo de matrices enfriado a 15 K. Luego, se registraron los espectros Raman. Como se discutió en los capítulos 2 y 10, los haluros de hidrógeno HX (X = F, Cl, Br e I) presentan estructura rotacional aún aislados en matrices de gases inertes. Además, se asocian fácilmente originando dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. En la literatura existen numerosos estudios teóricos² y experimentales^{3,4,5,6,7} de estos agregados moleculares. La mayoría de los trabajos realizados que utilizan la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes emplean la espectroscopia IR. En la Figura 12.6 se presentan los espectros Raman en la región correspondiente al estiramiento H-Br de las matrices formadas por deposición de HBr:Ar en las distintas proporciones antes citadas. La absorción presente a $2556,4 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al monómero de HBr aislado en matriz de argón. Al aumentar la proporción de HBr en la matriz se observa que disminuye la intensidad de la banda correspondiente al monómero y aumentan aquellas asociadas a los distintos agregados moleculares. En la Tabla 12.3 se resumen todas las absorciones observadas junto con las asignaciones y la comparación con datos provenientes de la literatura.

En el capítulo 2 se mencionó que para permitir la difusión de las especies dentro de la matriz es necesario aumentar la temperatura de trabajo durante algunos minutos, proceso que se denomina recocido. Si la matriz está constituida por argón la temperatura a la cual comienza a ser evidente el proceso de difusión es de aproximadamente 35 K. En la Figura 12.7 se muestran los espectros Raman de la matriz formada por deposición de HBr:Ar en proporción 0,5:400 antes y después de realizado el proceso de calentamiento a 35 K por aproximadamente 6 minutos. Como consecuencia del aumento de temperatura las especies difunden dentro de la matriz y se asocian para formar dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., esto se evidencia por el aumento de la intensidad de las bandas asociadas a estos agregados moleculares (Fig. 12.7 (b)).

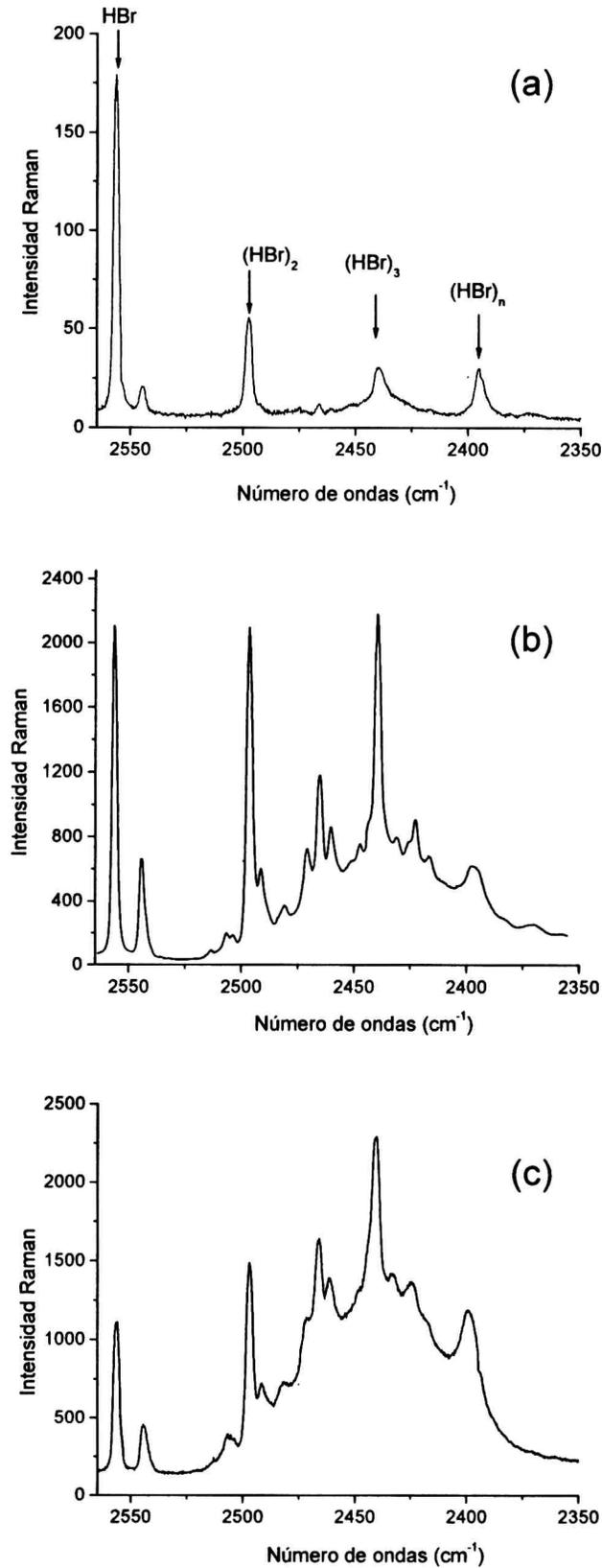


Figura 12.6 Espectros Raman en la región correspondiente al estiramiento H-Br de la matriz formada por deposición de (a) HBr:Ar 0,5:400, (b) HBr:Ar 1:400 y (c) HBr:Ar 4:400.

