

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE MECANISMOS DE REACCIONES SÓLIDO-LÍQUIDO Y SÓLIDO-VAPOR MEDIANTE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS *IN-SITU*

Pelúas, Melina Gisella

Della Védova, Carlos O. (Dir.), Romano, Rosana M (Coir.)

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

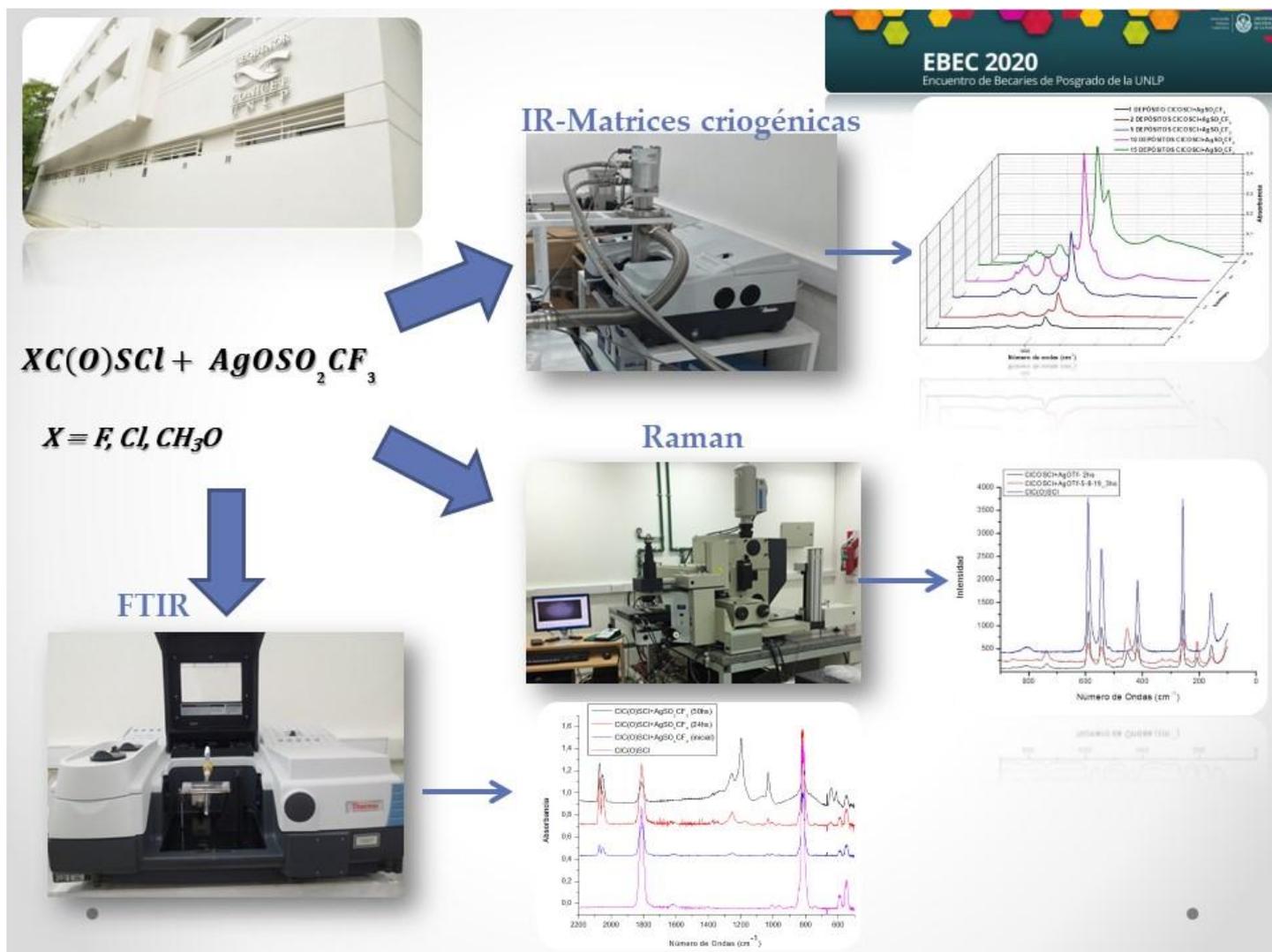
peluasmelina@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Espectroscopia Infrarroja, Raman, Matrices Criogénicas.

