



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

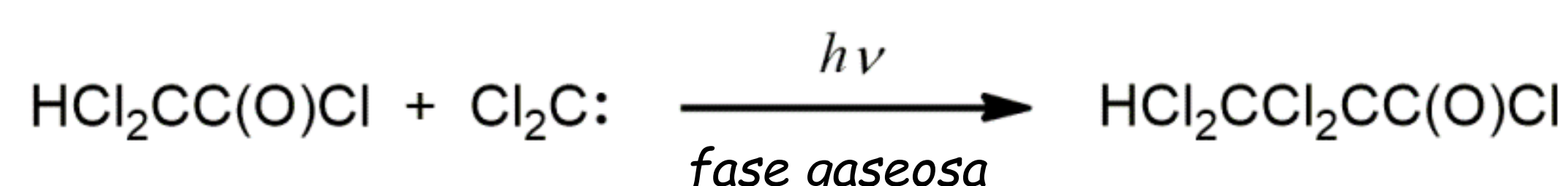
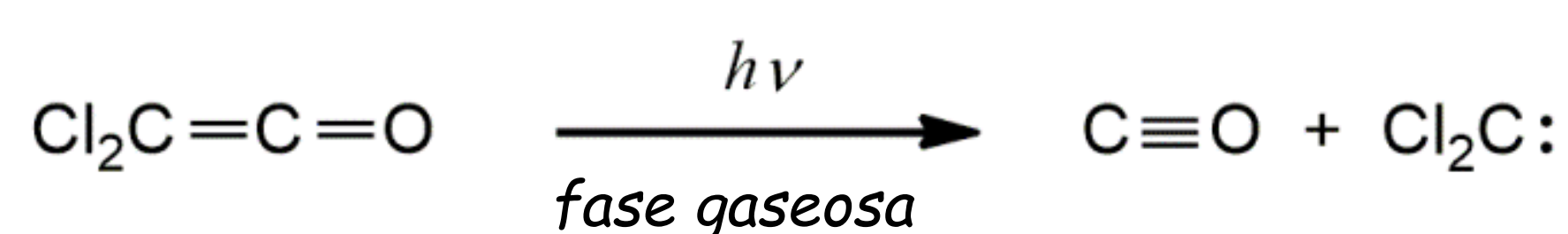
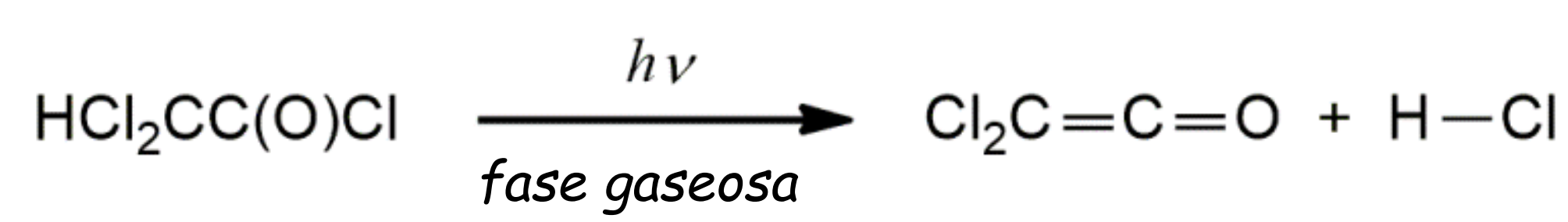
ESTUDIO TEÓRICO DEL CLORURO DE 2,2,3,3,TETRACLOROPROPILO, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$

Arango Hoyos Bryan E., Tamone Luciana M., Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.
bryan.elith.arango.hoyos@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En el estudio de los mecanismos de fotólisis del cloruro de dicloroacetilo (CDA) en fase gaseosa, mediante seguimiento *in-situ* por espectroscopia FTIR, se encontraron absorciones que no pudieron ser atribuidas a ninguna especie por comparación con valores de literatura. Se propuso el siguiente mecanismo:



en el que se forma el birradical diclorocarbeno a partir del intermediario dicloroaceteno, que posteriormente se inserta en el enlace C-C de otra molécula de CDA para dar lugar al cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP), $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (1).

