

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE COMPLEJOS 1:1 ENTRE ÓXIDO NITROSO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Bianco Maria Victoria

Della Vedova Carlos Omar (Dir.), Romano Rosana Mariel (Codir.)

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CIC-CONICET.

mariavictoriabianco5@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Espectroscopía IR, Complejos moleculares, Cálculos computacionales.

Los complejos moleculares resultan de fundamental importancia como precursores de reacciones químicas y/o fotoquímicas. Es por esta razón que se han denominado a estas especies como "complejos pre-reactivos" y se ha demostrado que los mismos direccionan las reacciones favoreciendo la formación de los productos. La espectroscopia IR de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas constituye una metodología ideal para el estudio de complejos moleculares. Esto se debe a que el aislamiento de una especie en una matriz rígida e inerte disminuye las interacciones intermoleculares y las bajas temperaturas (menores a 15 K) minimizan las componentes rotacionales de los espectros vibracionales. Como consecuencia de estos dos efectos, los espectros IR de matrices presentan absorciones mucho más agudas que los espectros IR en otras fases, permitiendo la diferenciación de las señales debida a un complejo molecular de las correspondientes a los monómeros que lo originan, que en muchos casos se encuentran muy cercanas.

En este trabajo se presenta la formación y caracterización vibracional de complejos formados entre el óxido nitroso, N_2O , y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . El óxido nitroso fue preparado por reacción entre $NaNO_2$ y NH_3OHCl y aislado y purificado mediante técnicas de vacío. El peróxido de hidrógeno en fase gaseosa es inestable, por lo cual debió ser preparado in-situ. Para ello se sintetizó un aducto sólido 1:1 entre agua oxigenada y urea. Este aducto, relativamente estable a temperatura ambiente, libera H_2O_2 al ser calentado a aproximadamente 70 °C. Es importante no superar los 80 °C, ya que comienza a liberarse también amoníaco por descomposición de la urea. Para la formación del complejo se cargó en un balón una mezcla de $N_2O:Ar$ en proporción 1:1000. Esta mezcla se hizo pasar sobre el aducto mantenido a 70 °C e inmediatamente depositada sobre una ventana transparente a la radiación IR enfriada a aproximadamente 10 K. Una vez formada la matriz, el depósito fue analizado por la medida de espectros FTIR. Las posibles estructuras de complejos moleculares 1:1 $N_2O:H_2O_2$ se estudiaron por métodos computacionales empleando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p). Como análisis preliminar para plantear las

estructuras de entrada se calcularon los orbitales de los monómeros, ya que la geometría del complejo corresponde en general a la que surge del máximo solapamiento de los orbitales. A partir de estos análisis se plantearon dos posibles estructuras. Una de ellas es la que la interacción se produce entre un par de electrones libres del átomo de nitrógeno terminal del N_2O y el orbital antiligante del enlace O-H. En la segunda estructura el N_2O interacciona a través del átomo de oxígeno. Se simularon los espectros vibracionales teóricos de los dos complejos demostrándose que corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial. Estos complejos resultaron además más estables que los monómeros aislados.

En los espectros IR experimentales de las matrices formadas se identificaron absorciones que pueden asociarse con la formación de los complejos. El estiramiento antisimétrico $N=N=O$ de los complejos se observa a mayores números de ondas que en el monómero, con corrimientos de 8,7 y 7,7 cm^{-1} respectivamente, mientras que el estiramiento O-H del peróxido de hidrógeno se presenta a menores números de ondas. Estos resultados están de acuerdo con las predicciones teóricas.

