

Custodio Castro Michelle T.¹, Della Védova Carlos O.¹, Willner Helge² y Romano Rosana M.¹

¹CEQUINOR (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.

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

INTRODUCCIÓN

Las reacciones fotoquímicas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas constituyen una vía alternativa de preparación de nuevas especies moleculares, especialmente aquellas que son inestables a temperatura ambiente.

En la técnica de aislamiento en matrices el gas inerte empleado se encuentra en concentraciones mucho más elevadas que los reactivos, formando una red sólida –entorno rígido- debido a las temperaturas de trabajo (cercasas a 15 K).

Compuestos del tipo XC(S)SY (X,Y = Cl, Br, I) han sido reportados previamente por el grupo de investigación, utilizando la técnica de matrices (1). En este trabajo se propone la formación de productos noveles y su posterior caracterización mediante espectroscopia FTIR a partir de la reacción fotoquímica entre el CS₂ y CIF en una matriz de Ar

RESULTADOS

La mezcla CS₂:CIF:Ar con relación 1:2:200 torr fue codepositada sobre una ventana enfriada a 15 K.

La matriz resultante fue irradiada con radiación UV-visible ($\lambda > 225$ nm) durante 1,3,8,15,45 y 90 min.

Se tomó un espectro luego del codepósito y después de cada irradiación.

Tabla 1. Números de ondas seleccionados y asignaciones tentativas de las absorciones observadas en los espectros FTIR luego de irradiar CS₂ y CIF en matriz de Ar

Matriz de Ar	Asignación propuesta		Número de ondas reportados previamente
ν (cm ⁻¹)	Especie	Modo vibracional	ν (cm ⁻¹)
1481,9	Cl...SCS	$\nu_{as}(SCS)$	1481,5 ¹
1353,6)	SCF ₂	$\nu(C=S)$	1354,0 ²
1346,0)			
1228,9)	syn-FC(S)SCI	$\nu(C=S)$	
1226,0)			
1213,5)	anti-FC(S)SCI	$\nu(C=S)$	
1208,2)			
1161,8	syn-CIC(S)SF	$\nu(C=S)$	
1061,8	anti-CIC(S)SF	$\nu(C=S)$	
976,3	syn-FC(S)SCI	$\nu(C-F)$	
802,7	anti-CIC(S)SF		
782,2)	CISF	$\nu(S-F)$	778 ³
779,2)			

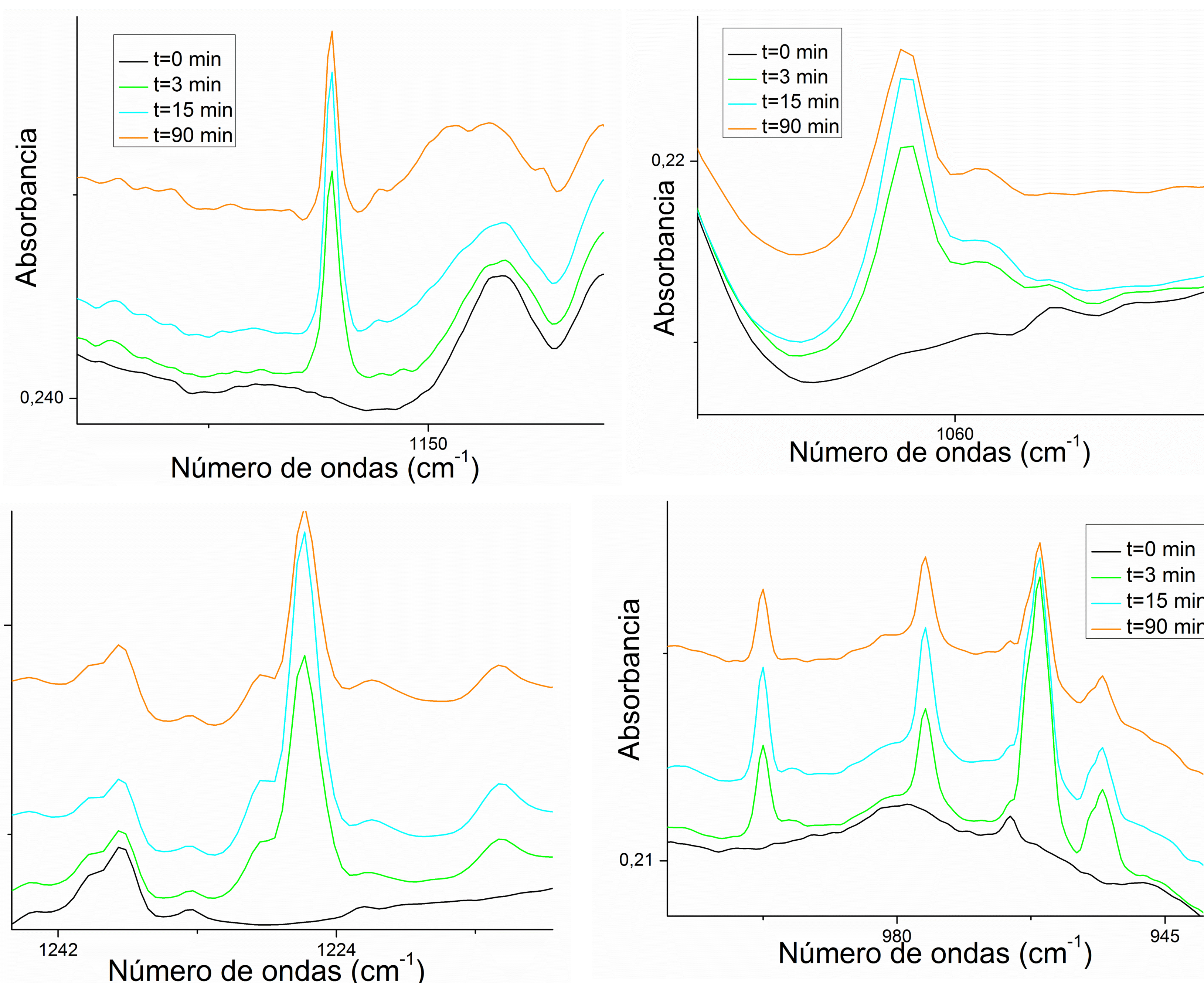


Figura 1. Espectros de una matriz que inicialmente contenía CS₂ y CIF, antes y después de ser irradiada (de abajo hacia arriba)