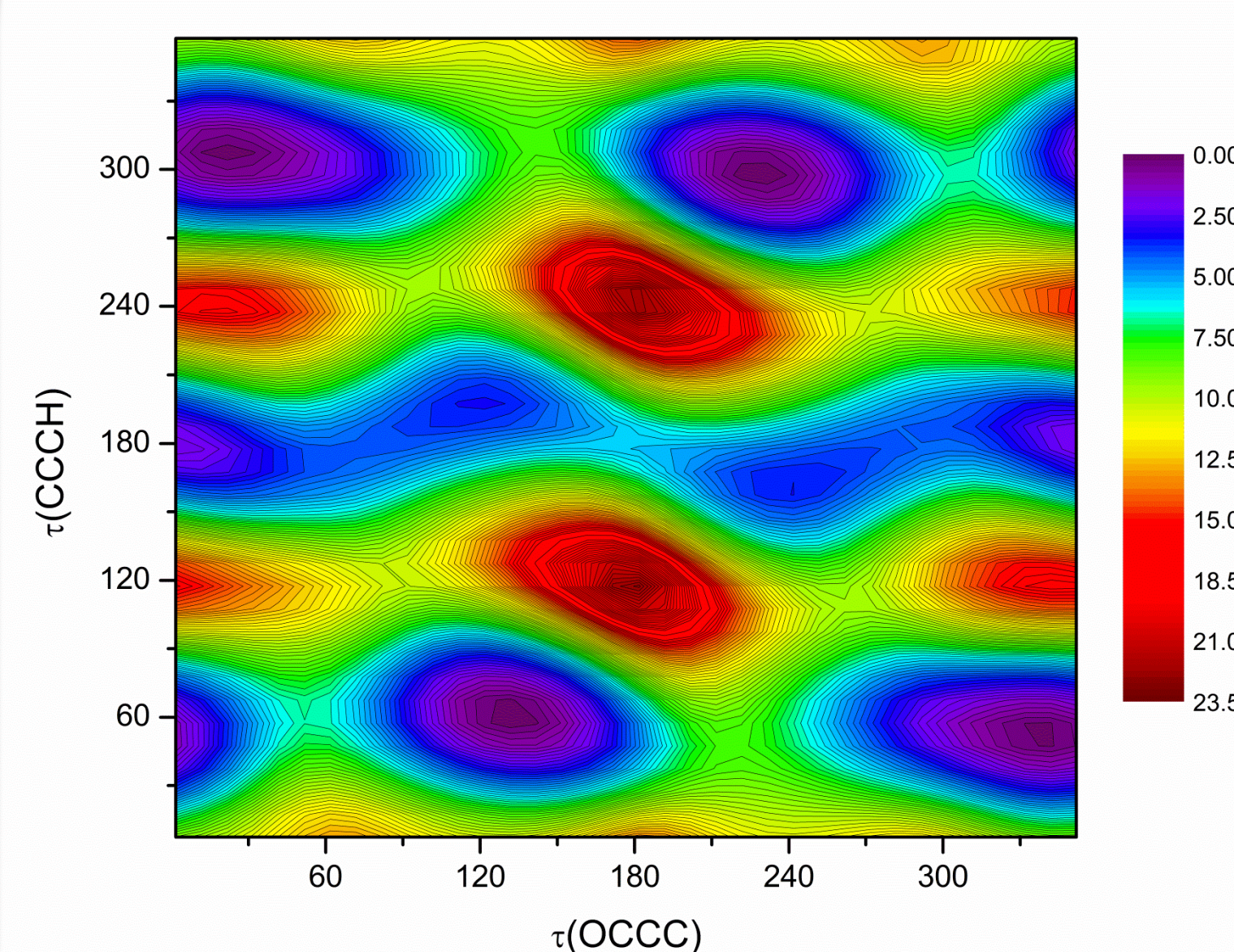
MÉTODOS

A pesar de que el CTP fue identificado como producto de la fotoclorinación del cloruro de propionilo por métodos cromatográficos (2,3), no se conoce su espectro IR. Debido a la ausencia de datos vibracionales experimentales en la literatura, y para poder comparar con el espectro IR obtenido en el seguimiento *in-situ* de la fotólisis del CDA se realizó el estudio teórico de esta especie. En primer lugar se investigaron los posibles conformeros de esta especie, su energía relativa, y la población esperada de cada uno de ellos. Posteriormente se calcularon los espectros IR de cada uno de los conformeros y se simuló el espectro IR considerando el equilibrio conformacional, que se comparó con el espectro experimental. Se empleó la aproximación B3LYP/6-311++G**.