Tabla 12.3 Números de ondas experimentales obtenidos en la región correspondiente al estiramiento HBr.

Experimental (matriz de Ar)	Asignación		Reportado
	Especie	Modo Vibracional	ν (cm ⁻¹)
2556,4	HBr	$\nu(\text{HBr})$ R(0)	2557,2, ^a 2556, ^{b,c} 2559, ^d
2544,6	(HBr) ₂ (D1)	$\nu(\text{HBr})$	2545,0, ^a
	HBr		2545,6 ^c
2506,1	-	-	2507,2 ^c
2497,6	(HBr) ₂ (D2)	$\nu(\text{HBr})$	2496,8, ^a 2496,4, ^b
	(HBr) ₂		2497,8 ^c
2491,7			?
2481,9	(HBr) ₂	$\nu(\text{HBr})$	2482 ^c
2471,7	-	-	2471,5, ^a
	(HBr) ₃ abierto	$\nu(\text{HBr})$	2472,3 ^c
2465,3	(HBr) ₃	$\nu(\text{HBr})$	2466,2, ^a 2465, ^b
	(HBr) ₃ cíclico	$\nu(\text{HBr})$	2466,4 ^c
2460,6	-	-	2460,5, ^a
	(HBr) ₃ abierto	$\nu(\text{HBr})$	2461,4 ^c
2439,3	(HBr) ₃	$\nu(\text{HBr})$	2440,2 ^a
	(HBr) _n	$\nu(\text{HBr})$	2438,2 ^c
2431,4	(HBr) _n	$\nu(\text{HBr})$	2428,6 ^c
2423,0			?
2395,2	(HBr) _n	$\nu(\text{HBr})$	2396,0 ^c

^a espectroscopia Raman, la denominación D1 y D2 se utiliza para distinguir entre dos dímeros distintos (referencia 3); ^b espectroscopia IR (referencia 4); ^c espectroscopia IR (referencia 5); ^d espectroscopia IR (referencia 6).

