

Custodio Castro Michelle T.<sup>1</sup>, Della Védova Carlos O.<sup>1</sup>, Willner Helge<sup>2</sup> y Romano Rosana M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

<sup>2</sup>Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, Alemania.  
mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, en combinación con la espectroscopia FTIR, permite aislar y estudiar complejos moleculares. Estas especies, que pueden considerarse como complejos "prerreactivos" son importantes como iniciadores de reacciones (1).

El sulfuro de carbono forma complejos moleculares angulares con moléculas de halógenos e interhalógenos (2). En este caso, la interacción puede producirse entre uno de los átomos de S del CS<sub>2</sub> y el átomo de Cl o el de F del interhalógeno.

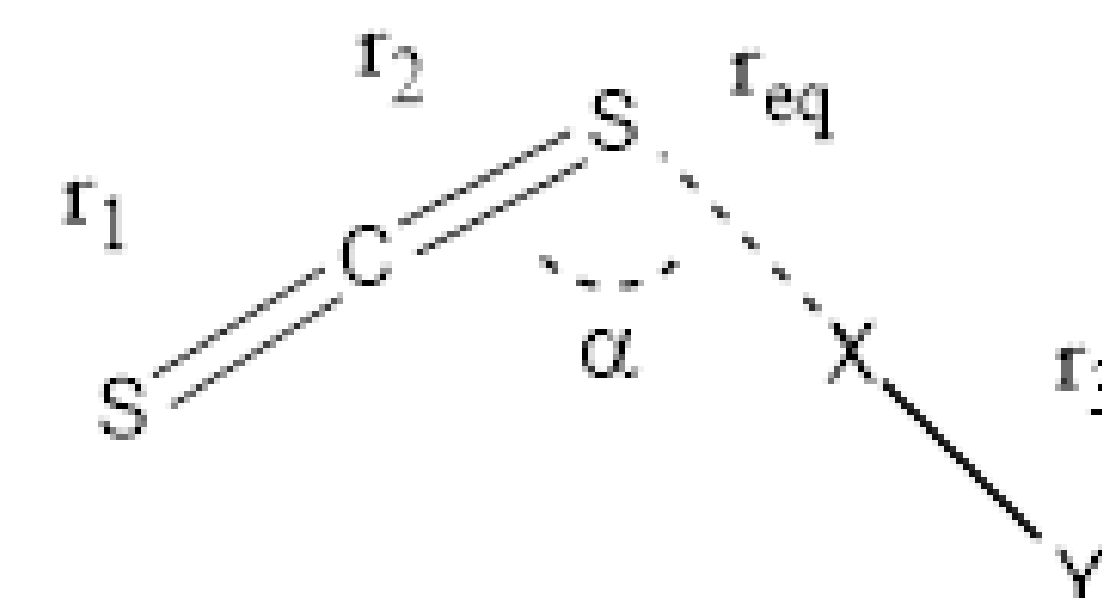


Figura 1. Representación esquemática del complejo molecular entre el CS<sub>2</sub> y XY.

## RESULTADOS

Mezclas de CS<sub>2</sub>:CIF:Ar fueron codepositadas en una ventana enfriada a ~ 15 K. Se tomaron espectros FTIR y se compararon con los espectros de CS<sub>2</sub> y de CIF aislados en matriz de Ar en las mismas condiciones experimentales.

Se optimizaron las dos posibles estructuras con métodos computacionales y se compararon los espectros IR simulados con los experimentales, especialmente las diferencias con respecto a los espectros de los monómeros.

- Se detectaron absorciones en el espectro de la mezcla CS<sub>2</sub>:CIF atribuibles a un complejo molecular entre estas especies, asignadas a  $\nu_{as}(S=C=S)$  y  $\nu(CI-F)$ .
- La irradiación de la matriz produce la desaparición de estas bandas IR, con un comportamiento cinético que permite asociarlas a una única especie.

Tabla 1. Números de ondas experimentales y calculados con la aproximación B3LYP/6-311G(d,p) y asignación tentativa. Se incluyen las intensidades relativas entre paréntesis.

SCS...CIF	Matriz de Ar $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> B3LYP/6-311+G(d,p)		Asignación
	CS <sub>2</sub>	CIF		SCS...CIF	SCS...FCI	
2169,5	2177,8	-	-8,3			$\nu_{as}(SCS)+2$ $\nu_s(SCS)$
1522,2	1527,9	-	-5,7	-6,2	-1,9	$\nu_{as}(SCS)$
718,5	-	770,0) 767,1)	-48,6	-93,3	+0,7	$\nu(^{35}Cl-F)$
712,2	-	762,8) 759,9)	-47,7	-92,2	+0,5	$\nu(^{37}Cl-F)$
	400,2) 397,8)			+5,7 -4,2	+1,1	$\delta(SCS)$

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu_{complejo} - \nu_{monomero}$

