

PROGETTO di RICERCA

Spettroscopia rotazionale di molecole e complessi molecolari di composti alogenati

RIASSUNTO

La spettroscopia a risoluzione rotazionale è la tecnica di elezione per l'identificazione e lo studio strutturale e dinamico di molecole e complessi molecolari in fase gassosa. Le sue applicazioni vanno dall'astrofisica molecolare alla chimica ambientale, fino allo studio di sistemi di interesse biologico. Con questo progetto si intende completare la messa a punto della strumentazione presente nel laboratorio di Spettroscopia a microonde in espansione supersonica e lavorare allo sviluppo di software per l'assegnazione automatica degli spettri da applicare a studi di spettroscopia rotazionale di molecole e complessi molecolari di composti alogenati.

PROGETTO E ATTIVITA'

Gli atomi di alogeno legati covalentemente mostrano proprietà uniche sia nucleofile che elettrofiliche. È noto che possono agire come donatori di elettroni nella formazione di legami a idrogeno e anche come accettori di elettroni nei legami alogeno. Mentre il comportamento degli atomi di alogeno come accettori di legami a idrogeno è facilmente attribuibile alla loro ricca nube elettronica, il loro comportamento come leganti elettrofili è correlato a una caratteristica particolare dell'atomo di alogeno (in particolare Cl, Br o I) che mostra una regione di potenziale elettrostatico positivo sulla sua porzione più esterna che può interagire con un'altra entità che mostra un potenziale elettrostatico negativo nella cosiddetta interazione σ -hole. Oltre alle loro proprietà intrinseche, quando gli atomi alogeni, in particolare il fluoro, agiscono come sostituenti, il loro effetto elettrone-attrattivo può modificare drasticamente la distribuzione elettronica nelle molecole rispetto alle specie non sostituite.

I dati precisi ottenuti mediante spettroscopia rotazionale per i composti alogenati possono essere confrontati con quelli dei composti non sostituiti nel tentativo di valutare gli effetti dell'aggiunta successiva di atomi di fluoro sulle proprietà molecolari in condizioni isolate. Possono anche essere utilizzati per confrontare i risultati della chimica quantistica derivanti da metodi computazionali ampiamente utilizzati, al fine di valutarne le prestazioni nella modellizzazione delle proprietà strutturali ed elettroniche.

Con questo progetto proponiamo di:

- Messa a punto e aggiornare gli strumenti a microonde e a onde millimetriche in fascio supersonico
- Esecuzione calcoli chimici quantistici su diverse molecole alogenate e complessi molecolari debolmente legati
- Registrazione e analisi di spettri rotazionali
- Aggiornamento e uso di un software recentemente sviluppato per l'assegnazione automatica degli spettri

Research project

Rotational spectroscopy of molecules and molecular complexes of halogenated compounds

SUMMARY

Rotationally resolved spectroscopy is the technique of choice for the identification and structural and dynamic study of molecules and molecular complexes in the gas phase. Its applications range from molecular astrophysics to environmental chemistry, as well as the study of systems of biological interest. This project aims to complete the setup of the equipment available in the Free-jet rotational spectroscopy laboratory and to work on the development of software for the automatic assignment of spectra, to be applied to rotational spectroscopy studies of molecules and molecular complexes of halogenated compounds.

PROJECT AND ACTIVITY

Covalently bound halogen atoms show unique properties both nucleophilic and electrophilic. It is well known that they can act as electron donors in the formation of hydrogen bonds and also as electron acceptors in halogen bonds. While the behavior of halogen atoms as hydrogen bond acceptors is easily attributable to their rich electron cloud, their behavior as electrophilic ligands is related to a particular feature of the halogen atom (in particular Cl, Br or I) which shows a region of positive electrostatic potential on its outermost portion which can interact with another entity showing a negative electrostatic potential in the so-called σ -hole interaction.

Besides their intrinsic properties, when halogen atoms, in particular fluorine, act as substituents their electron withdrawing effect can dramatically change the electronic distribution in the molecules compared to the unsubstituted species.

The precise data obtained by rotational spectroscopy for the halogenated compounds can be compared to those of the unsubstituted species in trying to assess the effects of successive addition of halogen atoms on the molecular properties in isolated conditions. They can also be used to benchmark quantum chemical results from widely used computational methods to assess their performance in modelling structural and electronic properties.

With this project we propose to:

- Setup and upgrading of the free-jet microwave and millimetre wave instrumentation
- Performing quantum chemical calculations on several halogenated molecules and their weakly bound molecular complexes
- Recording and analysis of the rotational spectra
- Upgrading and testing of a newly developed software for automatic spectral assignment