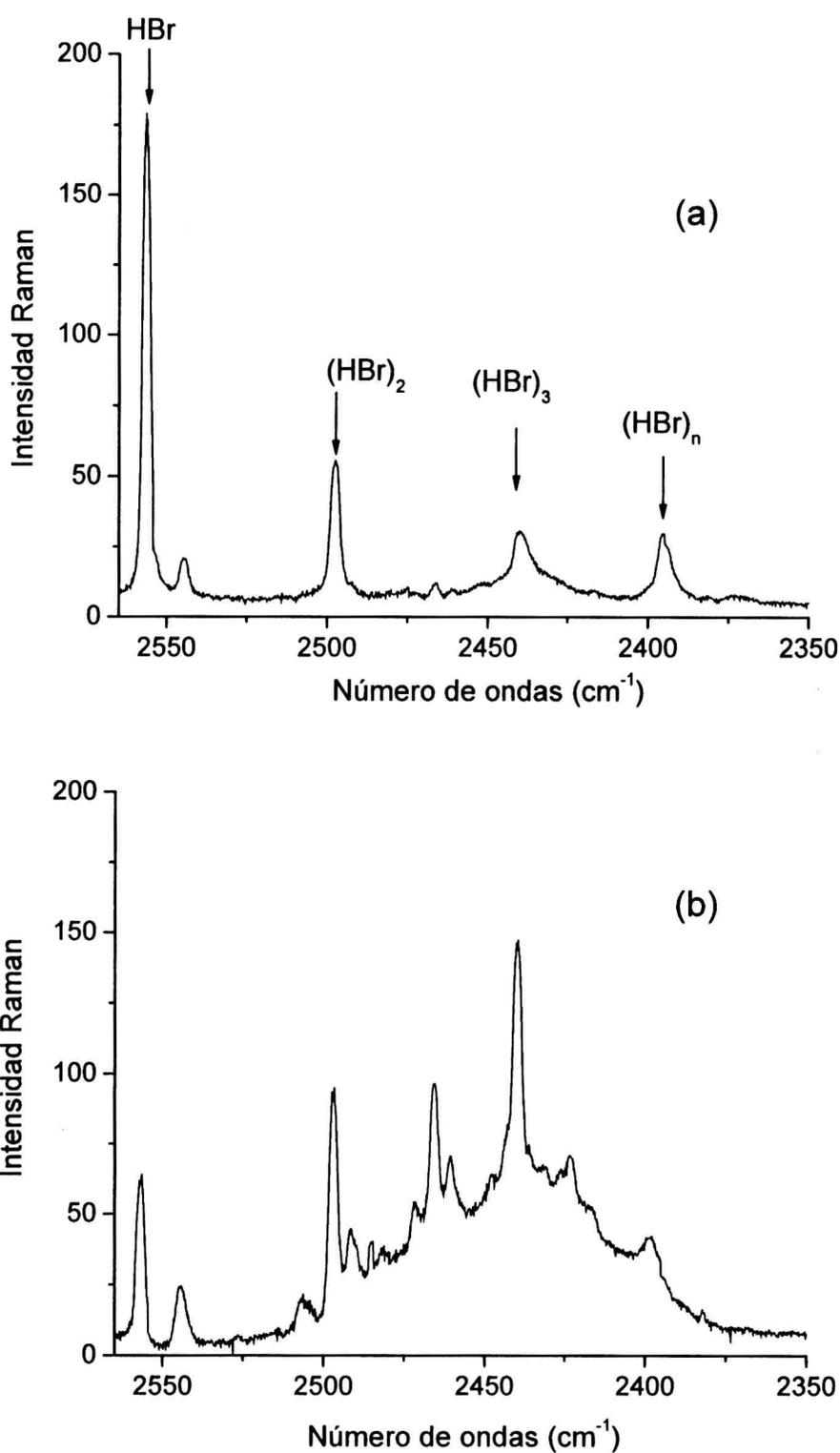


Figura 12.7 Espectros Raman en la región correspondiente al estiramiento H-Br de la matriz formada por deposición de HBr:Ar 0,5:400 (a) antes y (b) después del recocido a 35 K durante 6 minutos.

12.3.3 HI aislado en Matriz de Ar

Se prepararon mezclas en fase gaseosa de HI y Ar en proporciones 4:400, 2:400 y 1:400. Cada mezcla fue depositada y luego se registraron los espectros Raman. Como se mencionó anteriormente, no fue posible encontrar en la literatura ningún trabajo que reporte el espectro Raman del HI aislado en matriz de argón, por tal motivo los espectros obtenidos debieron ser comparados con espectros IR reportados en la literatura.^{5,6,7,8} En la Figura 12.8 se muestra el espectro Raman de la matriz formada por deposición de la HI:Ar en proporción 2:400. En la parte superior de la figura se presenta el espectro Raman de la matriz formada por deposición de HI:Ar en proporción 1:400 con fines comparativos. Las absorciones presentes a 2243,1 y 2225,6 cm^{-1} se asignaron al monómero, mientras que todas las bandas que se observan a menores números de ondas corresponden a agregados moleculares. En el espectro Raman correspondiente al depósito de HI:Ar en proporción 1:400 las bandas que predominan son las correspondientes al monómero. Al igual que en las experiencias del HBr al aumentar la concentración de HX (X = Br, I) aumenta la concentración de agregados moleculares y por lo tanto la intensidad de las bandas asociadas a estos en los espectros. En la Tabla 12.4 se listan todas las absorciones observadas en los espectros Raman junto con las asignaciones y la comparación con los datos provenientes de la literatura.

12.4 Conclusiones

Durante las dos estadías realizadas en la Universidad de Texas A&M fue posible armar un equipo de matrices para ser acoplado a un espectrómetro Raman. Se realizaron también medidas de prueba de funcionamiento del equipo con sistemas reportados en la bibliografía (CS_2 y HBr aislados en matriz de argón).

Además se realizaron experiencias con el objetivo de caracterizar mediante espectroscopia Raman los complejos moleculares $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Br}_2$ y $\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HBr}$, estudiados previamente por espectroscopia FTIR. Sin embargo, no se observaron en los espectros Raman absorciones que pudieran atribuirse a estos complejos.

También se investigó al yoduro de hidrógeno aislado en matriz de argón mediante espectroscopia Raman. Además se registraron espectros de la mezcla CS_2/HI aislada en matriz de argón con el objetivo de estudiar posibles complejos moleculares entre ambas especies. Análogamente al estudio de las mezclas CS_2/HBr y CS_2/Br_2 , los espectros Raman no presentaron nuevas absorciones que puedan ser atribuidas a posibles complejos moleculares entre las especies.