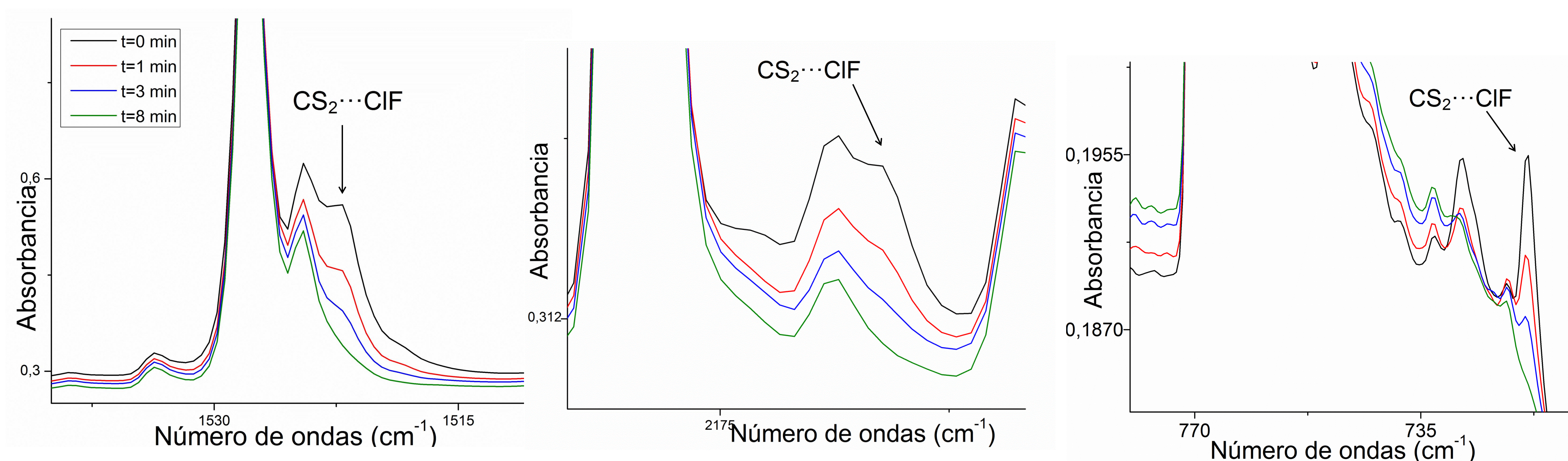


Figura 2. Espectros FTIR experimentales, luego del depósito (línea negra) y después de la exposición a la luz durante 1,3 y 8 minutos (de arriba hacia abajo).

