

Sergio F. Carreras, Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano

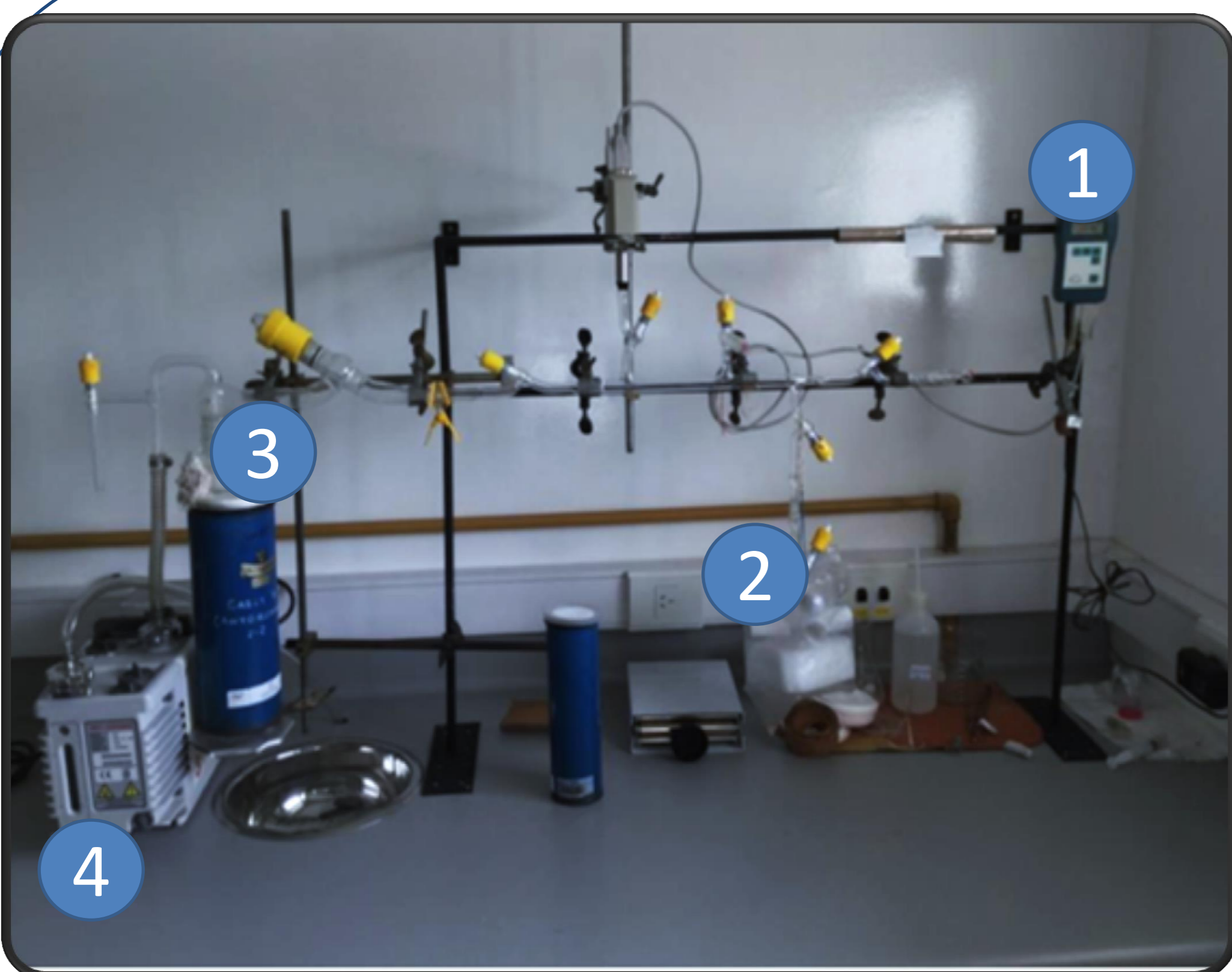
CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Boulevard 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina; sergiocarreras@quimica.unlp.edu.ar

## Introducción

La técnica de *aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas* consiste en atrapar especies químicas altamente diluidas en una matriz a temperaturas por debajo de los 15 K. En combinación con la espectroscopia infrarroja permite el estudio de *especies reactivas y complejos moleculares prerreactivos*.

El acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN, está presente en la atmósfera<sup>1</sup> como resultado de la quema de biomasa y las emisiones de los automóviles, y desempeña un papel importante en los ciclos catalíticos de destrucción del ozono. La reactividad del mismo hace que su estudio sea de un gran interés para la astrobiología<sup>2</sup>.