Análisis del comportamiento de las absorciones IR con el tiempo de irradiación. Se observó la aparición de nuevas bandas con la misma cinética

Comparación con los espectros teóricos, aproximación B3LYP/6-311G (d,p)

Se asociaron las nuevas bandas a las especies CIC(S)SF y FC(S)SCI, cada una con sus conformeros syn y anti.

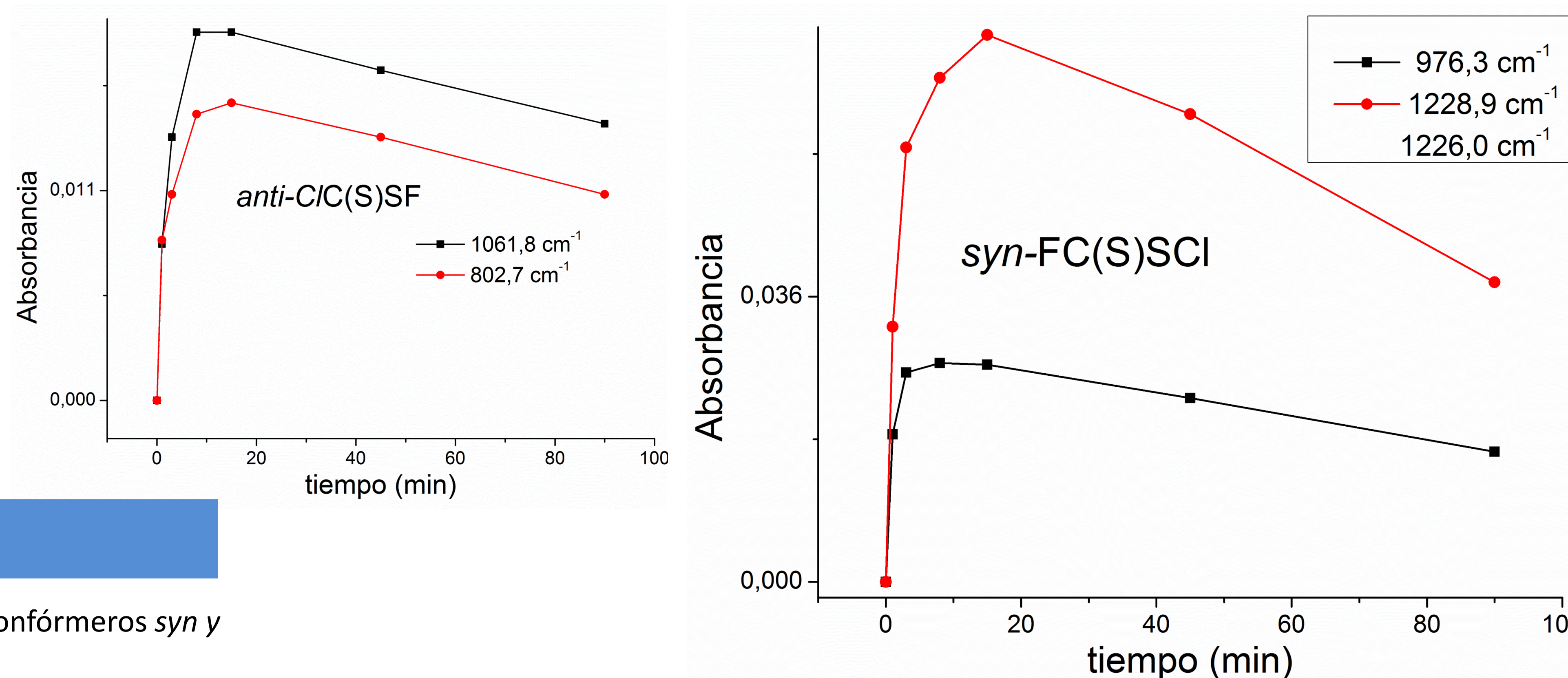


Figura 2. Gráficos de intensidad de absorción en función del tiempo de irradiación.

CONCLUSIONES

Tabla 1. Diferencias de las funciones termodinámicas (Kcal/mol) calculadas para los conformeros syn y anti de las moléculas FC(S)SCI y CIC(S)SF con la aproximación B3LYP/6-311G (d,p).

Conformero	ΔG° (Kcal/mol)	ΔE° (Kcal/mol)
syn-FC(S)SCI	0,82	0,78
anti-FC(S)SCI	0,00	0,00
syn-CIC(S)SF	2,3	2,18
anti-CIC(S)SF	0,00	0,00

- Complejo CS₂...CIF involucrado en la formación de las nuevas especies.
- Los estudios teóricos predicen que los conformeros anti-FC(S)SCI y anti-CIC(S)SF presentan menor energía.

REFERENCIAS

- 1) Tobón, Y. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4692-4703.

AGRADECIMIENTOS

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