

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

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

Custodio Castro, Michelle Tatiana

Romano, Rosana M (Dir.)

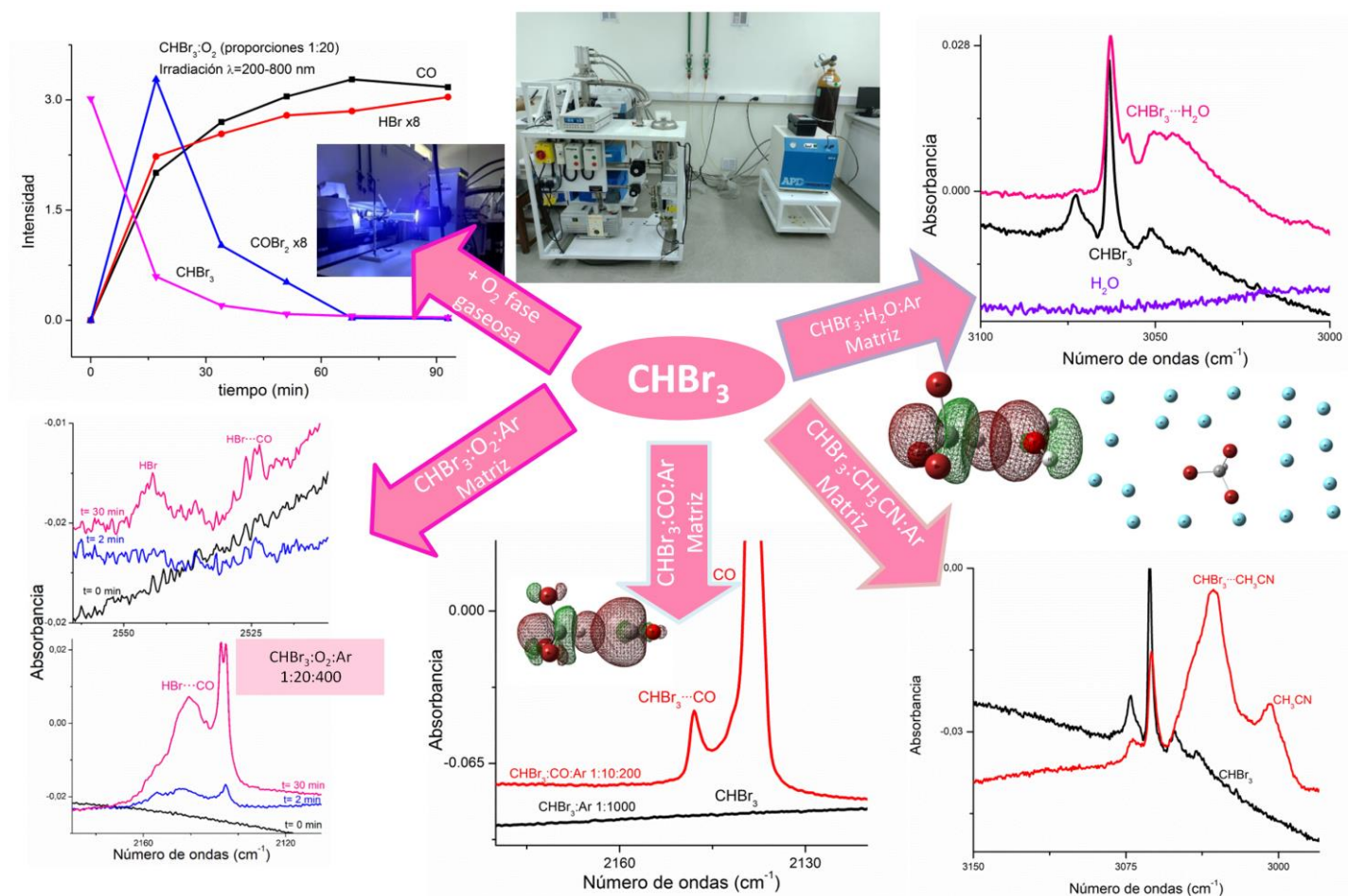
Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR)  
mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: fotoquímica, matriz, FTIR, complejos.

