

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

FOTOQUÍMICA DE MATRICES DE GASES INERTES A TEMPERATURAS CRIOGENICAS
CONTENIENDO FLÚOR MOLECULAR

Custodio Castro, Michelle Tatiana

Romano, Rosana (Dir.)

Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

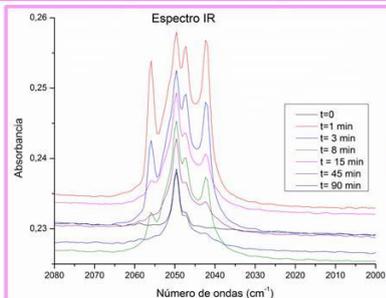
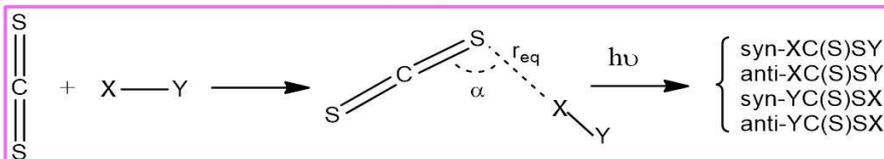
PALABRAS CLAVE: Aislamiento en Matrices, Especies Reactivas, Mecanismos Fotoquímicos.

MATRIX PHOTOCHEMICAL STUDIES OF MOLECULAR FLUORINE AT CRYOGENIC TEMPERATURES

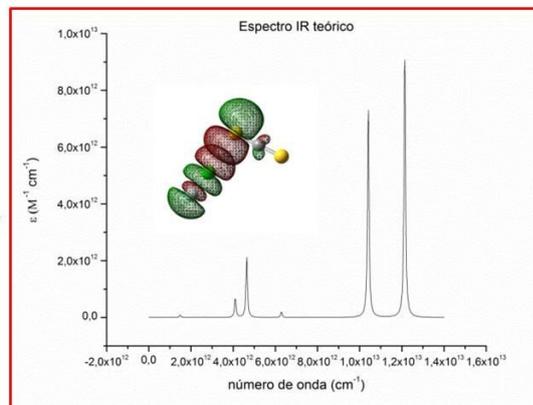
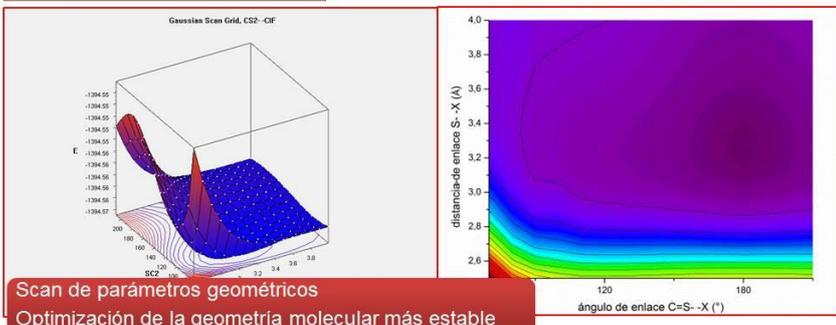
KEYWORDS: Matrix Isolation, Reactive Species, Photochemical Mechanisms.

Resumen gráfico

FOTOQUÍMICA DE MATRICES



CÁLCULOS TEÓRICOS



Resumen

Nuestro grupo de investigación ha logrado obtener previamente especies de fórmula $XC(S)SY$ y $XC(O)SeY$ [1, 2], siendo X e Y halógenos, a partir de la reacción fotoquímica en matrices de gases inertes a temperaturas de aproximadamente 15 K entre una molécula triatómica, CS_2 o $OCSe$, y una molécula de halógeno (X_2) o interhalógeno (XY).

Debido a las bajas temperaturas las interacciones entre moléculas son minimizadas, así como también las transiciones rotacionales. Las especies aisladas se encuentran muy diluidas respecto al gas inerte, en general en proporciones entre 1:200 y 1:1000. Por este motivo la probabilidad de que se encuentren aisladas dos especies en el mismo sitio de matriz es baja. La formación de complejos 1:1 entre las distintas especies depositadas en la matriz, que pueden actuar como “complejos prerreactivos”, es de suma importancia para la evolución de la reacción fotoquímica. Una herramienta fundamental para el estudio de compuestos noveles, ya que se carece de referencias bibliográficas, son los estudios teóricos que surgen a partir de la química computacional.

En este trabajo de tesis se realizó el análisis de reacciones fotoquímicas en matriz de Ar entre CS_2 y ClF seguidas mediante espectroscopia FTIR. Para interpretar los cambios observados en los espectros IR se estudiaron teóricamente los posibles complejos prerreactivos 1:1 $CS_2:ClF$ y las moléculas del tipo $XC(S)SY$, empleando el software Gaussian03. Los cálculos fueron realizados con la aproximación B3LYP/6-311+(d,p).

En el caso de los complejos intermoleculares, se realizó un estudio de la variación de energía potencial en función del ángulo que se forma entre

los átomos $C=S-X$ y la distancia de enlace $S-X$, con el objetivo de encontrar la geometría de menor energía. Se tuvo en cuenta que la interacción podía ocurrir a través del átomo de S y cualquiera de los dos halógenos (X e Y), en base a bibliografía de complejos similares. Mediante el análisis NBO se estudió la naturaleza de la interacción orbital, y se realizaron las correcciones por superposición de bases y geometría (BSSE y GEOM).

Se optimizaron las geometrías moleculares, y se calcularon los espectros IR teóricos, utilizando el mismo método de los conformeros syn- y anti- $XC(S)SY$, que corresponden a los posibles productos fotoquímicos. Estos constituyen una herramienta fundamental para su posterior comparación con los espectros experimentales.

Agradecimientos: A la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET (PUE-17-BD20170173CO)-y a la UNLP (UNLP-11/X822) por el apoyo financiero.

Referencias

1. Y. A. Tobón, R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4692.
2. J. A. Gómez Castaño, R. M. Romano, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121, 2878.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/114209>