



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Estudio de reacciones de interés atmosférico

Tesista: Luciana Mariel Tamone

Directora: Rosana Mariel Romano

Codirectora: Andrea Lorena Picone

Año: 2022



El presente trabajo de Tesis se realizó en el Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Prof. Dra. Rosana Mariel Romano y la codirección de la Prof, Dra. Andrea Lorena Picone.

Este trabajo doctoral es dedicado para estas personas que supieron acompañarme durante esta etapa de mi vida:

A mis ancestros que dieron todo para sus generaciones futuras;

A mi abuelo Lando, esto es para vos, lo logré...

A mi mamá, persona de gran fortaleza, que siempre estuvo cuando necesité un consejo.

A mi papá, siempre presente en cualquier circunstancia.

A mis hermanas, Eli y Romi, amigas y hermanas...

A Julián, compañero de una etapa importante de mi vida.

A mi abuela Delia, ejemplo de vida.

A mis abuelos Gina y Roberto, los quiero y por siempre estarán en mi corazón.

A mi tía Graciela, siempre presente con su perspectiva de vida tan peculiar y graciosa.

A mi madrina, tus consejos los tengo presente siempre. Te quiero Madri.

A Luis, compañero de aventuras de esta etapa de mi vida en donde entiendo que los momentos es lo que uno se lleva. Gracias por estar a tu manera y por aceptar esta versión genuina de Luciana.

A Jesús y a Dios, que iluminen mi camino siempre.

En estas líneas trataré de poner en palabras mi agradecimiento hacia todas las personas que me ayudaron durante esta etapa de mi vida. Fueron muchas, y espero no olvidar a ninguna.

Empezaré agradeciendo la vida que Dios me dio, eternamente agradecida de compartir un poco de ella con todas las personas con las cuales me crucé y cruzaré.

Agradezco;

A mi Directora de Tesis, Dra. Rosana Mariel Romano, sus enseñanzas sembraron ansias por seguir y descubrir.

A mi codirectora de Tesis, Dra. A. Lorena Picone, que siempre estuvo a mi lado ayudándome y aconsejándome.

Al Prof. Dr. Carlos O. Della Védova, quien siendo director del CEQUINOR, en ese momento, me permitió incorporarme como personal del centro y confiar en mí.

A la ANPCyT por financiar durante casi 3 años la beca doctoral.

A mis compañeros del CEQUINOR, personal de limpieza, seguridad, secretarías, técnicos y becarios. Todos ellos son un gran ejemplo de compañerismo, un grupo de muy buenas personas. Gracias por el cariño incondicional de siempre.

A mi familia, apoyo incondicional. Especialmente, a mi Tío Julito que con su enorme corazón y compañerismo me dio una mano en cualquier cosa que se le ocurría a su sobrina.

A mi abuela, Delia, que me supo inculcar y enseñar grandes valores que guardo dentro mío.

A mi abuelo, Lando, que desde chica me decía que tenía que estudiar y rezaba por verme recibida, hoy no estás pero yo te guardo en mi corazón por siempre. Ahora me doy cuenta que veías en mí...tenías una confianza plena en tu nieta y entiendo de grande el amor que nos diste.

A mi abuela, Gina, una persona increíble, de la cual heredé su visión creativa y transgresora de la vida.

A mi abuelo, Roberto, un hombre con todas las letras, mi madre supo tomar muy bien tus valores abuelo...

A mi mamá, incansable laboradora, luchadora, una mujer muy fuerte, gracias de corazón por estar siempre conmigo. Gracias porque tu abrazo y tu mirada son un analgésico para mi alma.

A mi papá, ¡te quiero mucho papi! ¡Te quiero con el alma! Aprendí a quererte con tus maneras y entendí que haces lo mejor por nosotras.

A mis hermanas: Romi, gracias por siempre darme una mano cuando necesité y gracias por hacerme Tía de esos dos soles que iluminan mi vida. Gracias por la complicidad de hermanas, por defenderme y por quererme más allá de todo. Crecimos a la par y tuvimos una niñez y adolescencia hermosa que solo lindos recuerdos llegan a mi mente. Eli, valoro tu fuerza interna y sé que alcanzarás todos tus proyectos. Gracias por mi sobri Lisi que es un dulce de leche, crecerá en tus brazos y con tus enseñanzas nobles. Gracias por ser la hermanita menor que siempre miré y cuidé de reajo para que no hagas lío. Creciste mucho y sos una mujer muy fuerte.