PHOTOCHEMISTRY OF INERT GAS MATRICES AT CRYOGENIC TEMPERATURES CONTAINING MOLECULAR FLUORINE

KEYWORDS: photochemistry, matriz-isolation, FTIR, complex

Resumen gráfico



## Resumen

El estudio de compuestos organobromados de vida corta ha cobrado relevancia en los últimos años debido a su alta eficiencia de destrucción del ozono. Dentro de este grupo de compuestos la sustancia mayoritaria en la estratosfera es el bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ) principalmente de origen natural [1].

En este trabajo nos planteamos el estudio de la evolución fotoquímica del bromoformo, así como también el aislamiento de sus complejos prerreactivos, debido a su rol como iniciadores y direccionadores de reacción [2]. Estos complejos han sido estudiados sólo teóricamente en la literatura [3]. Se investigaron los mecanismos de fotoevolución del  $\text{CHBr}_3$  en fase gaseosa y en matrices de argón a temperaturas criogénicas en presencia de  $\text{O}_2$ . Además se estudiaron experimentalmente los complejos intermoleculares entre  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Cada mezcla gaseosa de interés se preparó a partir de técnicas manométricas estándares. En cada experiencia de matriz las mezclas fueron depositadas sobre una ventana de  $\text{CsI}$  enfriada a temperaturas cercanas a los 10 K, mediante la técnica de deposición por pulsos. La matriz resultante, al igual que la posterior evolución fotoquímica, se estudió mediante espectroscopia FTIR. La irradiación fue realizada con una lámpara de  $\text{Xe}(\text{Hg})$ . En todos los casos los espectros IR experimentales fueron comparados con los de los monómeros aislados en las mismas condiciones, y con los espectros teóricos obtenidos utilizando métodos DFT y MP2. Además, para confirmar la asignación se analizó el comportamiento de las bandas IR respecto al tiempo de irradiación.

En fase gaseosa las mezcla  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2$  en proporciones 1:1 y 1:20 se estudiaron utilizando una celda en cruz, e irradiando en distintos rangos de energía (350-450, 320-280 y 200-800 nm) al mismo tiempo que se tomaban espectros IR. Los productos finales fueron  $\text{Br}_2\text{CO}$ ,  $\text{HBr}$ , y  $\text{CO}$ . Adicionalmente las mezclas  $\text{CHBr}_3:\text{O}_2:\text{Ar}$  en proporciones 1:1:400 y 1:20:400 se estudiaron por la técnica de matrices. Inicialmente se observaron únicamente las bandas de absorción asignadas al  $\text{CHBr}_3$ . Luego de la irradiación (200-800 nm) se observó la aparición de nuevas bandas, asignadas al  $\text{HBr}$  y  $\text{CO}$  libres y al complejo  $\text{BrH}\cdots\text{CO}$ . Finalmente se realizaron experiencias de matrices de las mezclas de  $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ ,  $\text{CHBr}_3:\text{CO}:\text{Ar}$  y  $\text{CHBr}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{Ar}$  (esta última en colaboración con el tesista doctoral Sergio Carreras). Se logró aislar los complejos de van der Waals  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ ,  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{Br}_3\text{CH}\cdots\text{NCCH}_3$ . La interacción de los complejos se interpretó mediante análisis NBO con el software Gaussian03.

Agradecimientos al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2020-3746) por el apoyo financiero.

### REFERENCIAS

- [1] Barrera J. A.; Fernández R. P.; Iglesias-Suarez F.; Cuevas C. A.; Lamarque J.; Saiz-Lopez A. *Atmos. Chem. Phys.*, 2020, 20, 8083.
- [2] Custodio Castro M. T.; Della Védova C. O.; Willner H.; Romano R. M.; *Photochem*, 2022, 2, 765.
- [3] Ramasami, P.; Ford, T. A. *Theor. Chem. Accounts*, 2020, 139, 110.