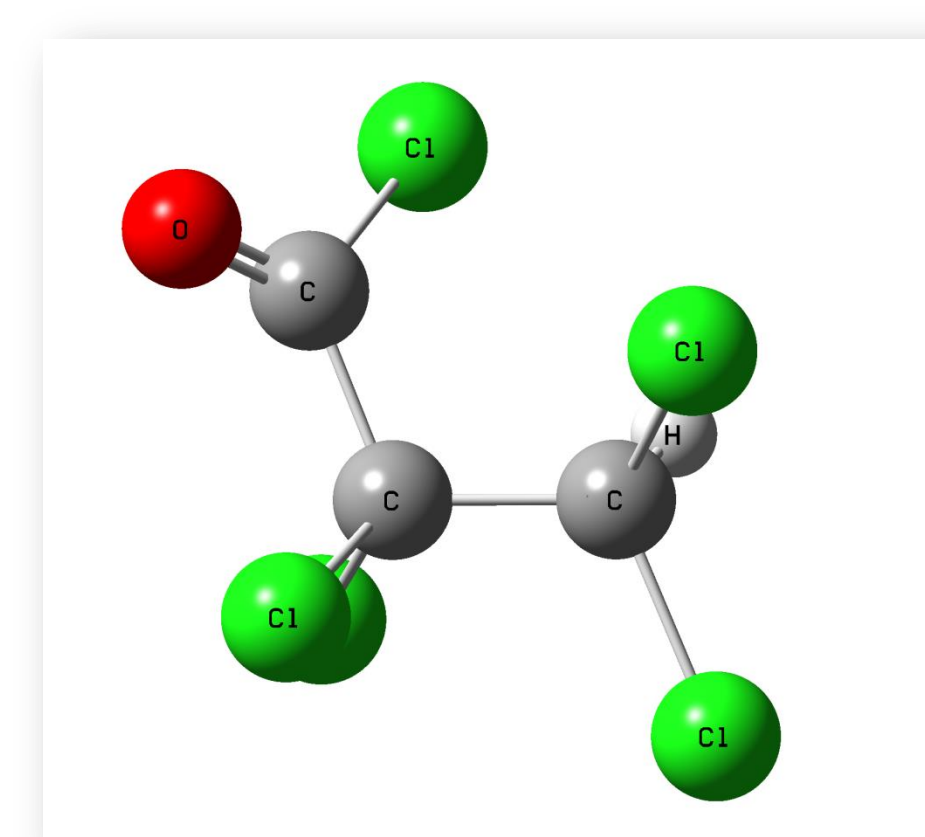
REFERENCIAS

- (1) Tamone, L. M., Picone, A. L. y Romano, R. M., *J. Photchem. Photobiol.* **2021**, *6*, 100019.
- (2) Korhonen, I. O. O., *J. Chromatogr.* **1981**, *213*, 63.
- (3) Laato, H. y Hautoniemi, L., *Suomen Kem.* **1968**, *41*, 266.