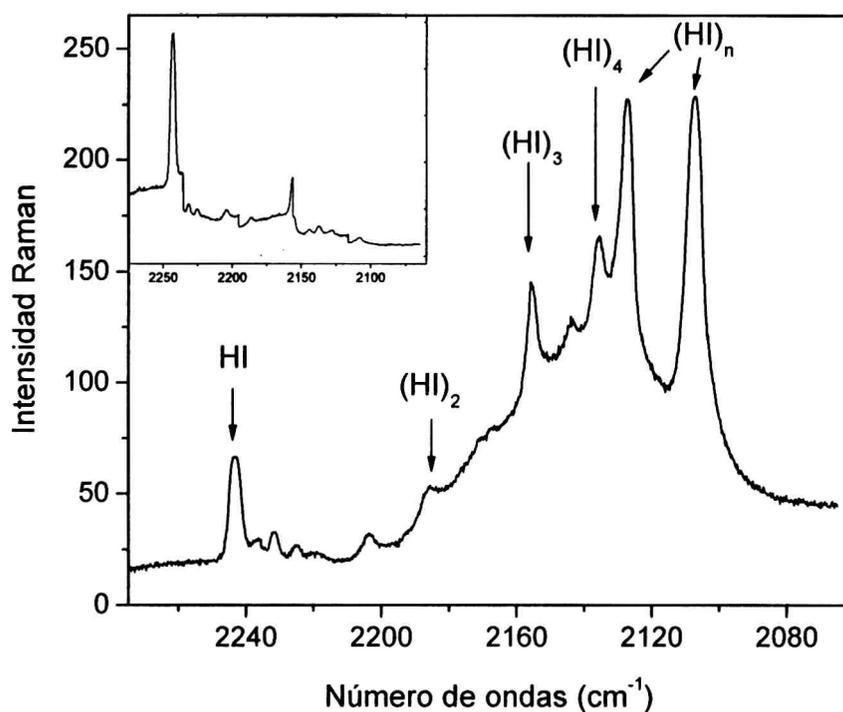


Figura 12.8 Espectro Raman en la región correspondiente al estiramiento H-I de la matriz formada por deposición de HI:Ar 2:400. En la parte superior izquierda de la figura se presenta el espectro Raman correspondiente al depósito HI:Ar en proporción 1:400.

Tabla 12.4 Números de ondas experimentales obtenidos en la región correspondiente al estiramiento HI.

Experimental (matriz de Ar)	Asignación		Reportado
	Especie	Modo Vibracional	ν (cm^{-1})
2243,1	HI	$\nu(\text{HI})$ R(0)	2244,7, ^a 2246 ^b
2231,7	(HI) ₂	$\nu(\text{HI})$ P(1)	2232,9 ^a
2225,6	HI	$\nu(\text{HI})$ P(1)	2226,4 ^a
2204,1	(HI) ₂	$\nu(\text{HI})$ P(1)	2204,1 ^a
	HI	$\nu(\text{HI})$ Q	2204 ^b
2186,9	(HI) ₂	$\nu(\text{HI})$ R(0)	2186,8 ^a
2156,2	(H ₂ O).(HI)	$\nu(\text{HI})$	2156,6 ^a
	(HI) ₃	$\nu(\text{HI})$	2154,7 ^a
	(HI) ₃ cíclico	$\nu(\text{HI})$	2155 ^b
	(HI) ₃ abierto	$\nu(\text{HI})$	2157 ^b
2144,9	(H ₂ O).(HI) ₂	$\nu(\text{HI})$	2144,1 ^a
	(HI) ₄ cíclico	$\nu(\text{HI})$	2144 ^b
2137,6	(HI) ₄ abierto	$\nu(\text{HI})$	2135 ^b
2128	(HI) _n	$\nu(\text{HI})$	2128,8 ^c
2107,2	(HI) _n	$\nu(\text{HI})$	2108 ^c

^a espectroscopia IR (referencia 7); ^b espectroscopia IR (referencia 8);

^c espectroscopia IR (referencia 5).

Como se discutió a lo largo de este capítulo, el nivel de detalle que puede alcanzarse en el estudio de especies aisladas en matrices de gases inertes a través de espectroscopia Raman es inferior al alcanzado mediante la espectroscopia IR. Por esta razón, la mayoría de los estudios de complejos moleculares realizados mediante esta técnica emplean la espectroscopia IR.

Referencias

- ¹ Givan, A.; Loewenschuss, A.; Bier, K. D. y Jodl, H. J. *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 151.
- ² Latajka, Z. y Scheiner, S. *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 37-52, y referencias citadas.
- ³ Perchard, J. P.; Maillard, D.; Schriver, A. y Girardet, C. *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 406.
- ⁴ Maillard, D.; Schriver, A.; Perchard, J. P. y Girardet, C. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 505.
- ⁵ Barnes, A. J.; Hallam, H. E. y Scrimshaw G. F. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3150.
- ⁶ Barnes, A. J.; Hallam, H. E. y Scrimshaw G. F. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3159.
- ⁷ Engdahl, A. y Nelander, B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6118.
- ⁸ Barnes, A. J.; Davies, J. B.; Hallam, H. E. y Howells, J. D. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 246.

