

MECANISMOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL BROMOFORMO

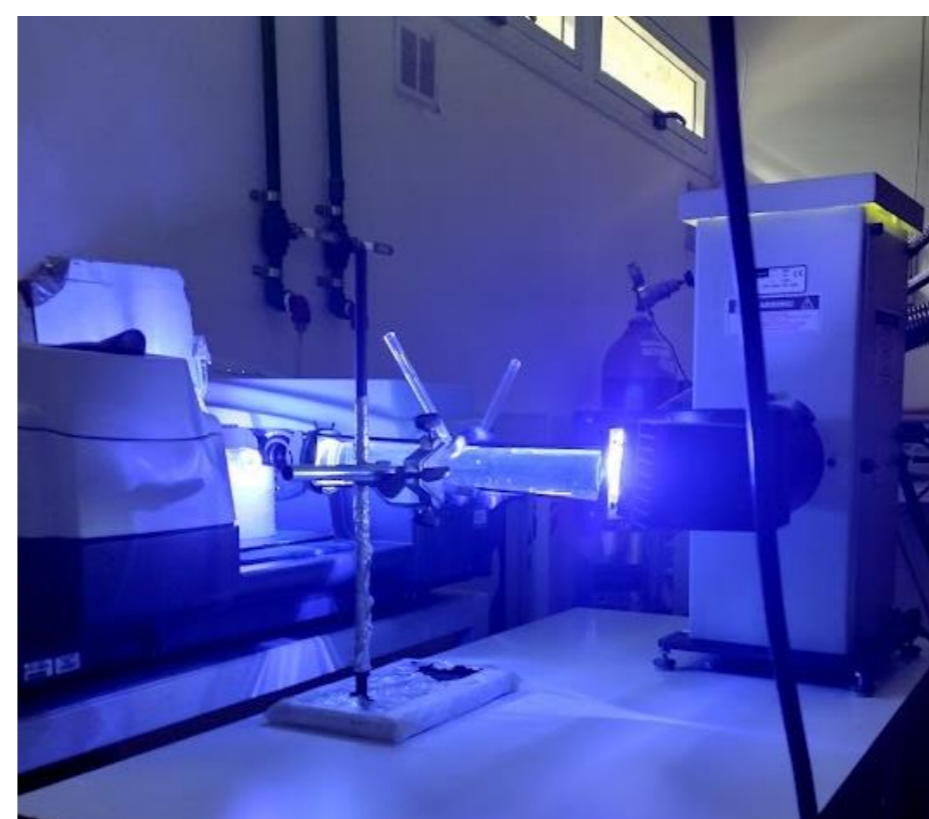
Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano

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

Correo electrónico de contacto: mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

- Los compuestos organobromados de vida corta presentan alta eficiencia en la destrucción del O₃, entre 45 y 69 veces más que los organoclorados.
- Son por lo tanto compuestos relevantes en el estudio de la evolución del O₃ estratosférico
- El CHBr₃ es el compuesto bromado de origen natural mayoritario en la estratosfera [1].