## Metodología

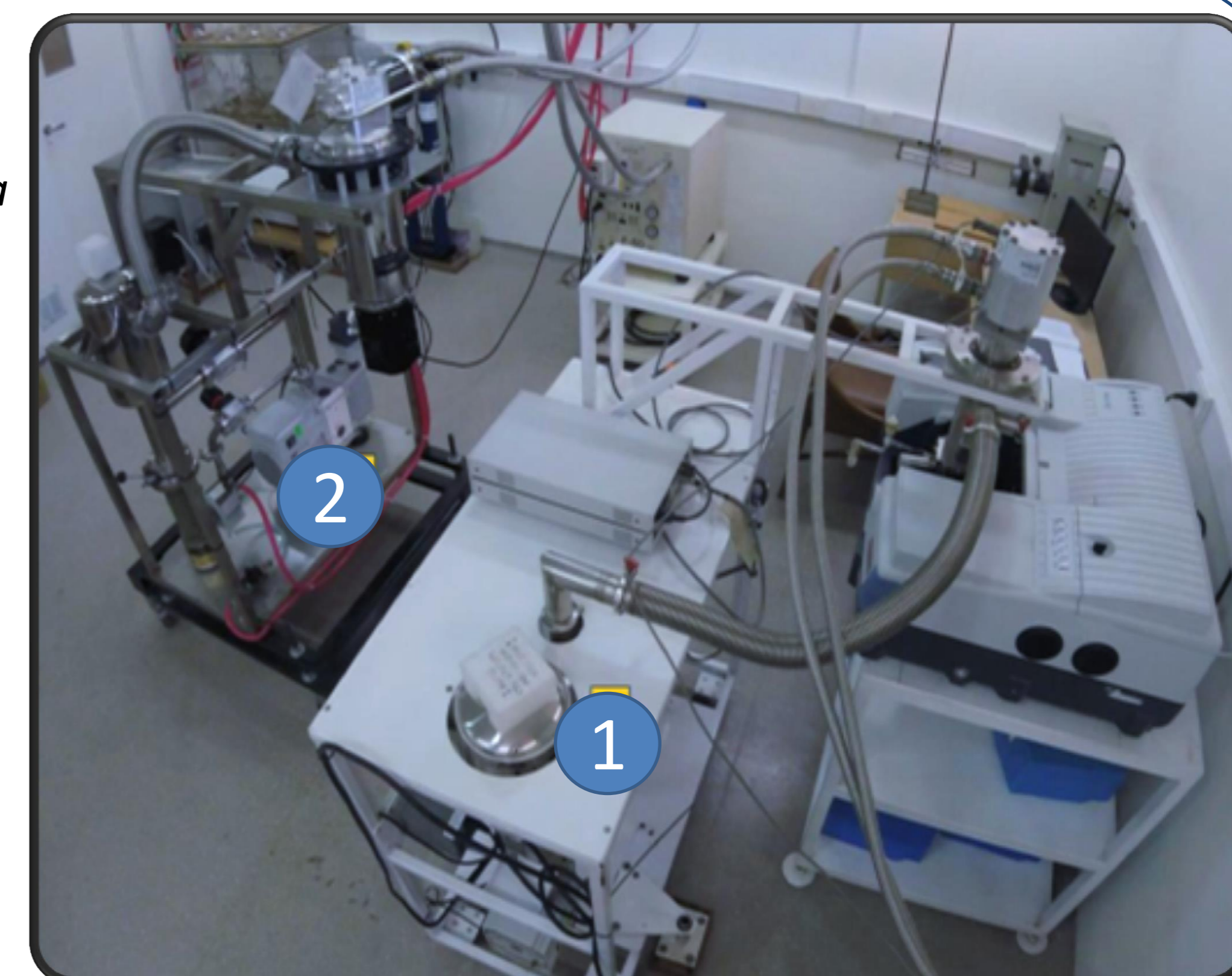


**Fig. 1.** Línea de vacío (1) Manómetro marca ILMVAC; (2) celda para gases; (3) trampa para nitrógeno líquido; (4) Bomba Mecánica. CEQUINOR.

- ✓ Se purificaron los reactantes mediante *destilación trampa a trampa* en vacío dinámico y posteriormente se *desgasificaron* utilizando la *línea de vacío* (**Fig. 1**)
- ✓ Se realizaron las siguientes mezclas con las proporciones que a continuación se muestra utilizando la *línea de vacío*.