CAPÍTULO 13

CONCLUSIONES GENERALES

13.1 Introducción

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio teórico y experimental de diferentes sistemas de complejos moleculares. Los estudios experimentales se llevaron a cabo utilizando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Además los sistemas fueron estudiados por métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad.

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR constituye un medio eficaz para el estudio de complejos moleculares debido al nivel de detalle que puede alcanzarse, como así también a la posibilidad de aislar complejos que no son estables en condiciones normales. Ha sido posible mediante el empleo de esta metodología, el estudio de complejos moleculares obtenidos a partir de dos métodos distintos: aquellos generados por mezcla directa en fase gaseosa de sus componentes y los que se aislaron a través de la fotólisis en condiciones de matriz de especies previamente aisladas.

En el capítulo 12 se discutió sobre las ventajas y desventajas del empleo de la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia Raman. Si bien la espectroscopia Raman es un método que brinda información complementaria a la proporcionada por la espectroscopia IR, posee una sensibilidad menor y por ello no está tan ampliamente difundida para el estudio de complejos moleculares. Se realizaron experiencias mediante esta técnica con el objetivo de caracterizar algunos de los complejos moleculares estudiados previamente mediante espectroscopia IR, sin embargo no fue posible observar en los espectros nuevas absorciones atribuibles a la interacción intermolecular.

Las manifestaciones en los espectros IR de la formación de complejos moleculares pueden ser de dos tipos. Por un lado las señales correspondientes a las moléculas que forman los complejos moleculares (modos intramoleculares) se presentan a distintos números de ondas como consecuencia de la complejación. Además, en algunos casos se produce la activación de modos inicialmente inactivos debido a la pérdida de simetría. Otro tipo de manifestación son los modos propios de los complejos moleculares (modos intermoleculares). Estos modos se presentan a números de ondas bajos, generalmente fuera del alcance de medida de los equipos FTIR comunes y además son de baja intensidad por lo que resulta difícil observarlos. Para la especie $S=C=S \cdots HCl$ (capítulo 10) fue posible observar ambos tipos de manifestaciones. Para todos los demás complejos moleculares presentados en este trabajo solo fue posible caracterizar los modos intramoleculares.

Con el objetivo de sistematizar las preferencias de coordinación de los sistemas estudiados se agruparán en tres grupos distintos. En primer lugar los complejos moleculares formados entre moléculas triatómicas lineales (CS_2 , OCS y $OCSe$) y moléculas diatómicas (halógenos, interhalógenos y halogenuros de hidrógeno). En segundo lugar se discutirán los resultados obtenidos del estudio de aductos de moléculas triatómicas angulares como aquellos formados entre SeX_2 ($X = F, Cl$) y el monóxido de carbono y los formados entre el SH_2 y el sulfuro de carbono. En tercer lugar se discutirán los resultados obtenidos a partir del estudio de una molécula sencilla como es el $BrCl$ interaccionando con moléculas de $BrCl$, Cl_2 , Br_2 y HCl .

13.2 Estudio comparativo de los complejos moleculares formados entre moléculas triatómicas lineales (CS_2 , OCS y $OCSe$) y moléculas diatómicas (halógenos, interhalógenos y halogenuros de hidrógeno)

La molécula de sulfuro de carbono forma con halógenos e interhalógenos XY ($X = Cl, Br, I$) complejos moleculares 1:1 que presentan una estructura plana con un ángulo intermolecular cercano a los 90° . El análisis NBO permite explicar el mecanismo de interacción en términos del modelo "donor-aceptor". La mayor contribución a la

estabilización orbital se produce a través de uno de los orbitales no ligantes del S con el orbital vacante σ^* de la molécula de XY, siendo esta interacción máxima cuando el ángulo intermolecular es cercano a los 90° . Con los interhalógenos XY el sulfuro de carbono puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos, según el átomo de S se encuentre coordinado por el átomo X o Y: $S=C=S\cdots XY$ y $S=C=S\cdots YX$. Los cálculos de energías de interacción muestran una marcada preferencia hacia la coordinación a través del átomo menos electronegativo.