OBJETIVOS

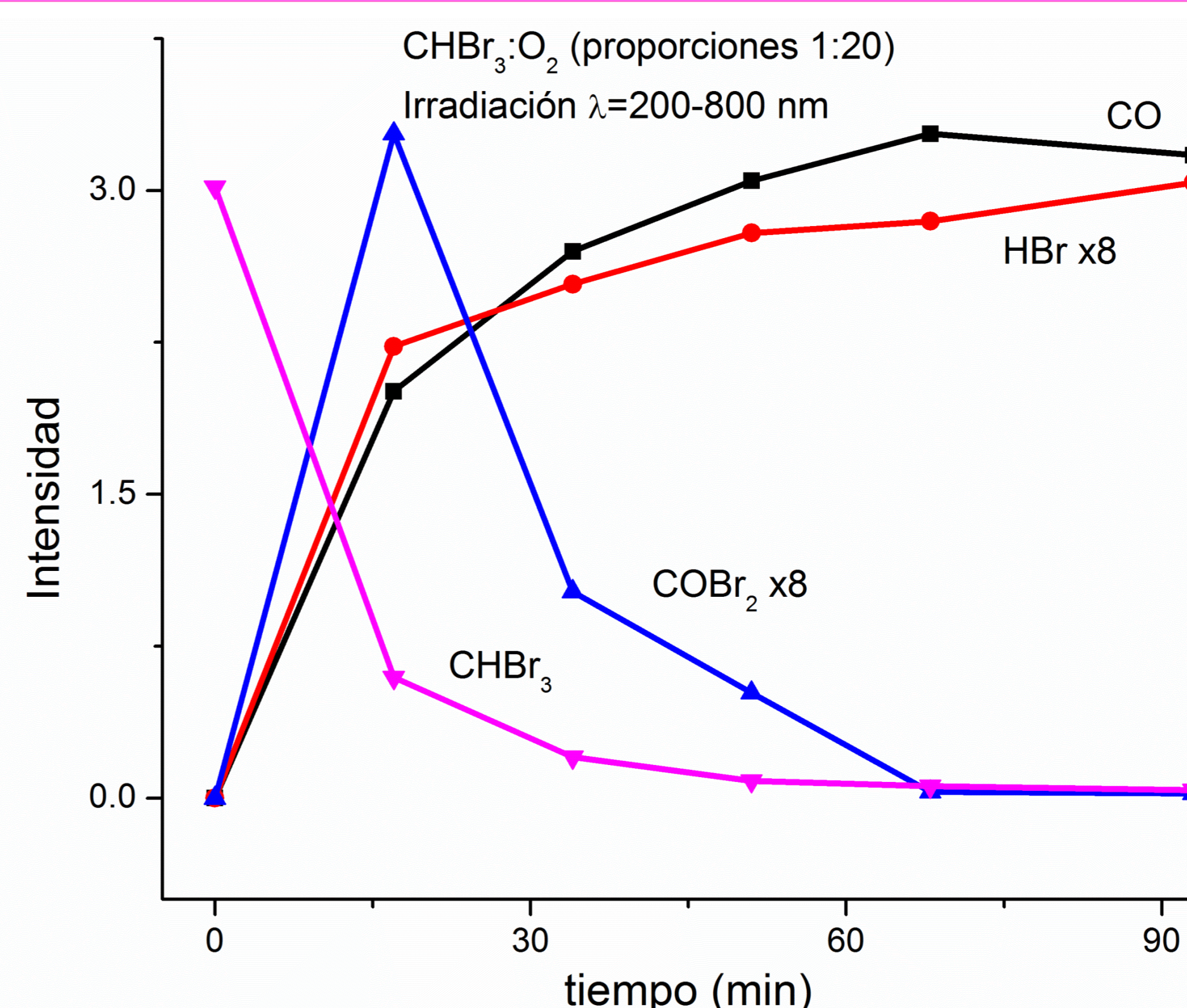
Estudiar los mecanismos de fotoevolución del CHBr₃ en presencia de O₂ en:

- ✓ Fase gaseosa
- ✓ Matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

RESULTADOS

FOTOQUÍMICA EN FASE GASEOSA

- Mezclas de CHBr₃:O₂ en proporciones 1:1 y 1:20, preparadas por técnicas manométricas estándares.
- Celda en cruz con dos ventanas de KBr y dos ventanas de cuarzo
- Seguimiento de la evolución fotoquímica mediante espectroscopia FTIR
- Irradiación con lámpara de Xe (Hg)
- Distintos rangos de energía (espejos dicróicos) $\lambda=350-450$, $320-280$ y $200-800$ nm



Se observó aparición de COBr₂, HBr, y CO.

Productos finales HBr y CO.

AISLAMIENTO EN MATRICES CRIOGÉNICAS DE AR

- Mezclas CHBr₃:O₂:Ar en proporciones 1:1:400 y 1:20:400.
- Técnica de depósito por pulsos
- Ventana de CsI enfriada a 10 K
- t = 0 min, se observaron únicamente las bandas de absorción del CHBr₃ en el espectro IR