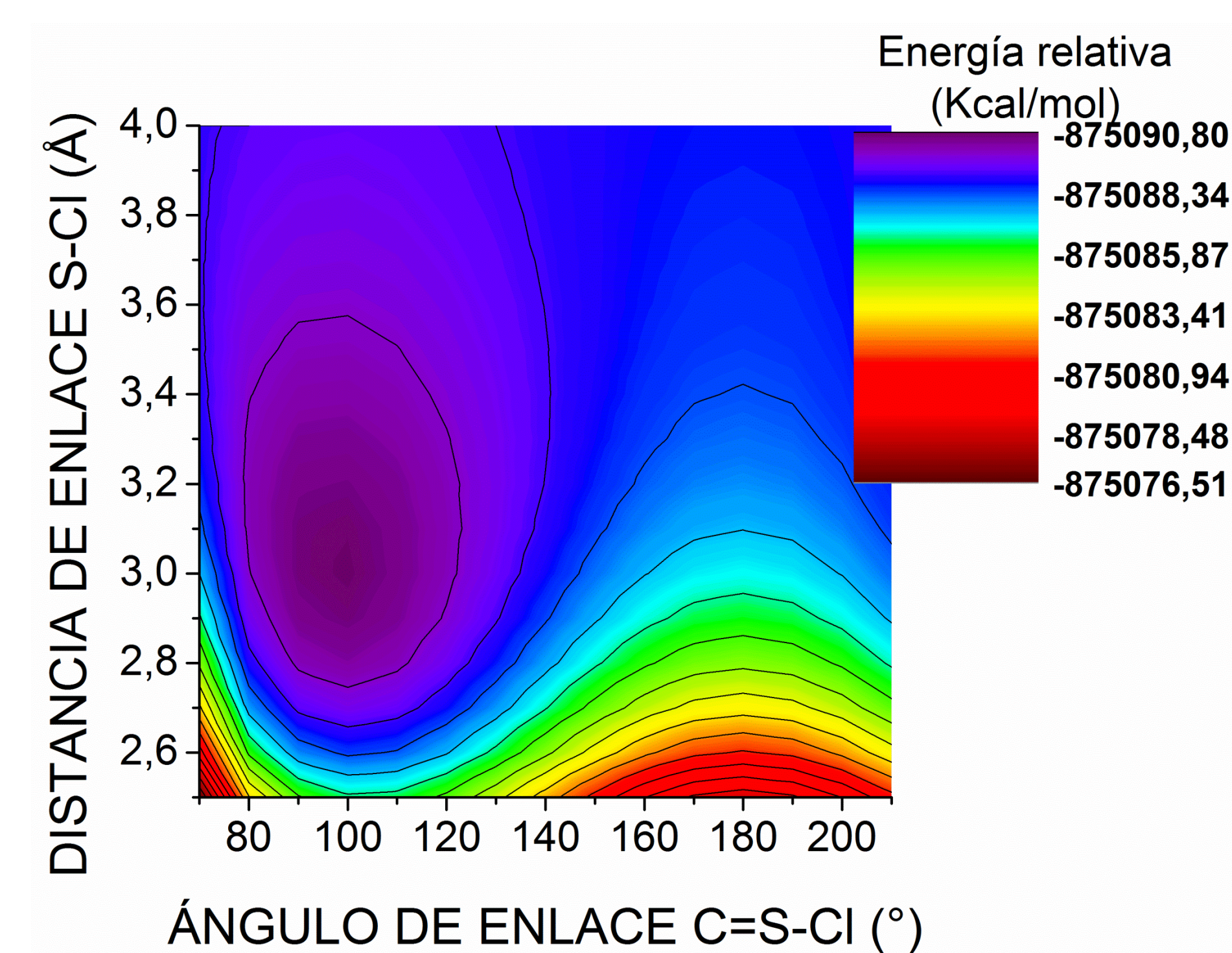


Figura 3. Variación de la energía potencial del complejo SCS...CIF en función de la distancia de enlace S-Cl y el ángulo de enlace C=S-Cl

Se calcularon además las diferencias de energía, con las correcciones correspondientes (por superposición de base y de geometría).

Todos los cálculos computacionales se realizaron con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p).

Tabla 2.  $\Delta E^{S/Corr}$ ,  $\Delta E^{CP}$ ,  $\Delta E$ , correcciones BSSE y GEOM, carga transferida (q), energía de estabilización donador-aceptor calculados con la aproximación B3LYP/6-311+G (d,p).

Complejo molecular	$\Delta E^{S/Corr}$ (kcal/mol)	$\Delta E^{CP}$ (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	$\Delta E$ (kcal/mol)	q (e)	$E_{i \rightarrow j}^{(2)}$	Interacción orbital
CS <sub>2</sub> ...CIF	-3,48	-1,89	-0,33	-1,26	-3,15	0,0894	-9,79	$\eta_S \rightarrow \sigma_{CIF}^*$
CS <sub>2</sub> ...FCI	-1,84	-1,70	-0,48	-1,30	-1,36	0,0013	-0,71	$\eta_S \rightarrow \sigma_{FCI}^*$

## CONCLUSIONES

### COMPLEJO CS<sub>2</sub>...CIF

En base a los corrimientos calculados los espectros experimentales pudieron ser asociados a esta especie. Además resultó energéticamente más favorable que el complejo CS<sub>2</sub>...FCI.

A partir de un análisis NBO se interpretó la formación del complejo a través de una transferencia de carga desde el par de electrones libres del S al orbital sigma antienlazante del enlace Cl-F.

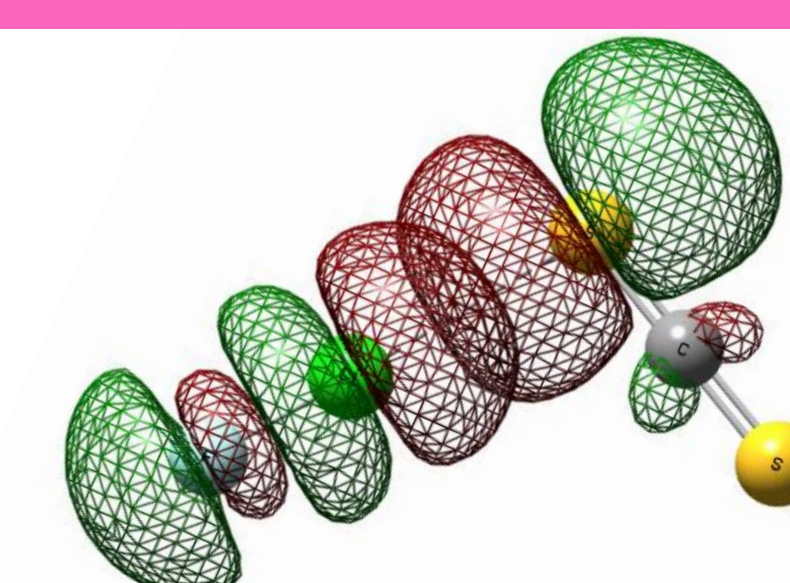


Figura 4. Representación esquemática de la interacción entre orbitales más importante del complejo SCS...CIF.

## REFERENCIAS

- Picone, A. L., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. J., Romano, R. M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12(3), 563-571.
- Romano, R. M., Picone, A. L., Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 12129-12135.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento por su apoyo financiero al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).