Los complejos moleculares del CS_2 y XY fueron generados en fase gaseosa a través de la mezcla de sus componentes y estudiados empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. La irradiación de los depósitos con luz UV-Vis de amplio espectro resultó una herramienta fundamental para la interpretación de los resultados. Así, en los espectros FTIR correspondientes al depósito de la mezcla $CS_2/BrCl$ solo fue posible observar al complejo molecular más estable $S=C=S\cdots BrCl$. Sin embargo, el aducto $S=C=S\cdots ClBr$ fue generado durante los primeros minutos de irradiación de la matriz. En la Tabla 13.1 se presentan las absorciones correspondientes al estiramiento antisimétrico de la molécula de CS_2 en los complejos moleculares determinadas experimentalmente junto con los corrimientos observados respecto a la molécula de CS_2 libre aislada en matriz. Además en la Tabla 13.1 se comparan los valores obtenidos para las energías de interacción de estas especies.

Continuando con el estudio de complejos moleculares del sulfuro de carbono se estudiaron los aductos formados entre el CS_2 y los halogenuros de hidrógeno, $S=C=S\cdots HX$ ($X = Cl, Br$). En estos sistemas solo fue posible caracterizar una única forma isomérica para cada complejo molecular. Este hecho experimental está de acuerdo con los resultados provenientes del estudio teórico que predicen la existencia de una única especie entre CS_2 y HX ($X = Cl, Br$), donde la interacción se produce a través del átomo de S del sulfuro de carbono y del H del halogenuro de hidrógeno. Al igual que en los complejos moleculares del sulfuro de carbono con halógenos e interhalógenos la interacción intermolecular puede explicarse a través del modelo "donor-aceptor". La

mayor contribución a la energía de estabilización orbital proviene de la interacción entre un orbital no ligante del átomo de S (donor) y el orbital σ^* de la molécula de haluro de hidrógeno (aceptor).

Tabla 13.1 Comparación de los números de ondas, corrimientos y energías de interacción para complejos moleculares formados entre moléculas triatómicas (CS_2 , OCS y OCSe) y moléculas diatómicas (halógenos, interhalógenos y halogenuros de hidrógeno).

Complejo Molecular	Experimental (matriz de Ar)		ΔE (Kcal/mol) ^b
	ν (cm^{-1}) ^a	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}_2$	1526,6	-1,5	-0,46
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Br}_2$	1524,5	-3,6	-0,40
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{ClBr}$	1473,8 ^c	-4,5	-0,08
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{BrCl}$	1471,7 ^c	-6,6	-0,94
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{ClI}$	1520,4	-7,7	-0,20
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{ICl}$	1519,1	-9,0	-1,34
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{IBr}$	1519,7	-8,4	-0,81
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$	1525,7	-2,4	-0,51
$\text{S}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{HBr}$	1525,8	-2,3	-0,35
$\text{O}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{Cl}_2$	2050,4	+0,8	-0,46
	2050,6 ^d	+1,0	
$\text{a-S}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	2047,1	-2,5	-0,44
	2046,9 ^d	-2,7	
$\text{b-S}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	2043,1	-6,5	-0,40
$\text{b-O}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{FCl}$	2046,8	-2,8	-0,04
$\text{O}=\text{C}=\text{S}\cdots\text{ClF}$	2058,6	+9,0	-1,84
	2058,7 ^d	+9,1	
$\text{a-S}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{ClF}$	2039,8	-9,8	-1,14
	2039,9 ^d	-9,7	

Complejo Molecular	Experimental (matriz de Ar)		ΔE (Kcal/mol) ^b
	ν (cm ⁻¹) ^a	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	
O=C=S...Br ₂	2053,3	+3,7	-1,37
a-S=C=O...Br ₂	2040,3	-9,3	-0,42
b-S=C=O...Br ₂	2044,2	-5,4	-0,24
O=C=S...ClBr	2050,1 ^d	+0,5	-0,27
O=C=S...BrCl	2051,7 ^d	+1,9	-1,10
S=C=O...ClBr	2047,1 ^d	-2,5	-0,24
S=C=O...BrCl	2045,3 ^d	-4,3	-0,83
O=C=S...ICl	2058,4	+8,8	-1,09
S=C=O...ClI	2035,9	-13,7	-0,05
S=C=O...ICl	2031,1	-18,5	-1,18
O=C=S...IBr	2003,7 ^c	+6,7	-1,33
O=C=Se...F ₂	2011,4	+2,4	-1,38
O=C=Se...Cl ₂ ^e	2013,8	+4,8	-0,56
O=C=Se...Br ₂ ^e	2017,1	+8,1	-0,57
Se=C=O...Br ₂ ^e	1996,4	-12,6	+0,35

^a $\nu_{as}CS_2$ en los complejos del CS₂ y ν_{CO} en los complejos del OCS y OCSe; ^b Valores de ΔE obtenidos mediante el método B3LYP utilizando diferentes funciones base. En los complejos moleculares formados entre el CS₂ y XY se utilizó el conjunto 6-31+G* para todos los átomos excepto para el I, para el cual se empleó LANL2DZ. Para los restantes complejos moleculares se utilizó el conjunto base aug-cc-pVDZ para todos los átomos con excepción del I y Br (solo en los complejos de Br₂) para los cuales se utilizó la base LANL2DZ. Los complejos moleculares b-SCO...Cl₂ y b-SCO...Br₂ fueron estudiados utilizando el conjunto base B3LYP/6-31+G*; ^c correspondiente al estiramiento en el isotópomo de ¹³C; ^d obtenidos a través de la descomposición fotoquímica de una especie previamente aislada en la matriz; ^e Ref. 7 del capítulo 7.

