

EFFECTOS DINÁMICOS EN LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. ANIÓN ACETILACETONATO COMO MOLÉCULA DE PRUEBA.

Jara-Toro Rafael A.¹, Noble Jennifer², Dedonder-Lardeux Claude², Jouvét Christophe² y Pino Gustavo¹

- Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET-UNC. Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.
- Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM), UMR-CNRS 7345, Aix-Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France.

rajarat@unc.edu.ar

Introducción

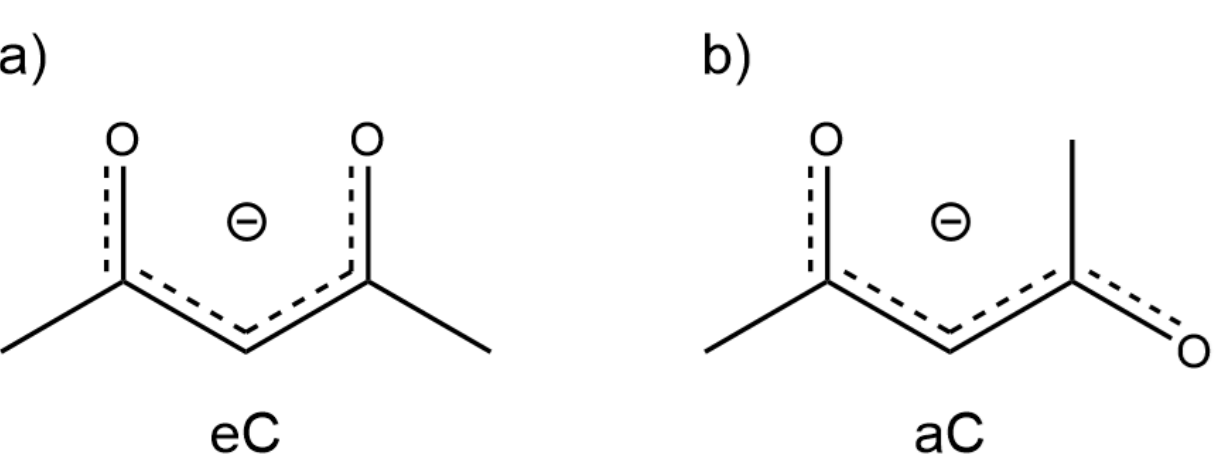


Figura 1. Conformeros propuestos para AcAc⁻.

El anión acetilacetato (AcAc⁻) posee varios isómeros geométricos. Si bien el isómero más estable es el que se muestra en la Figura 1.b (aC), cuando el anión es obtenido a partir de sales de metales de transición (ej: Zn²⁺) con los cuales forma quelatos bidentados, por tal motivo la geometría molecular que se espera encontrar tanto en solución como en fase gaseosa es la mostrada en la Figura 1.a (eC). Sin embargo, en literatura, se menciona que en fase gas la especie encontrada es la aC.^{1,2} En tal sentido, en este trabajo se presenta un estudio teórico y experimental de la estructura de AcAc⁻ mediante espectroscopía fotoelectrónica en el UV de iones fríos (20-50K)³ en fase gaseosa que permitirá aportar al entendimiento de este sistema.

