

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO FOTOQUÍMICO DEL CLORURO DE DICLOROACETILO

Tamone, Luciana Mariel

Romano, Rosana M. (Dir.), Picone, Lorena. (Codir.)

Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

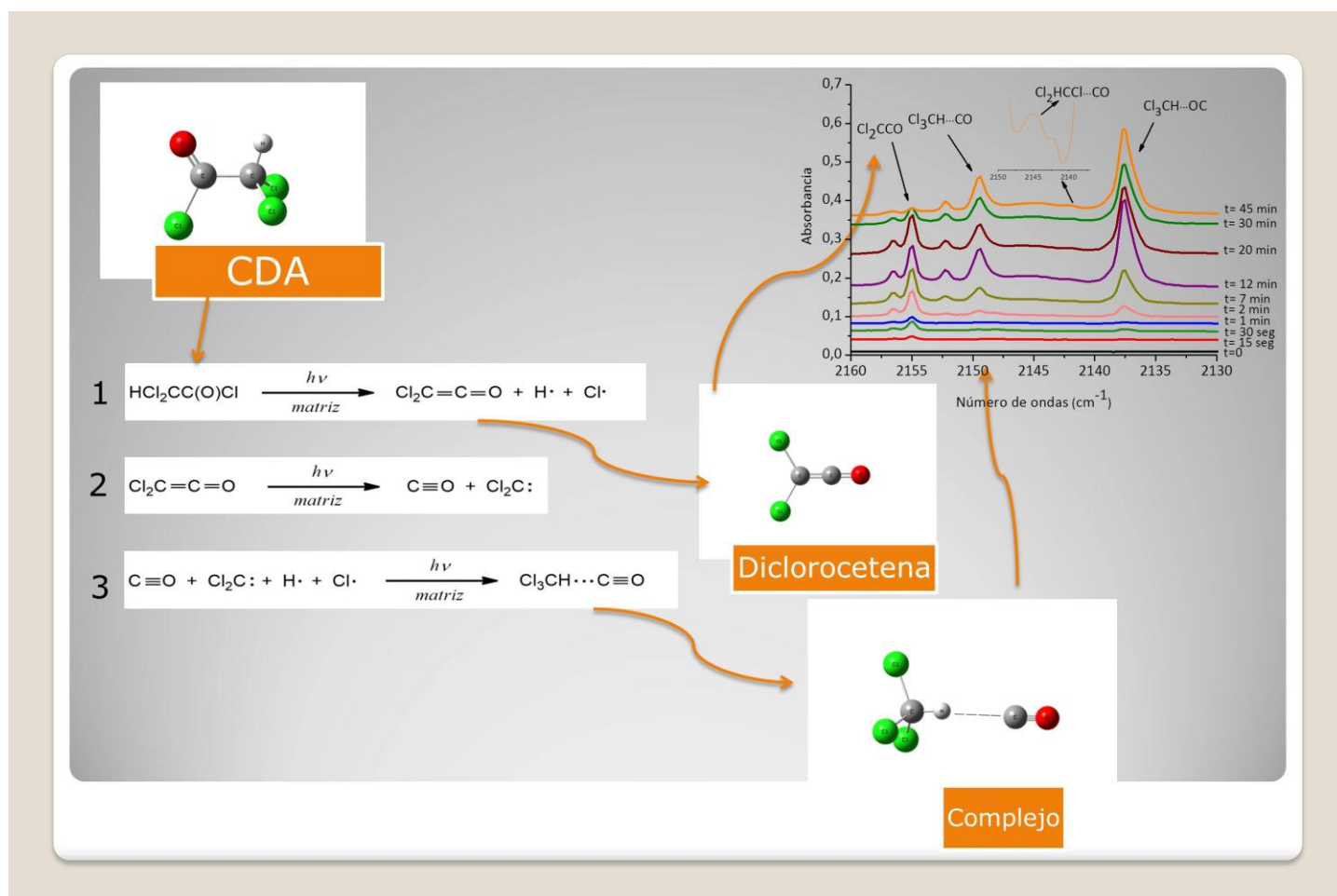
tamoneluciana@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Espectroscopía, Matriz, Fotoquímica.

STUDY OF ATMOSPHERIC REACTIONS OF INTEREST

KEYWORDS: Spectroscopy, Matrix, Photochemistry.

Resumen gráfico



Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), como el cloruro de dicloroacetilo (CDA, $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) pueden producirse en el medio ambiente por oxidación de etenos clorados, como por ejemplo a partir de la oxidación del tricloroetileno (TCE), un contaminante común y abundante. En este trabajo de Tesis Doctoral se propuso al CDA como intermediario en el estudio de la reacción fotoquímica del TCE con oxígeno en matriz de argón y en fase gaseosa. Con el objetivo de comprender el mecanismo de reacción se investigó el comportamiento fotoquímico del CDA en fase gaseosa y en matriz de argón, en ausencia y en presencia de oxígeno molecular.

En este trabajo una de las técnicas experimentales empleadas fue el aislamiento en matrices de gases inertes, que consiste en que una molécula u átomo sea atrapado en un material rígido e inerte. Se utilizaron gases inertes, argón y nitrógeno, por lo que se requirieron bajas temperaturas (10 K) para formar la matriz sólida. Las muestras se irradiaron con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) así como también con rangos acotados de longitudes de onda. Los productos formados fueron detectados mediante espectroscopia FTIR.

Los espectros FTIR del CDA aislado en Ar sólido se asignaron a los conformeros syn (el enlace H-C syn con respecto al enlace C=O) y gauche.

Además, algunas absorciones, que crecen a medida que aumenta la relación CDA:Ar, se atribuyeron a formas diméricas. El dímero más estable se predijo mediante cálculos de DFT como compuesto por dos moléculas de CDA con conformaciones syn, que interactúan a través de dos enlaces H en una estructura centro simétrica. La fotólisis del CDA aislado en matriz de Ar origina dicloroaceteno como un fotoproducto intermediario y diferentes complejos moleculares de $\text{CHCl}_3:\text{CO}$ 1:1 a mayores tiempos de fotólisis. En la fotólisis del CDA en fase gaseosa se detectaron HCl, CO y CHCl_3 como principales productos. También se propuso la presencia del compuesto $\text{ClC}(\text{O})\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, en un mecanismo que implica la inserción del birradical $:\text{CCl}_2$ en el enlace C-C del CDA. La reacción fotoquímica de CDA con O_2 en la matriz de Ar produce fosgeno (Cl_2CO) y CO_2 . Los mismos fotoproductos, junto con HCl, se observaron en la reacción fotoquímica en fase gaseosa. Se evaluó la influencia de la irradiación de las muestras con luz de diferentes rangos de energía.

Agradecimientos: a la Facultad de Ciencias exactas de la UNLP, el CONICET, la ANPCyT y al UNLP (UNLP-11/X822) por el apoyo financiero.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/113922>