En el capítulo 7 se presentaron los resultados obtenidos del estudio de complejos moleculares formados entre el seleniuro de carbonilo y la molécula de F_2 . El OCSe puede formar al menos dos complejos moleculares distintos con la molécula de F_2 , según se produzca la interacción a través del átomo de Se o de O. Sin embargo, los cálculos de energías de interacción y de estabilización orbital muestran una preferencia hacia la coordinación a través del átomo de Se. De hecho, experimentalmente solo fue posible observar señales provenientes del complejo molecular $O=C=Se \cdots F_2$. El mismo comportamiento fue reportado en complejos moleculares formados entre el OCSe y Cl_2 , Br_2 (Ref. 7 del capítulo 7). En la Tabla 13.1 se presentan los valores obtenidos para la absorción más intensa, ν_{CO} , de la molécula de OCSe junto con los corrimientos respecto a la molécula de OCSe libre. Con fines comparativos se incluyeron los valores reportados para los complejos moleculares formados entre el OCSe y los halógenos Cl_2 y Br_2 .

Los complejos moleculares formados entre el sulfuro de carbonilo y diferentes halógenos e interhalógenos (Cl_2 , ClF , Br_2 , $BrCl$, ICl y IBr) fueron también estudiados en este trabajo. Las distintas especies fueron aisladas en matriz a partir de la mezcla en fase gaseosa de sus componentes diluidos en argón. Además, los complejos moleculares formados entre el OCS y Cl_2 , ClF y $BrCl$ pudieron también aislarse a través de la fotólisis de los correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos, $ClC(O)SCl$, $FC(O)SCl$ y $ClC(O)SBr$, en condiciones de matriz.

La molécula de OCS puede formar dos tipos de complejos moleculares distintos, según la interacción se produzca a través del átomo de oxígeno o de azufre. Además, con los interhalógenos XY se plantea la posibilidad de interacción a través de X o de Y , dando origen a cuatro complejos moleculares distintos: $O=C=S \cdots XY$, $O=C=S \cdots YX$, $S=C=O \cdots XY$ y $S=C=O \cdots YX$. Comparando las energías de interacción obtenidas se observa que la interacción es más favorable a través del átomo menos electronegativo de la molécula de XY , al igual que lo observado para los complejos moleculares formados entre CS_2 y moléculas de

interhalógenos. De manera análoga a los complejos del OCSe se observa una menor preferencia hacia la coordinación a través del átomo de O de las moléculas de OCW (W = S, Se). Esto puede explicarse también a través del modelo "donor-aceptor". En los complejos moleculares formados entre el OCSe y los halógenos y en la mayoría de los complejos moleculares del OCS con halógenos e interhalógenos la molécula de OCW (W = S, Se) actúa como donador de electrones a través de uno de los orbitales no ligantes ya sea del átomo de O o del átomo W (W = S, Se). Esta transferencia de carga es más efectiva cuando el átomo involucrado posee menor electronegatividad. Así, el orden para las energías de interacción de los complejos moleculares formados entre el OCS y los interhalógenos XY (con X menos electronegativo que Y) es: $OCS \cdots XY > SCO \cdots XY > OCS \cdots YX > SCO \cdots YX$. En la Tabla 13.1 se presentan las absorciones correspondientes al estiramiento CO junto con los corrimientos para los complejos moleculares del OCS y XY observados experimentalmente. Además, se listan los valores correspondientes a las energías de interacción.

13.3 Estudio comparativo de diferentes complejos moleculares de moléculas triatómicas angulares (SeF₂, SeCl₂ y SH₂)

Se estudiaron los complejos moleculares formados entre los dihaluros de selenio SeX₂ (X = F, Cl) y la molécula de monóxido de carbono. En la Tabla 13.2 se presentan las principales absorciones observadas y las energías de interacción calculadas utilizando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Mediante el estudio computacional se obtuvieron cuatro complejos distintos para cada dihaluro de selenio. Estos complejos moleculares pueden clasificarse según la interacción con la molécula de CO se produzca a través del átomo de halógeno o del átomo de selenio de la molécula de SeX₂ (X = F, Cl). Además el monóxido de carbono puede interaccionar a través del átomo de oxígeno o de carbono. El cálculo de las energías de interacción para los diferentes complejos moleculares predice una mayor estabilidad para aquellos en donde la interacción se produce a través del átomo de selenio del SeX₂ (X = F, Cl) y el átomo de carbono del CO (estos

complejos fueron denominados C-SeF₂⋯CO y C-SeCl₂⋯CO). Solo los complejos moleculares donde la molécula del dihaluro interacciona a través del átomo de Se presentan un elevado carácter “donor-aceptor” debido principalmente a la interacción entre uno de los orbitales no ligantes ya sea del O o del C de la molécula de CO (donor) y el orbital orbital σ* del dihaluro de selenio (aceptor).