También quisiera nombrar a mis cuñados, Andrés y Lucho. Andrés, te conozco de la adolescencia, sos muy buena persona y la luz de tu mirada son tu familia. Lucho, también te conozco de chico y pudimos compartir lindos momentos en clubes. Sos una persona humilde y transparente, de esas personas bonachonas que siempre extienden una mano al que lo necesita. ¡Gracias chicos por estar en la familia!

A mis amigos, sin ellos ciertas situaciones de la vida serían más duras, valoro poder tenerlos. Son personas que hacen mi vida más liviana. Los amigos son regalos que nos da la vida.

A NeNitos, tacita de leche, que me dio la oportunidad de recuperar la niña interior, valorar los pequeños y dulces momentos de la vida.

A Julián, simplemente gracias, porque las palabras serían escasas para poder expresar mi agradecimiento, me salvaste en todos los sentidos y quedarás por siempre en mi corazón como un hermoso recuerdo. Entendí que la vida es un largo camino y las personas con las que te cruzas dejan mucho aprendizaje. Soltarte y seguir fue lo mejor para mí y mi vida ya que me reencontré conmigo y eso no tiene precio.

También agradezco poder tener vida para poder seguir caminando por su sendero y concretar los proyectos que se me crucen en él.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1: Introducción general

2.1. Introducción.....	1
------------------------	---

CAPÍTULO 2: Métodos experimentales

2.1. Introducción.....	11
2.2. Preparación y control de pureza de las sustancias.....	12
2.2.1. Línea de vacío.....	13
2.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	18
2.2.3. Espectroscopia UV-Visible.....	19
2.3. Fotoquímica en fase gaseosa.....	19
2.4. Fotoquímica en matrices de gases inertes.....	21
2.5. Experiencias en presencia de campo eléctrico.....	26
2.6. Química computacional.....	27
2.6.1. Estudios conformacionales: Generalidades.....	28
2.6.1.2. Cálculo de las poblaciones de los diferentes conformeros.....	28
2.6.2 Cálculos computacionales de complejos de van der Waals.....	29
2.6.2.1. Cálculos de energía de interacción.....	29
2.6.2.2. Orbitales Naturales de Enlace y Modelo “donor-Aceptor”.....	31
Referencias Bibliográficas.....	33

CAPÍTULO 3: CHCl₂C(O)Cl

3.1. Introducción.....	35
3.2. Metodología experimental.....	38
3.2.1. Purificación del CHCl ₂ C(O)Cl.....	38
3.2.2. Preparación de las muestras.....	39

3.3. Cálculos computacionales.....	42
3.3.1. Optimización de las estructuras y simulación de los espectros vibracionales de los conformeros del CDA.....	43
3.3.2. Determinación de la población relativa de los conformeros <i>syn</i> y <i>gauche</i> del CDA.....	50
3.3.3. Estudios de dímeros del CDA.....	52
3.3.3.1. Geometrías de equilibrio.....	52
3.3.3.2. Espectros vibracionales.....	53
3.3.3.3. Energías de interacción.....	56
3.3.3.4. Análisis NBO.....	57
3.3.4. Estudios de complejos moleculares formados entre CO y CHCl ₃	59
3.3.4.1. Geometrías de equilibrio.....	60
3.3.4.2. Espectros vibracionales.....	63
3.3.4.3. Energías de interacción.....	66
3.3.4.4. Análisis NBO.....	68
3.3.5.1. Cálculo de los espectros vibracionales de CCl ₂ C=O y CHClC=O...74	
3.3.5.2. Cálculo de los espectros UV-Vis de CCl ₂ C=O y CHClC=O.....	76
3.3.6. Cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP), ClC(O)CCl ₂ CCl ₂ H.....	79
3.3.6.1. Optimización de las estructuras y simulación de los espectros vibracionales de los conformeros de CTP.....	79
3.3.6.2. Determinación de la población relativa de los conformeros de CTP.....	83
3.3.6.3. Momentos de inercia y parámetros moleculares de los conformeros del CTP.....	84
3.4. Estudio vibracional experimental del CHCl ₂ C(O)Cl en fase gaseosa y aislado en matriz de argón.....	85
3.5. Fotólisis del CDA en fase gaseosa.....	104
3.5.1. Fotólisis del CDA en fase gaseosa empleando radiación de amplio espectro.....	104
3.5.2. Fotólisis del CDA en fase gaseosa acotando el rango de longitudes de onda de irradiación.....	115