Muestra	Proporción
CH <sub>3</sub> CN:Ar	1:1000
CH <sub>3</sub> CN:Cl <sub>2</sub> :Ar	1:1:200
CH <sub>3</sub> CN:CHBr <sub>3</sub> :Ar	1:1:200

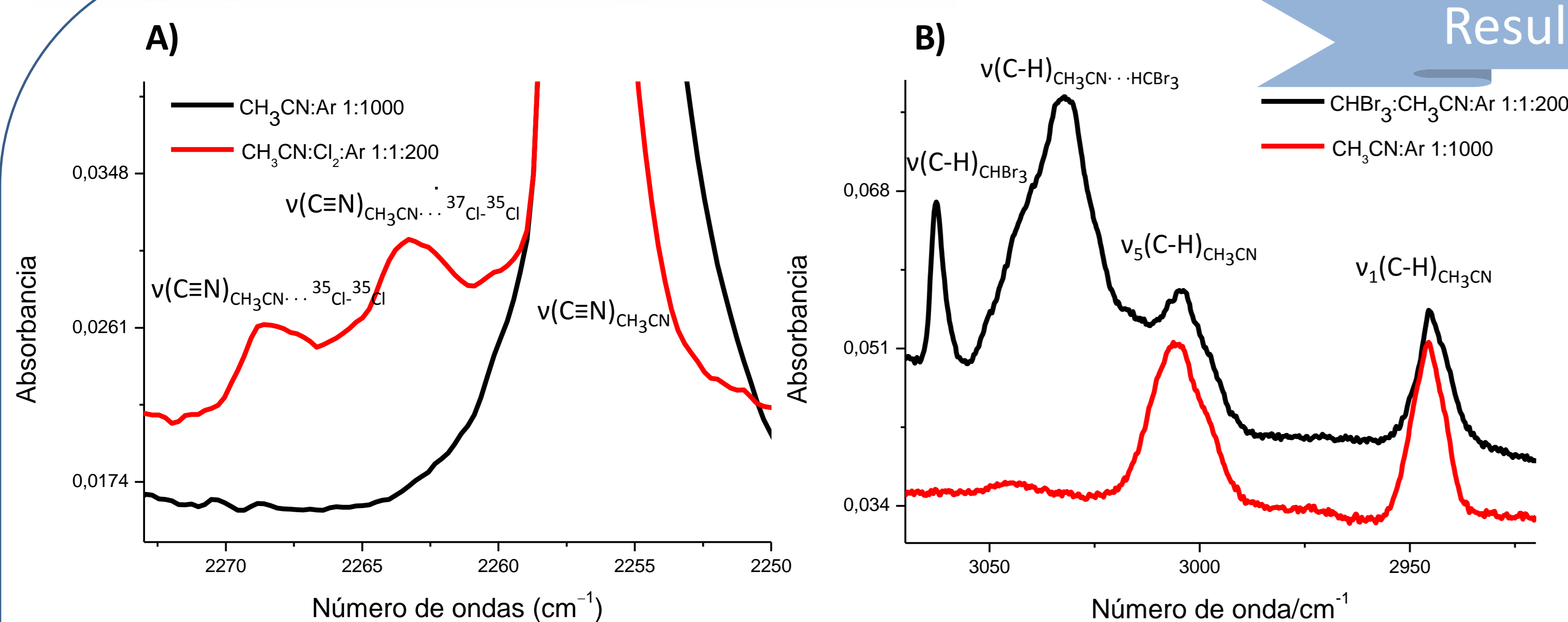
- ✓ Se depositaron las muestras en una ventana de CsI a temperaturas criogénicas, en el equipo de matrices de 10 K (**Fig. 2**), registrando los espectros FTIR.



**Fig. 2** (1) Equipo de matrices 10 K, (2) equipo de matriz 4 K (CEQUINOR).

- ✓ Se asignaron estructuras a los complejos prerreactivos utilizando *cálculos computacionales* (**Fig. 4**) y se calcularon las energías de interacción (**Tabla 2**).

## Resultados



**Fig. 3.** Zonas seleccionadas de los espectros FTIR de matrices: A) CH<sub>3</sub>CN:Cl<sub>2</sub>:Ar zona de los estiramientos C≡N; B) CH<sub>3</sub>CN:CHBr<sub>3</sub>:Ar zona de los estiramientos C-H

