

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DEL CLORURO DE DICLOROACETILO EN FASE GASEOSA Y AISLADO EN MATRIZ DE ARGÓN

Luciana M. Tamone; Yanina B. Bava; A. Lorena Picone y Rosana M. Romano.

CEQUINOR (UNLP-CONICET) Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 esquina 115 (1900) C.C. 962, La Plata, Argentina; ltamone@quimica.unlp.edu.ar.

Introducción

El cloruro de dicloroacetilo (CDA) puede producirse en el medio ambiente por oxidación de etenos clorados. Por ejemplo la oxidación del tricloroetileno, un contaminante común y abundante, origina CDA. Las reacciones fotoquímicas del CDA han sido estudiadas desde el punto de vista ambiental.^{1,2}

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la evolución fotoquímica del CDA aislado en matriz de argón y en fase gaseosa. Recientemente se ha reportado en la literatura el estudio de la fotólisis del CDA aislado en matrices de diferentes gases inertes.³ Sin embargo, existen diferencias significativas en la interpretación de los resultados reportados respecto a los obtenidos en nuestro grupo.

Metodología

El CDA comercial (Aldrich) fue purificado por destilación trampa a trampa en línea de vacío. Para la realización de las experiencias de aislamiento en matrices de gases inertes, el compuesto fue diluido en argón en proporción 1:1000 y posteriormente depositado en una ventana de CsI enfriada a ~15 K empleando la técnica de depósitos por pulsos.^{4,5} La muestra fue irradiada con luz UV-vis de amplio espectro (200-800 nm) proporcionada por una lámpara de arco de Hg-Xe (Spectra Physics, 800 W). Se registraron espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación empleando un espectrómetro IR Nexus Nicolet.

En las experiencias llevadas a cabo en fase gaseosa se utilizó una celda para gases en forma de cruz, con ventanas de KBr (transparentes a la radiación infrarroja) y cuarzo que permite irradiar y coleccionar simultáneamente los espectros FTIR. Para la realización de estas medidas la celda fue cargada con la presión de vapor del CDA a la temperatura de trabajo (~20 torr).

Con el objetivo de asignar los cambios observados en los espectros vibracionales a diferentes tiempos de irradiación a especies no reportadas se realizaron cálculos computacionales de complejos moleculares empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (B3LYP/6-311++G**) utilizando el programa *Gaussian 03*. Se calcularon los parámetros geométricos y las energías de estabilización de complejos moleculares con respecto a las subunidades moleculares sin interacción, empleando la corrección propuesta por Boys y Bernardi.⁶ Se calcularon los espectros vibracionales, lo que permitió la caracterización de los complejos como mínimos de energía y la comparación con los datos experimentales.

Resultados y discusión

El CDA existe en fase gaseosa como mezcla de dos conformeros rotacionales *syn* y *gauche* (ángulo de torsión HCCO 0° y 138°, respectivamente).⁷ Del análisis de

los espectros FTIR obtenidos del CDA aislado en matriz de Ar sin irradiar fue posible asignar las absorciones correspondientes a cada uno de los conformeros mediante la comparación de los espectros con los reportados en fase gaseosa por Durig *et. al.*⁸ Al exponer la matriz a la irradiación pudo observarse, durante los primeros tiempos de irradiación, la conversión del conformero *syn*, más estable, al conformero *gauche*. Además de la interconversión de los conformeros, se observó la aparición de nuevas bandas en el espectro IR como consecuencia de la fotólisis. Las nuevas absorciones fueron asignadas a la diclorocetena ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) y a complejos moleculares formados entre cloroformo y monóxido de carbono. En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR en la región $2160\text{-}2130\text{ cm}^{-1}$ a diferentes tiempos de irradiación. Las bandas presentes a $2156,4$ y $2154,8\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas al estiramiento CO de la diclorocetena por comparación con datos reportados.⁹ Además fue posible observar para la cetena las bandas correspondientes al $\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$ a $934,3$, $932,6$ y 930 cm^{-1} , con intensidades acordes a la abundancia isotópica del cloro. Las absorciones presentes a $2152,1$ y $2149,4\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas al complejo molecular más estable formado entre el CO y el Cl_3CH ($\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$) junto con la absorción a $3059,6\text{ cm}^{-1}$, asignada a νCH . Este complejo molecular fue aislado en matriz de argón por Ito¹⁰ a partir de la mezcla en fase gaseosa de CO y CHCl_3 . Además fue posible observar absorciones que pudieron asignarse a los aductos $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{OC}$. En la Figura 2 se muestran las estructuras optimizadas para los complejos moleculares entre CO y el CHCl_3 obtenidos a partir de los cálculos computacionales.

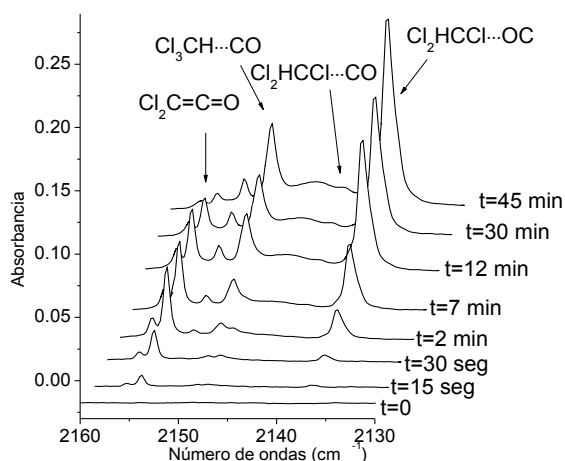


Figura 1. Espectros FTIR en la región $2160\text{-}2130\text{ cm}^{-1}$ de la matriz formada por el depósito de CDA antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación.