CÁLCULOS COMPUTACIONALES

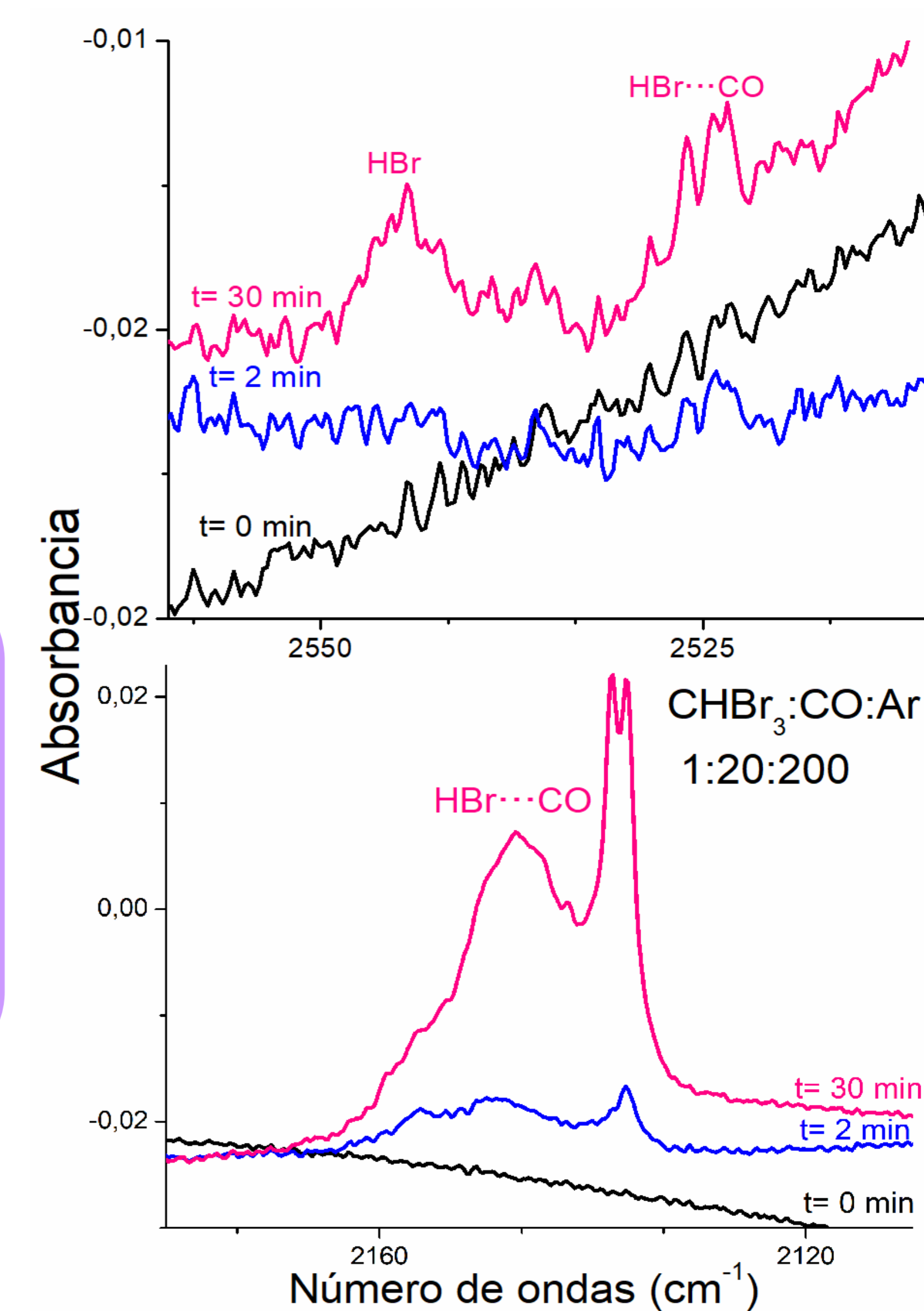
- Herramienta para asignación de las nuevas bandas
- Cálculos computacionales basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)
- Método B3LYP/6-311G++ (d,p)
- Software Gaussian03.

B3LYP/6-311++G(d,p)		Matriz de Ar		Asignación
HBr	CO	BrH...CO	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	
2598,6 (6) ^a		2549,6 (122) ^a	-49,0	ν (HBr)
	2211,7 (89) ^a	2226,5 (952) ^a	+14,8	ν (CO)

FOTOQUÍMICA DE MATRICES

La matriz obtenida fue irradiada durante 3 horas $\lambda=200-800$ nm

A partir t=1 min se observa la aparición de nuevas bandas. Fueron asignadas al HBr y CO libres, y al complejo molecular BrH...CO