A partir de la fotólisis de la mezcla OCSe/X₂ (X = F, Cl) aislada en matriz de argón fue posible caracterizar únicamente al complejo molecular más estable de cada uno de los dihaluros de selenio, observándose un acuerdo excelente entre los corrimientos experimentales y los calculados.

Tabla 13.2 Comparación de los números de ondas y energías de interacción para diferentes complejos moleculares de moléculas triatómicas angulares (SeF₂, SeCl₂ y SH₂). Entre paréntesis se muestran los corrimientos respecto a las moléculas libres.

Complejo Molecular	Experimental (matriz de Ar)			ΔE ^b (Kcal/mol)
	v _{as} EX ₂ (cm ⁻¹)	v _{as} EX ₂ (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹) ^a	
C-SeF ₂ ⋯C≡O	657,0 (-14,5)	685,8 (-13,0)	2160,5 (+22,3)	-1,17
C-SeCl ₂ ⋯C≡O	-	402,1 (-12,9)	2145,9 (+7,7)	-0,72
H ₂ S⋯S=C=S	2623,1 (-6,0)	2576,7 (-4,8)	1526,5 (-1,6)	-0,15

E = S, Se; X = F, Cl, H

^a νCO en los complejos de SeX₂ (X = F, Cl) y ν_{as}CS₂ en el complejo molecular H₂S⋯S=C=S; ^b valores de ΔE obtenidos mediante el método B3LYP utilizando las funciones base 6-31+G* para los complejos de SeX₂ (X = F, Cl) y aug-cc-pVDZ para la especie H₂S⋯S=C=S.

El aducto H₂S⋯S=C=S fue generado en fase gaseosa a través de la mezcla de sus componentes y estudiado empleando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la

espectroscopia FTIR. Este complejo molecular no posee un carácter "donor-aceptor" importante. La energía de estabilización orbital es de un orden de magnitud inferior respecto a los complejos moleculares análogos $S=C=S\cdots HX$ ($X = Cl, Br$). Además, a diferencia de lo que sucede en estos complejos, la molécula de CS_2 actúa como aceptor de electrones.

13.4 Complejos moleculares del BrCl

Fue posible obtener evidencias experimentales de la formación de complejos moleculares entre las especies Cl_2 , Br_2 , BrCl. Los espectros FTIR de la mezcla tanto en fase gaseosa como en condiciones de matriz mostraron la activación de los estiramientos correspondientes a las moléculas de Cl_2 y Br_2 . En los espectros de matriz se observó una serie de bandas alrededor de 430 cm^{-1} que fueron asignadas al BrCl complejoado. A partir de lo observado en los espectros de las mezclas en donde se varió la proporción de Br_2 y con ayuda de los cálculos teóricos se relacionaron las absorciones experimentales a los complejos moleculares $BrCl\cdots Cl_2$, $BrCl\cdots Br_2$, $BrCl\cdots BrCl$, $ClBr\cdots BrCl$ y $ClBr\cdots Br_2$.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO

1. Rosana M. Romano, A. Lorena Picone y Anthony J. Downs. "Matrix-Isolated van der Waals Complexes formed between CS₂ and Dihalogen Molecules XY, where XY = Cl₂, Br₂, BrCl, ICl, or IBr." *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 12129-12135.
2. Jovanny A. Gómez Castaño, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano, Helge Willner y Carlos O. Della Védova. "Early Barriers in the Matrix Photochemical Formation of *syn-anti* Randomized FC(O)SeF from OCSe:F₂ Complex" *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9355-9361.
3. A. Lorena Picone, Carlos O. Della Védova, Helge Willner, Anthony J. Downs y Rosana M. Romano. "Experimental and theoretical characterization of different molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y = F, Cl and Br) and their role in matrix-photochemical reactions." Manuscrito en preparación.
4. A. Lorena Picone y Rosana M. Romano. "Infrared Matrix-Isolation and Theoretical Studies of the CS₂⋯HX (X = Cl, Br) Molecular Complexes." Manuscrito en preparación.