

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

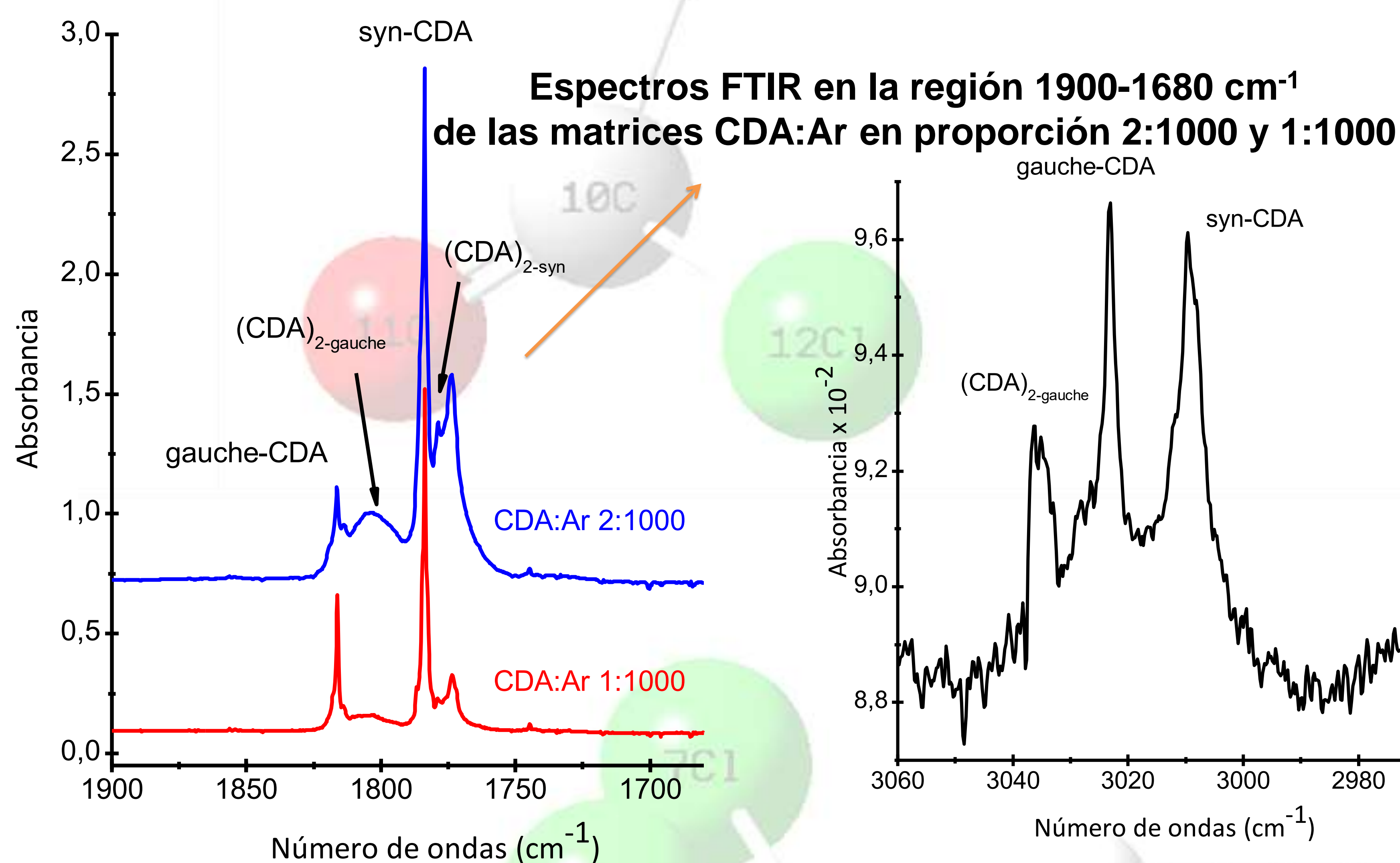
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LOS DÍMEROS DEL CLORURO DE DICLOROACETILO

Tamone Luciana M.¹, Picone A. Lorena¹ y Romano Rosana M.¹

¹CEQUINOR (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.
ltamone@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los cloruros de acetilo clorados, $\text{CH}_{3-x}\text{Cl}_x\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, juegan un rol importante en las reacciones fotoquímicas de etenos clorados, motivo por el cual han sido ampliamente estudiados, especialmente desde el punto de vista ambiental.¹ En particular, el cloruro de dicloroacetilo (CDA, $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) puede producirse en el medio ambiente por oxidación de etenos clorados, como por ejemplo a partir de la oxidación del tricloroetileno, un contaminante común y abundante.^{2,3} Una de las ventajas de emplear la técnica de matrices de gases inertes es la posibilidad de estudiar complejos moleculares. En este trabajo se realizaron experiencias aislando al CDA en matrices de argón a temperaturas criogénicas (~ 10 K) lo que permitió estudiar y caracterizar especies dimericas del CDA.



Espectro FTIR en la región 3060-2970 cm^{-1} de la matriz de CDA:Ar 1:1000

CONCLUSIONES

A partir de los estudios experimentales y cálculos computacionales realizados se pudo realizar la asignación tentativa completa de las bandas observadas correspondientes a los dímeros syn y gauche del CDA.