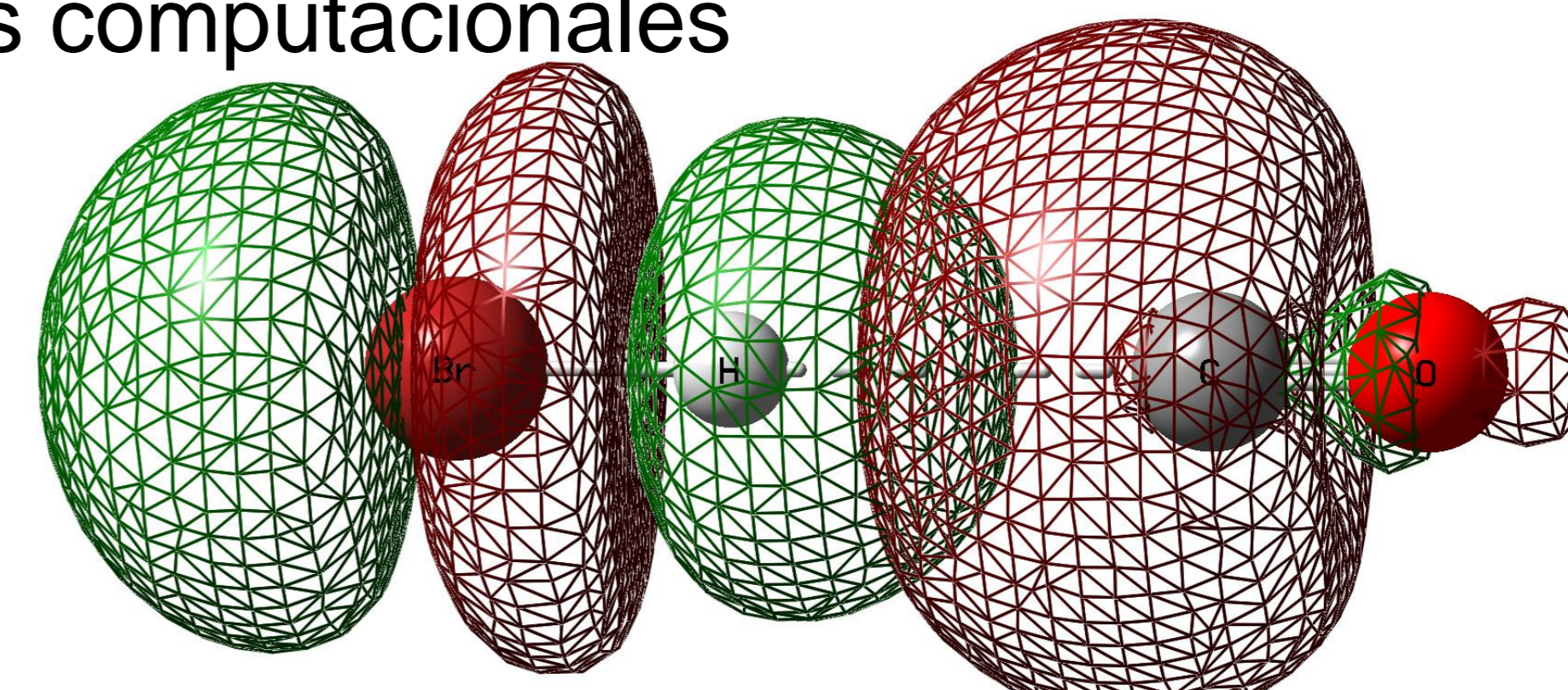
CONCLUSIONES

- ✓ Se estudió la reacción fotoquímica del CHBr₃ en presencia de O₂, tanto en fase gaseosa como en matrices criogénicas de Ar
- ✓ El análisis de la cinética en fase gaseosa permitió interpretar el mecanismo de reacción fotoquímica:
- ✓ COBr₂ como intermediario de la reacción
- ✓ HBr y CO como productos finales

- ✓ La reacción fotoquímica del CHBr₃ y O₂ aislados en matriz condujo a la formación de HBr y CO libres
- ✓ Se observó también la formación del complejo BrH...CO: los datos experimentales tienen alta correspondencia con los obtenidos a partir de cálculos computacionales

ANÁLISIS NBO

Se interpretó la interacción a través de una transferencia de carga desde el par de electrones libres del C al orbital σ^* del enlace H-Br



Complejo molecular	q (e)	$E_{i \rightarrow j}^{(2)}$	Interacción orbital
BrH...CO	-0,0147	-3,18	$\eta_C \rightarrow \sigma_{H-Br}^*$

AGRADECIMIENTOS

Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2020-3746).

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] Lason, E.; Nielsen, C. J. *Acta Chem. Scand.*, **1997**, 51, 1.