Metodología

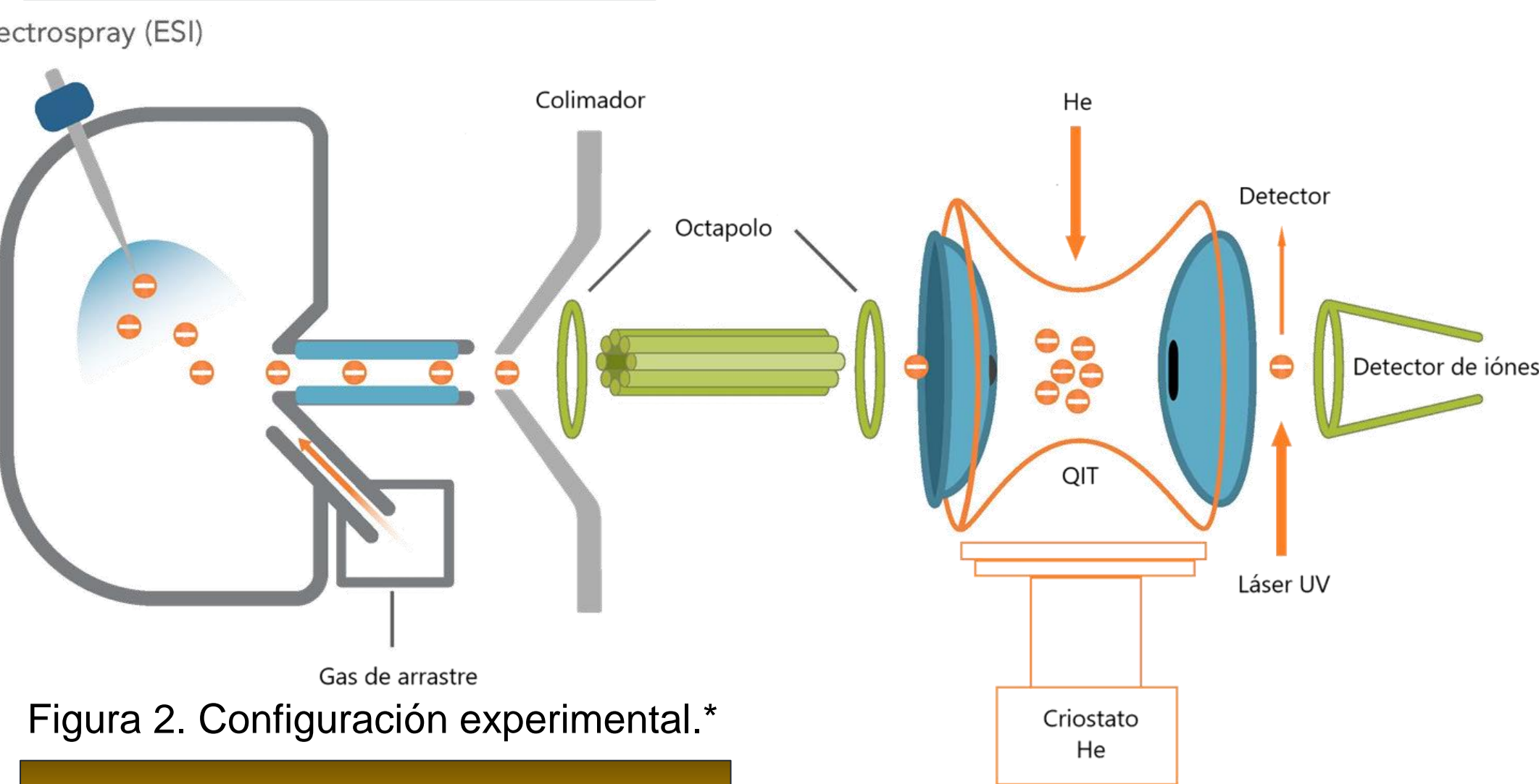


Figura 2. Configuración experimental.*

Los iones AcAc⁻ fueron generados en una fuente de Electrospray (ESI) y conducidos a una trampa cuadrupolar (QIT) donde fueron enfriados a 20-50 K e interrogados por un láser UV sintonizable (Figura 2).

Para obtener información a nivel molecular, se realizaron cálculos de estructura electrónica en el estado fundamental y excitado. Las geometrías, valores termodinámicos y transiciones electrónicas fueron determinadas con el funcional CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Adicional a esto, simulaciones de dinámica *ab-initio* fueron realizadas al mismo nivel de teoría bajo diferentes condiciones.

