

ESTUDIO DE COMPLEJOS INTERMOLECULARES EN FASE GASEOSA A PARTIR DE ESPECTROS ROTACIONALES DE MICROONDAS CON INYECCIÓN PULSADA

Robert Cazar

Facultad de Ciencias¹, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba, Ecuador, e-mail: rcazar@yahoo.com

Resumen

La espectroscopia de microondas convencional no provee una apropiada descripción de los complejos intermoleculares porque no puede producir una cantidad representativa de tales sistemas. El uso de inyección pulsada supera esta limitación, ya que ella genera un haz supersónico de gas rico en complejos moleculares que pueden ser aislados y detectados. Esto permite obtener espectros de microondas de alta calidad. Las constantes espectroscópicas derivadas de estos espectros proporcionan una descripción exacta de la simetría, geometría y fuerza del enlace intermolecular de tales complejos. En este trabajo se analizaron las constantes espectroscópicas de los dímeros $\text{NH}_3 - \text{HX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en fase gaseosa. Para el $\text{NH}_3 - \text{HCl}$, las constantes rotacionales A_0 , B_0 y C_0 fueron 188.76, 4.24 y 4.24 GHz, respectivamente. Estos valores indican que este dímero es un rotor simétrico con simetría C_{3v} . La constante de cuadrupolo nuclear, $\chi(35\text{Cl})$, y la constante de estiramiento inter-nuclear, $k\sigma$, fueron -47.61 MHz, and 17.6 Nm^{-1} , respectivamente. Estos valores son próximos a los de un modelo enlazado por un puente de hidrógeno. Se concluye que, en fase gaseosa, el dímero $\text{NH}_3 - \text{HCl}$ se comporta como un complejo débilmente enlazado. Los dímeros $\text{NH}_3 - \text{HBr}$ y $\text{NH}_3 - \text{HI}$ dieron resultados similares.

Palabras claves: espectroscopia de microondas, complejos intermoleculares

Abstract

Conventional microwave spectroscopy does not provide a proper description of intermolecular complexes since it can not produce a representative amount of such systems. The use of a pulsed nozzle overcomes this limitation because it generates a supersonic beam of gas rich in molecular complexes that can be isolated and detected. This allows it to obtain high-quality microwave spectra. Spectroscopic constants derived from these spectra generate an accurate description of the symmetry, geometry, and intermolecular bond stiffness of such complexes. In this work, the spectroscopic constants of the gas-phase dimers $\text{NH}_3 - \text{HX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were analyzed. For $\text{NH}_3 - \text{HCl}$, the rotational constants, A_0 , B_0 and C_0 were found to be 188.76, 4.24 and 4.24 GHz, respectively. These values indicate that the system is a symmetric rotor with C_{3v} symmetry. The nuclear quadrupole constant, $\chi(35\text{Cl})$, and the intermolecular stretching constant, $k\sigma$, were -47.61 MHz, and 17.6 Nm^{-1} , respectively. These values are close to those of a hydrogen-bonded model. It is concluded that, in the gas phase, the $\text{NH}_3 - \text{HCl}$ dimer behaves as a weakly bound complex. The $\text{NH}_3 - \text{HBr}$ and $\text{NH}_3 - \text{HI}$ dimers gave similar results.

Keywords: microwave spectroscopy, intermolecular complexes

Introducción

La espectroscopía rotacional de microondas es el método estándar para analizar las propiedades de moléculas en fase gaseosa (1), sin embargo, esta técnica adolece de una limitación importante. Complejos moleculares débilmente enlazados, los cuales ocurren como intermedios en reacciones en fase gaseosa, no pueden ser estudiados apropiadamente mediante la espectroscopía de microondas convencional debido a las bajas concentraciones que pueden ser generadas (2).

Una variante del método, que emplea un sistema de inyección pulsada para generar una corriente supersónica de gas rica en complejos moleculares supera esta limitación y permite el aislamiento y detección de tales especies; en consecuencia es posible obtener espectros rotacionales de alta calidad de estos elusivos compuestos (3, 4).