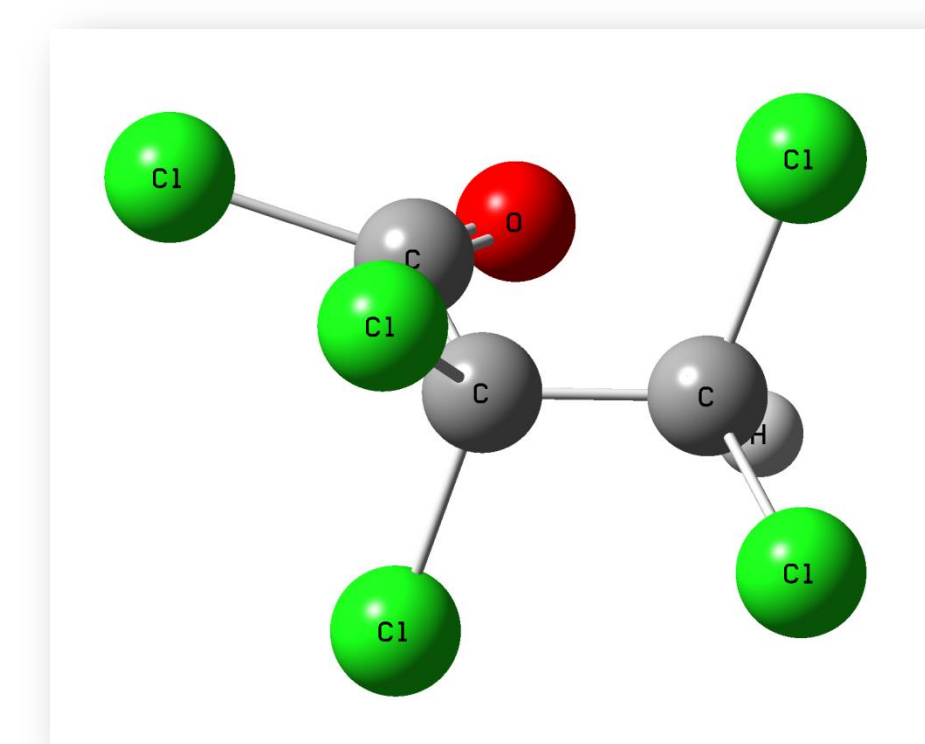
RESULTADOS



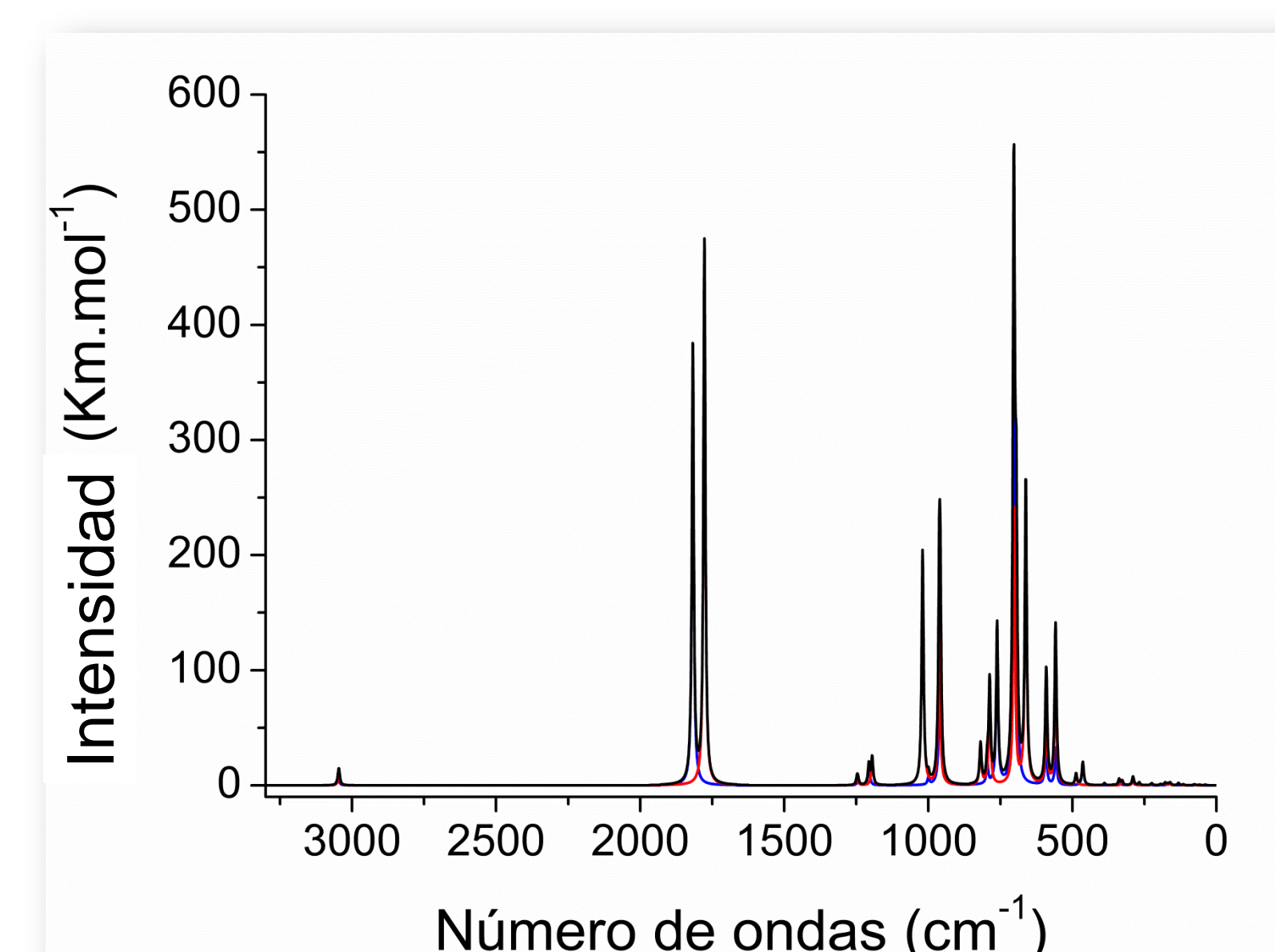
Mapa de contorno de la superficie de energía potencial calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G** para la variación simultánea de dos ángulos de torsión, CC-CH y OC-CC. Se encontraron cuatro estructuras, que posteriormente fueron optimizadas. De acuerdo a las diferencias de energía y a la degeneración de cada uno de los conformeros se espera una composición aproximada a 25 °C de 57% de la forma *gauche-gauche* y 43% del conformero *syn-gauche*.



Conformero *gauche-gauche*



Conformero *syn-gauche*



Espectros IR calculados para las formas *gauche-gauche* (trazo azul) y *syn-gauche* (trazo rojo) y para la suma pesada (0,57 *gauche-gauche* + 0,43 *syn-gauche*) (trazo negro).

CONCLUSIONES

La comparación del espectro IR simulado para el CTP, considerando la proporción de los conformeros *gauche-gauche* y *syn-gauche* calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G**, con el espectro FTIR experimental permitió asignarlo a la especie $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, como producto de fotólisis del cloruro de dicloroacetilo en fase gaseosa.

AGRADECIMIENTOS

Al CONICET, la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266) por el apoyo financiero.