3.6.1. Fotólisis del CDA en condiciones de matriz.....	117
3.6.2. Fotólisis del CDA en condiciones de matriz empleando rangos acotados de longitudes de ondas.....	125
3.6.3. Fotólisis del CDA en matriz de argón a 30 Kelvin.....	131
3.7.1. Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el CDA y oxígeno molecular.....	132
3.7.2. Fotoquímica del CDA y oxígeno molecular en fase gaseosa empleando rangos acotados de longitudes de ondas.....	137
3.8. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el CDA y oxígeno molecular.....	142
3.9. Estudio del CDA en fase gaseosa en presencia de un campo eléctrico.....	148
3.9.1. Experiencias de CDA en fase gaseosa sometido a un campo eléctrico variable.....	149
3.9.2. Experiencias de CDA en fase gaseosa diluida en Ar sometido a un campo eléctrico variable.....	152
3.10. Conclusiones.....	154
Referencias Bibliográficas.....	157

CAPÍTULO 4: CCl₂CClH

4.1. Introducción.....	160
4.2. Metodología experimental.....	165
4.2.1. CCl ₂ CClH, TCE.....	165
4.2.2. Obtención del TCE deuterado, <i>d</i> -TCE.....	166
4.2.3. Preparación de muestras.....	167
4.3. Cálculos computacionales.....	170
4.3.1. Isotopólogos/isotopómeros del CCl ₂ CClH.....	171
4.3.2. Estudio de complejos moleculares.....	176
4.3.2.1. Estudio de complejos moleculares formados entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno.....	176

4.3.2.1.1. Geometrías de equilibrio del complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno.....	178
4.3.2.1.2. Espectros vibracionales.....	180
4.3.2.1.3. Energías de interacción.....	181
4.3.2.1.4. Análisis NBO.....	182
4.3.2.2. Isotopólogos/isotopómeros del complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno.....	184
4.3.2.3. Estudio de complejos moleculares formados entre TCE y SO ₂	189
4.3.2.3.1. Geometrías de equilibrio.....	190
4.3.2.3.2. Espectros vibracionales.....	191
4.3.2.3.3. Energías de interacción.....	192
4.3.2.3.4. Análisis NBO.....	192
4.4. Estudio vibracional experimental del CCl ₂ CClH en fase gaseosa y aislado en matriz de argón.....	198
4.5. Fotólisis del CCl ₂ CClH en fase gaseosa.....	214
4.6. Fotólisis del CCl ₂ CClH en condiciones de matriz.....	215
4.6.1 Fotólisis del CCIDCCl ₂ en condiciones de matriz.....	221
4.7. Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el TCE y oxígeno molecular.....	225
4.8. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el TCE y oxígeno molecular.....	236
4.8.1. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el <i>d</i> -TCE y oxígeno molecular.....	244
4.9. Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el TCE y SO ₂	254
4.10. Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el TCE/ <i>d</i> -TCE y SO ₂	262
4.11. Fotólisis del TCE en fase gaseosa en presencia de piridina.....	271
4.12. Estudio de la evolución del TCE en fase gaseosa por la aplicación de campos eléctricos variables	273
4.13. Conclusiones.....	277
Referencias Bibliográficas.....	283

<i>CAPÍTULO 5: Conclusiones generales</i>	287
Referencias Bibliográficas.....	294

1.1 Introducción

El estudio de la química atmosférica se remonta al siglo XVIII y su principal objetivo era la identificación de los componentes químicos mayoritarios de la atmósfera como por ejemplo nitrógeno, oxígeno, agua, dióxido de carbono y gases nobles. Luego, el campo de esta disciplina se inclinó por el estudio de los gases que se encuentran en concentraciones trazas en la atmósfera (1 μmol por mol de aire), debido a que las especies trazas son responsables de diferentes fenómenos como el smog fotoquímico urbano (que causa irritación de los ojos, daño en los pulmones y severos efectos en la agricultura), la lluvia ácida (debida al SO_2), agotamiento del ozono de la estratósfera (en la Antártida y en menor medida en Australia, Nueva Zelanda y Sudáfrica) y el cambio climático (debido al aumento de gases de efecto invernadero, en mayor medida el CO_2).^{1,2,3,4} Cabe destacar que la Antártida, por ser un continente remoto, es elegido para el monitoreo de actividades químicas. En el trabajo publicado por Insogna *et al.*,⁵ se detectaron y confirmaron hidrocarburos clorados volátiles (empleados en varios procesos industriales y químicos) y trihalometanos (subproductos de procesos de desinfección de agua y contaminantes típicos del agua). Además es de interés realizar estos estudios debido a la toxicidad de los contaminantes orgánicos para todos los seres vivos y en particular para los sistemas biológicos antárticos.