El sistema de inyección pulsada también garantiza la formación de una alta proporción de los complejos con las consecuencias ya discutidas.

En el presente trabajo, las constantes espectroscópicas derivadas de los espectros rotacionales de los dímeros $\text{NH}_3 - \text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) obtenidos mediante el método descrito fueron analizados para entender la naturaleza química del enlazamiento intermolecular de estas especies.

El objetivo del estudio fue establecer si tales dímeros ocurren en fase gaseosa como simples complejos enlazados por puentes de hidrógeno o son capaces de formar pares iónicos.

Materiales y métodos

Los espectros de los complejos bajo investigación fueron registrados utilizando un espectrómetro de microondas con transformadas de Fourier que emplea una boquilla pulsada. Los principales elementos del instrumento son la fuente de radiación (un oscilador de ondas invertido), la boquilla, una cavidad evacuada y el sistema de detección.

La operación para la formación de los complejos es como sigue: un pulso corto (de aproximadamente 1 milisegundo) de la mezcla gaseosa diluida en argón es expandido por medio de la boquilla en el interior de la cavidad evacuada; esto genera una alta proporción de

complejos.

En la cámara evacuada las traslaciones, rotaciones y vibraciones aleatorias de las especies son convertidas a flujo de masa dirigido y la muy baja temperatura a la que se mantiene la cámara (alrededor de 1 Kelvin) garantiza su expansión ausente de colisiones en un lapso de unos 10 microsegundos.

A continuación, el gas rico en complejos interacciona con un pulso de radiación de microondas proveniente de la fuente que dura alrededor de 1 microsegundo; esto induce una polarización macroscópica de los complejos.

El gas polarizado emite radiación de microondas espontáneamente y esta es la señal que el sistema de detección recoge y amplifica. La señal es promediada y procesada mediante transformadas de Fourier y el espectro es registrado.

Un requerimiento crítico de operación es que el tiempo de decaimiento de la polarización debe ser mucho mayor que el tiempo para la disipación del pulso de microondas. Típicamente, la polarización dura alrededor de 100 microsegundos en tanto que el pulso de radiación se disipa en alrededor de 0.2 microsegundos, tal hecho asegura la ausencia de radiación de fondo.

Resultados y discusión

Los espectros de microondas proveen un número de constantes espectroscópicas que contienen información respecto a diferentes propiedades moleculares de una especie química (5).

Aspectos tales como la simetría y geometría molecular, fuerza de enlace intermolecular y ciertas propiedades eléctricas pueden ser deducidos a partir de aquellas constantes (6).

La tabla I presenta las principales constantes de espectroscopia rotacional y propiedades moleculares.

Tabla I. Constantes espectroscópicas obtenidas por espectroscopia rotacional y propiedades moleculares.

Constante Espectroscópica	Propiedad Molecular
Naturaleza del espectro	Simetría
Constantes rotacionales A_0, B_0, C_0	Geometría radial y angular
Constante de distorsión centrífuga D_J	Fuerza de estiramiento intermolecular k_σ de un complejo débilmente enlazado
Constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear $\chi_{\text{eg}}(X)$	Gradiente de campo eléctrico para un núcleo X con momento de cuadrupolo diferente de cero

Tabla I. Constantes espectroscópicas obtenidas por espectroscopia rotacional y propiedades moleculares.

Las constantes espectroscópicas descritas en la Tabla I fueron recabadas de los espectros rotacionales de las especies bajo estudio, los cuales fueron registrados mediante la técnica discutida en la sección anterior. La Tabla II recoge los resultados para el sistema $\text{NH}_3 - \text{HC}_1$. De los valores obtenidos de las constantes rotacionales ($A_0 > B_0 = C_0$) se puede inferir que tal complejo es un rotor simétrico perteneciente al grupo de simetría C_{3v} .