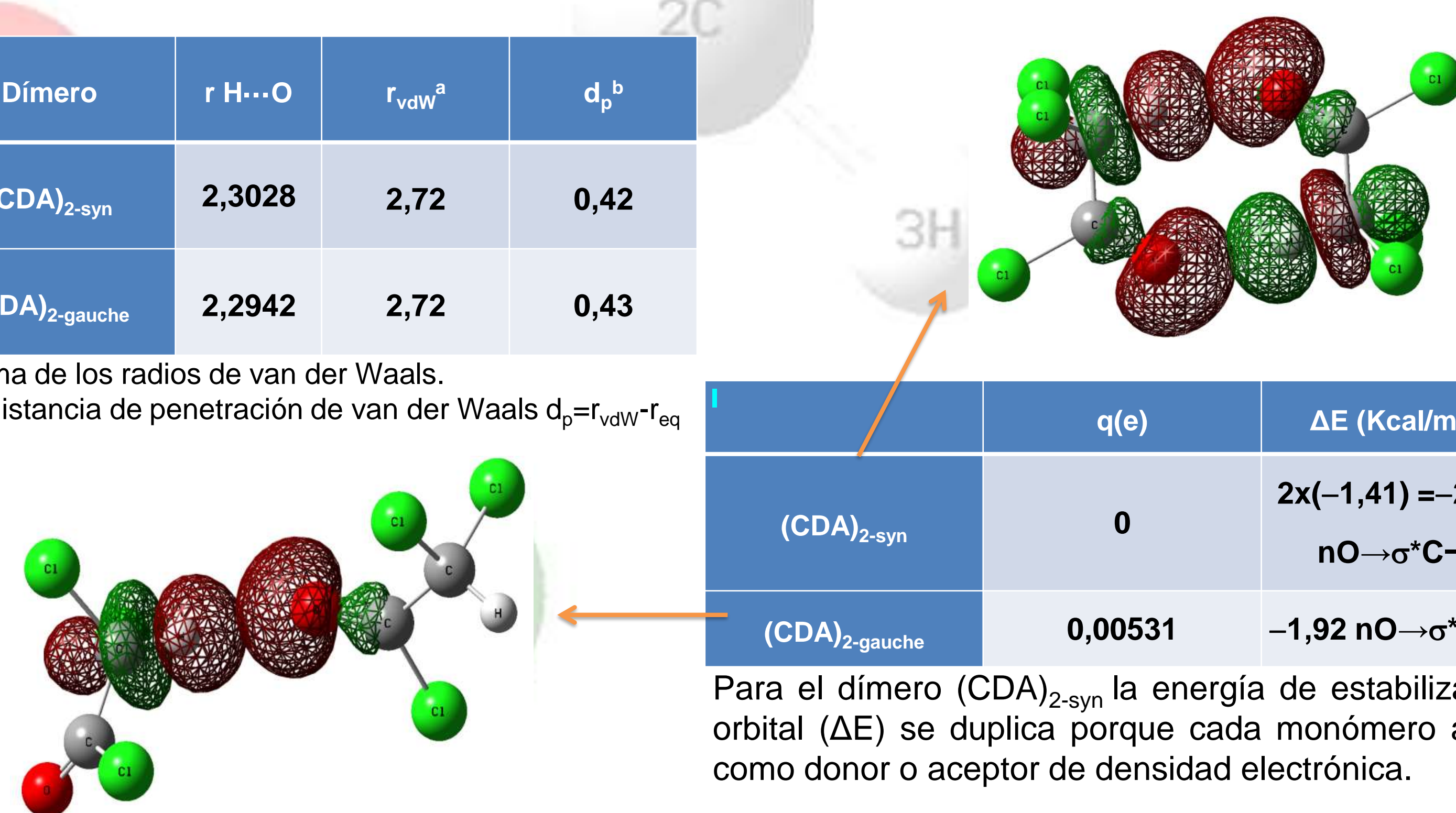
RESULTADOS

Se realizaron estudios computacionales (B3LYP/6-311++G**) que permitieron encontrar dos dímeros estables del CDA: $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ y $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$. El dímérico $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ se encuentra formado por dos moléculas de CDA en conformación *syn-syn*, interactuando mediante dos puentes de hidrógeno con una simetría C_i , resultó ser el más estable.

Dímérico	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$	r_{vdW}^a	d_p^b
$(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$	2,3028	2,72	0,42
$(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$	2,2942	2,72	0,43

^a Suma de los radios de van der Waals.

^b d_p distancia de penetración de van der Waals $d_p = r_{\text{vdW}} - r_{\text{eq}}$



	$q(e)$	ΔE (Kcal/mol)
$(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$	0	$2 \times (-1,41) = -2,82^a$ $n\text{O} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{H}$
$(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$	0,00531	$-1,92$ $n\text{O} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{H}$

Para el dímérico $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ la energía de estabilización orbital (ΔE) se duplica porque cada monómero actúa como donador o aceptor de densidad electrónica.

Tabla: Números de onda (cm^{-1}) experimentales y teóricos (B3LYP/6-311++G) para la matriz de CDA (1:1000)**

Matriz de argón	B3LYP/6-311++G**	Asignación tentativa
3035	3074,3	ν C-H $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$
	3064,4	ν C-H $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$
1814,0	1814,9	ν C=O $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$
{ 1773,6 1772,0	1772,8	ν C=O $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$
	1226	1245,0
1078	1032,8	ν C-C $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$
995	945,1	ν C-C $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$
	941,6	ν C-C $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$
735	703,0	$(\nu$ C-Cl; ν_s $\text{CCl}_2)$ $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$
635	605,0	δ CICO fuera-del-plano $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$
585,4	556,1	ν C-Cl fuera-del-plano $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

REFERENCIAS

1. Tamezane, T.; Tanaka, N.; Nishikiori, N. y Fujii, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 423, 434.
2. Oki, K.; Tsuchida, S.; Nishikiori, H.; Tanaka, N. y Fuyii, T. *Int. J. Photoenergy.* **2003**, 5, 11.
3. Hagg, W. y Jhonson, M. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 414.