La evolución fotoquímica del CDA en fase gaseosa fue estudiada colectando espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación. Los productos obtenidos de la fotólisis resultaron HCl, CO, y CCl_4 , los cuales fueron identificados mediante la comparación de sus espectros IR con los espectros de las especies puras.

Conclusiones

Los productos de fotólisis del CDA obtenidos en fase gaseosa resultaron distintos a los formados en condiciones de matriz. Este resultado no es sorprendente, ya que en el caso de las especies obtenidas en matrices el mecanismo es unimolecular, debido a la alta dilución, y es posible el aislamiento de especies intermediarias o altamente reactivas, gracias a las temperaturas criogénicas empleadas. En el esquema 1 se muestra el mecanismo propuesto para la evolución

fotoquímica del CDA en matriz de argón. A partir de la fotólisis del CDA en matriz fue posible aislar distintos complejos moleculares formados entre el monóxido de carbono y cloroformo. Los corrimientos observados en las absorciones de los distintos complejos moleculares respecto a las de las subunidades libres presentaron un excelente acuerdo con resultados provenientes de los cálculos computacionales.

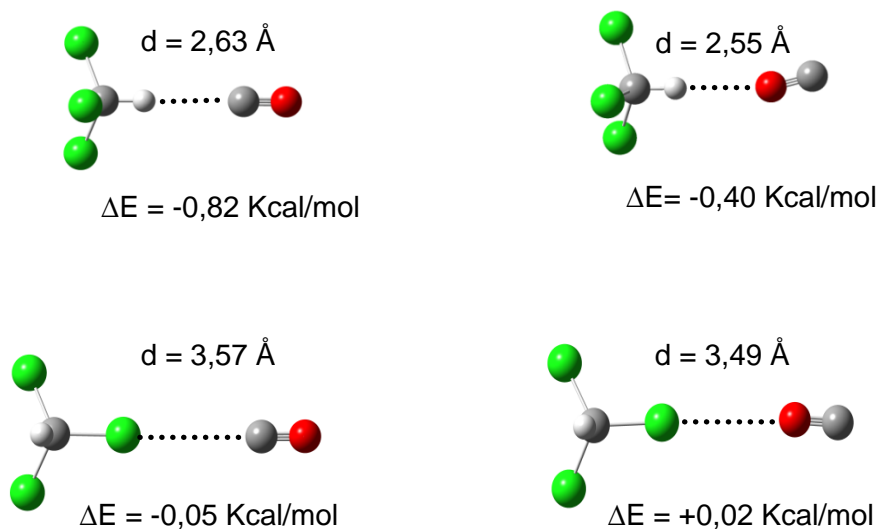
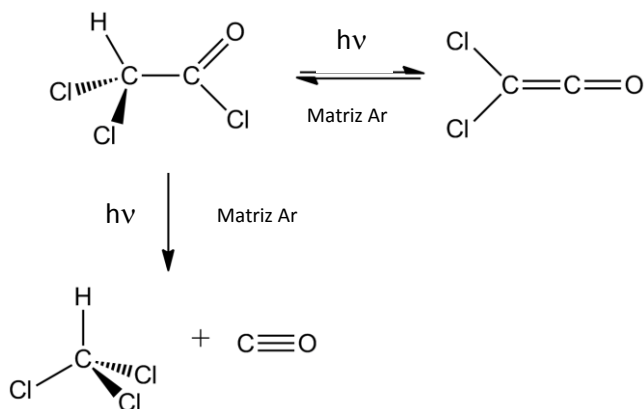


Figura 2. Estructuras optimizadas (B3LYP/6-311++G**) de los complejos moleculares 1:1 formados entre monóxido de carbono y cloroformo. En la figura se detallan la distancia intermolecular y la energía de interacción obtenida para cada complejo (Referencias: verde=Cl; gris=C; rojo=O; blanco=H).



Esquema 1. Esquema del mecanismo de fotólisis propuesto para el CDA aislado en matriz de Ar

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo financiero.

Referencias

1. Oki, K., Tsuchida, S.; Nishikiori, H.; Tanaka, N. y Fujii, T. *Int. J. Photoenergy*. **2003**, 5, 11.
2. Haag, W. y Jhonson, M. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 414.
3. Tanaka, N. *Open J. Phys. Chem.* **2014**, 4, 117.
4. Perutz, R. N. y Turner, J. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1973**, 69, 452.
5. Almond, M. J. y Downs, A. J. *Adv. Spectrosc.* **1989**, 17, 1.
6. Boys, F. y Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
7. Shen, Q. and Hilderbrandt, R. *J. Mol. Struct.* **1980**, 71, 161.
8. Durig, J.; Mamula Bergana, M. y Phan, H. *J. Mol. Struct.* **1991**, 242, 179.
9. Tamezane, T.; Tanaka, N.; Nishikiori, H. y Fuji T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 423, 434.
10. Ito, F. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 14505-1.