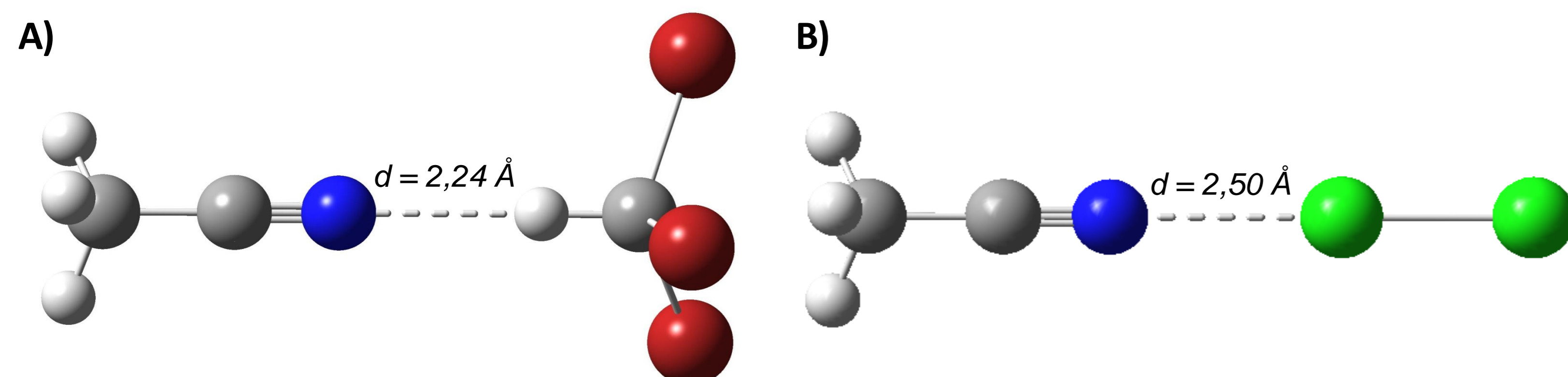
Luego de los depósitos de las muestras, se observaron nuevas bandas (que fueron asignadas a los complejos moleculares) y que no se encontraban en los espectros FTIR de los monómeros, esta asignación se hizo con ayuda de los cálculos teóricos

Tabla 1: corrimientos experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G(d, p)) para los complejos entre CH<sub>3</sub>CN:Cl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>CN:CHBr<sub>3</sub>

Modo	Experimental (Matriz Ar)		Teórico	
	$\Delta v_{exp.}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta v_{teor.}$ (cm <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> CN- - - Cl-Cl	CH <sub>3</sub> CN- - - H-CBr <sub>3</sub>
$\nu$ C-H	-30,5	-	-	-20,3
$\nu$ C≡N	+10,7	+10,9	-	-
$\nu$ C-C	+6,6	+4,2	-	-

Tabla 2: Energías  $\Delta E_{s/corr}$ ,  $\Delta E^{CP}$ ,  $\Delta E$ , correcciones BSSE y GEOM para los diferentes complejos moleculares 1:1 formados entre CH<sub>3</sub>CN:Cl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>CN:HCBBr<sub>3</sub> calculados mediante el modelo B3LYP/6-311++G(d,p)

Complejo molecular	$\Delta E_{s/corr}$ (kcal/mol)	$\Delta E^{CP}$ (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)	GEOM (kcal/mol)	$\Delta E$ (kcal/mol)	q (e)	$E_{L \rightarrow J}^{(2)}$ (kcal/mol)	Interacción orbital
CH <sub>3</sub> CN ··· Cl <sub>2</sub>	-2,25	-1,83	-0,47	+0,06	-1,78	-0,0583	-10,75	$\eta(N) \rightarrow \sigma_{Cl-Cl}^*$
CH <sub>3</sub> CN ··· HCBBr <sub>3</sub>	-3,85	-3,74	-0,30	-0,19	-3,55	-0,0075	-4,68	$\eta(N) \rightarrow \sigma_{C-H}^*$



**Fig. 4.** Estructuras (B3LYP/6-311++G(d,p)) de los complejos moleculares 1:1 formados entre A) acetonitrilo y bromoformo; B) acetonitrilo y cloro. En la figura se detallan la distancia intermolecular para cada complejo.

## Conclusiones

- ✓ Los corrimientos de las bandas IR observados experimentalmente coinciden con los teóricos para ambos complejos moleculares (**Tabla 1**).
- ✓ Para el complejo molecular 1:1 CH<sub>3</sub>CN:Cl<sub>2</sub> se encontraron dos estructuras. En una de ellas, la de menor energía, la interacción se produce por una transferencia de carga de lp (N) →  $\sigma^*$  (Cl-Cl) del cloro.
- ✓ Para el complejo molecular 1:1 CH<sub>3</sub>CN:CHBr<sub>3</sub> la interacción se produce por una transferencia de carga de lp (N) →  $\sigma^*$  (C-H) del bromoformo.
- ✓ Fue posible observar activación de la vibración de la molécula del Cl<sub>2</sub> en la experiencia de matriz utilizando la mezcla CH<sub>3</sub>CN:Cl<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, CONICET (PIP-0352 y PUE-17-BD20170173CO), UNLP (UNLP-11/822) y ANPCyT (PICT2018-4355 y PICT2020-3746) por el apoyo financiero.

## Referencias

- Hickson, K. M.; Loison, J. C.; *J. Phys. Chem.* **2022**, *126*, 3903-3913
- Bernstein, P.; Ashbourn, F. M.; Sandford, A.; Allamandola, J.J. *Astrophys.* **2004**, *601*, 365-370