STUDY OF SOLID-LIQUID AND SOLID-VAPOR REACTION MECHANISMS USING *IN-SITU* SPECTROSCOPIC METHODS

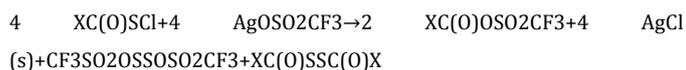
KEYWORDS: Infrared Spectroscopy, Raman, Cryogenic Matrices.

Resumen gráfico



Resumen

En este trabajo se emplearon diferentes estrategias para el seguimiento de reacciones in-situ por métodos espectroscópicos, con el objetivo de detectar intermediarios reactivos que permitan interpretar los mecanismos de reacción. Ahora, con la reciente llegada de un nuevo equipamiento de base espectroscópica infrarroja, y sus accesorios step scan y rapid scan, los resultados y la experiencia presentes servirán como plataforma para el nuevo estudio que se facilitará gracias a la experiencia ya adquirida. En particular ya se estudiaron reacciones entre compuestos de fórmula general $\text{XC}(\text{O})\text{SCL}$, con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ y CH_3O , y la sal triflato de plata, $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$. Reacciones con los derivados conteniendo F y Cl , fueron realizadas con anterioridad por nuestro grupo de investigación dando como resultado la obtención de especies $\text{XC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$, con $\text{X} = \text{F}$ y Cl . En estas síntesis, además de la formación de AgCl , se espera que el destino del azufre del tioéster pueda ser explicado a través de un mecanismo no directo. Este hecho está de acuerdo con la estabilidad relativamente baja esperada para moléculas conteniendo el enlace $\text{S}=\text{O}$. Una posible reacción final, consistiría en que mediante la intermediación del éster sulfénico, se llegue a un producto final, de acuerdo a la siguiente reacción:



Para poder estudiar los mecanismos de estas reacciones se llevaron a cabo seguimientos in situ en diferentes condiciones de reacción. Se realizaron tres tipos de experiencias diferentes:

Reacciones “en vuelo” entre el vapor de $\text{XC}(\text{O})\text{SCL}$, con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}$, diluido en Ar y la sal sólida, y posterior depósito de los productos resultantes en una ventana enfriada a aproximadamente 12 K, empleando la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

Reacciones heterogéneas gas-sólido. Estas reacciones se llevaron a cabo en una celda cerrada, previamente evacuada, con ventanas transparentes a la radiación IR que permiten tomar espectros de manera continua, y de esta forma monitorear el transcurso de la reacción.

Reacciones heterogéneas líquido-sólido. Para estas experiencias se utilizó una celda especialmente diseñada, que permite monitorear la evolución de la reacción mediante la medida de espectros Raman.

La identidad de los productos, productos secundarios y/o intermedios de reacción se analizaron por comparación con espectros IR y Raman de especies conocidas y con la simulación computacional para el caso de sustancias no reportadas.

Agradecimientos: al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), a la Fac. de Cs Exactas, UNLP, a la UNLP (11/X822) y a la ANPCyT (PICT-2018-4355) por el apoyo financiero. Ref: Della Védova; Downs ; Novikov ; Oberhammer ; Parsons ; Romano y Zawadski, A. Inorg. Chem. 2004, 43, 4064-4071. Della Védova; Downs; Moschione ; Parsons y Romano. Inorg. Chem. 2004, 43, 8143-8149. Trautner; Della Védova; Romano y Oberhammer. Molec. Struct. 2006, 784, 272–275.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/114323>