Resultados

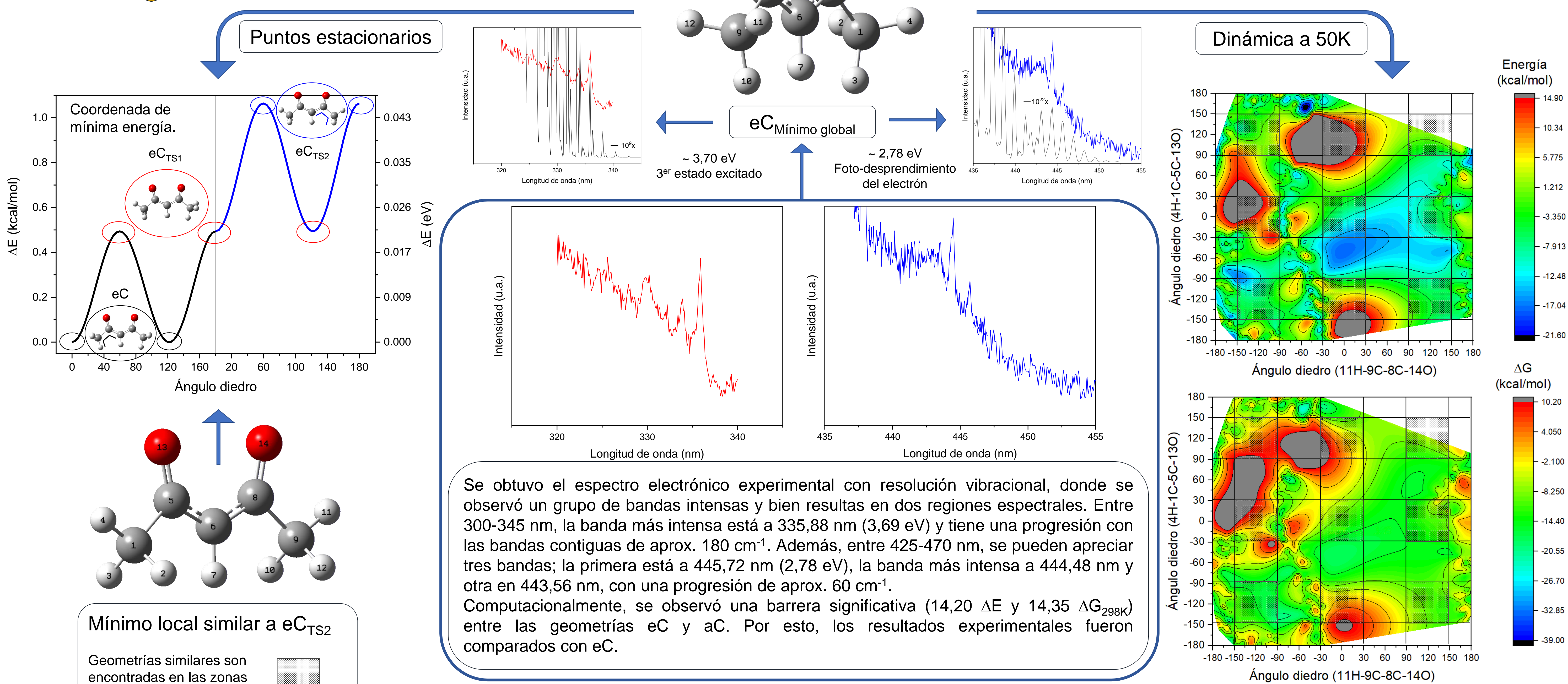


Figura 3. Superficie de energía electrónica y libre en función de los ángulos diedros (4H-1C-5C-13O y 11H-9C-8C-14O).

Conclusiones

Se midió el espectro vibrónico del anión AcAc⁻, donde las bandas principales se encuentran a 335,88 y 444,48 nm. Al comparar con los cálculos computacionales se pudo determinar que dichas bandas corresponden al foto-desprendimiento de un electrón (444,48 nm) y a una excitación desde el estado fundamental al 3^{er} estado excitado (335,88 nm) de eC. A su vez, estas transiciones no corresponden a la absorción de radiación por parte de la geometría que se adopta en el mínimo global, ya que los factores de Franck-Condon (FC) son bajos. Las bandas surgen de mínimos locales con geometrías similares al eC_{TS2}, con tiempos de vida lo suficientemente largos para ser detectados y con factores de FC elevados.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias a CONICET, SECYT-UNC, MinCyT-Cba y LIA-LEMIR (CNRS-CONICET).

Referencias

- Irikura K. K., Int. J. Mass Spectrom., 1999, 185, 577-587.
- Sharpe P. and Richardson D. E., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8339-8346.
- Pino G., Jara-Toro R., Aranguren-Abrate J., Dedonder-Lardeux C. and Jouvét C., Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 21, 1797-1804.

* Basado en la figura creada por Integrated DNA Technologies, Inc. ("General components and mechanism of an ESH-ion trap MS instrument").