Constantes Espectroscópicas	$\text{NH}_3 - \text{HCl}$
A_0 /MHz	188762.3
B_0 /MHz	4243.3
C_0 /MHz	4243.3
D_J /kHz	12.8
$\chi(\text{Cl})$ /MHz	-47.6
$\chi(^{14}\text{N})$ /MHz	-3.3

Tabla II. Constantes espectroscópicas del sistema $\text{NH}_3 - \text{HC}_1$

La tabla III presenta los valores de las constantes de acoplamiento de cuadrupolo $\chi(\text{Cl})$ y de fuerza de estiramiento inter-nuclear k_σ de los sistemas $\text{NH}_3 - \text{HX}$, $\text{HCN} - \text{HX}$ y $\text{Na}^+ \text{X}^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). De los datos reportados se establece que las constantes de las especies son mucho más cercanas a las del modelo con enlace hidrogeno ($\text{HCN} - \text{HX}$) que a las del modelo del par iónico ($\text{Na}^+ \text{X}^-$). Por tanto, es razonable caracterizar a los sistemas $\text{NH}_3 - \text{HX}$ como complejos en los que sus subunidades están débilmente enlazadas por puentes de hidrógeno.

Sistema molecular	$\chi(\text{Cl})/\text{MHz}$	k_σ/Nm^{-1}
$\text{NH}_3 - \text{HCl}$	-47.61	17.6
$\text{HCN} - \text{HCl}$	-53.72	9.12
$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$	-5.64	108.6
$\text{NH}_3 - \text{HBr}$	301.78	13.4
$\text{HCN} - \text{HBr}$	356.23	8.1
$\text{Na}^+ \text{Br}^-$	48.51	93.7
$\text{NH}_3 - \text{HI}$	-1324.89	7.18
$\text{HCN} - \text{HI}$	-1475.70	4.56
$\text{Na}^+ \text{I}^-$	-262.14	77.00

Tabla III. Constantes de acoplamiento de cuadrupolo y constantes de fuerza de estiramiento intermolecular de las especies $\text{NH}_3 - \text{HX}$, $\text{HCN} - \text{HX}$ y $\text{Na}^+ \text{X}^-$.

Conclusiones

En este trabajo se han analizado las constantes espectroscópicas extraídas de espectros de microondas obtenidos con una técnica de inyección pulsada de los dímeros $\text{NH}_3 - \text{HX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en fase gaseosa para entender la naturaleza del enlace intermolecular de estas especies. Se ha evidenciado que los tres dímeros bajo estudio ocurren en fase gaseosa como complejos débilmente enlazados mediante puentes de hidrógeno.

Agradecimientos:

El autor agradece al Departamento de Química de California State University, Fullerton, donde fueron registrados los espectros de los cuales se obtuvieron las constantes espectroscópicas analizadas en el presente trabajo.

R eferencias

1. Townes, C. H., & Schawlow, A. L. (2013). *Microwave spectroscopy*. Courier Corporation.
2. Gou, Q., Favero, L. B., Bahamyrou, S. S., Xia, Z., & Caminati, W. (2014). Interactions between Carboxylic Acids and Aldehydes: A Rotational Study of HCOOH-CH₂O. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(45), 10738-10741.
3. Hill, J. G., Legon, A. C., Tew, D. P., & Walker, N. R. (2014). Halogen Bonding in the Gas Phase: A Comparison of the Iodine Bond in B... ICl and B ... ICF₃ for Simple Lewis Bases B. In *Halogen Bonding I* (pp. 43-77). Springer International Publishing.
4. Mackenzie, R. B., Dewberry, C. T., & Leopold, K. R. (2015). Gas phase observation and microwave spectroscopic characterization of formic sulfuric anhydride. *Science*, 349(6243), 58-61.
5. Huber, K. P. (2013). *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media.
6. Hollas, J. M. (2013). *High resolution spectroscopy*. Butterworth-Heinemann.