Una de las razones por las cuales cambió el campo de estudio de la química atmosférica es por el aumento de la población mundial y las actividades antropogénicas que, sumado al avance de la tecnología, modifican químicamente el medio ambiente.⁶ Por ejemplo, la destrucción de los bosques para usar el suelo en ganadería y agricultura, la generación de mayor cantidad de desechos (sólidos, líquidos y gaseosos) y el aumento de industrias que emiten contaminantes al medio ambiente son algunos ejemplos de estas actividades.⁷ Para realizar el estudio de los gases en la atmósfera se emplean técnicas espectroscópicas, estudios fotoquímicos, estudios cinéticos y de los mecanismos de reacción para poder así comprender los complejos sistemas atmosféricos.⁸ Cabe resaltar que, dentro de los gases estudiados, se encuentran

los compuestos orgánicos volátiles (de las siglas del inglés: VOCs: Volatile Organic Compounds) que se clasifican como agentes contaminantes peligrosos (de las siglas del inglés: HAP: hazardous air pollutants) y son emitidos al ambiente por la combustión parcial de carburantes, por evaporación de disolventes orgánicos, así como también por una gran diversidad de procesos tanto naturales como antropogénicos.⁹ Los VOCs además de estar presentes en la atmósfera se encuentran en el interior de diversos ambientes. Ya desde la década del 70, en un trabajo publicado por Shah *et al.*,¹⁰ se realizó una base de datos que contiene 261 VOCs medidos en el aire exterior (zonas rurales, urbanas, suburbanas, atmósfera de latitud media y cercano a una fuente de contaminación) y 66 VOCs medidos en diferentes interiores de ambientes (hogares y de trabajo). Las mediciones de los VOCs se realizaron en EE.UU desde 1975 hasta 1985. En otro trabajo, publicado por Lee *et al.*,¹¹ se determinó que la emisión de VOCs es predominante en áreas urbanas y enuncian que está en aumento la cantidad de los mismos en la atmósfera. Esto se debe a que las emisiones, que pueden ser antropogénicas o biogénicas, pueden causar efectos en la atmósfera, como cambios en la capa de ozono de la estratósfera.¹² Así, si se consideran las diferentes capas de la atmósfera (**Figura 1.1**) los gases contaminantes se generan en la troposfera y con lentitud alcanzan la estratósfera porque el proceso de mezclado en las fronteras de la atmósfera es lento.¹³ En la **Figura 1.1** se muestran las especies químicas presentes en cada una de las capas de la atmósfera y la temperatura con el aumento de la altitud en la tropósfera.^{14,15} Además, la presión a cualquier altitud está representada por la siguiente ecuación barométrica:^{2,16}

$$P_Z = P_0 e^{-Z/7}$$

siendo km las unidades de Z ; P_0 se considera como la presión al nivel del mar (1 atm o 760 Torr).

Se pueden encontrar dos tipos de contaminantes, los contaminantes primarios y los secundarios. Los contaminantes primarios son los que se emiten

directamente a la atmósfera. Un contaminante primario es el dióxido de azufre (SO_2), precursor de la lluvia ácida que puede causar daño en los ecosistemas y es un irritante pulmonar.¹⁷ Los contaminantes secundarios son los que se forman por procesos químicos atmosféricos y actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el ozono (O_3) son contaminantes secundarios que provienen de la oxidación de los siguientes contaminantes primarios, dióxido de azufre (SO_2), óxido nítrico (NO) y oxígeno atmosférico (O_2), respectivamente.¹⁸

Como se enunció anteriormente, los VOCs son HAPs entonces, Baird *et al.*,¹⁹ planteó el uso de solventes que causen menos impacto en el medio ambiente. Dentro de estos solventes podemos encontrar fluidos supercríticos como dióxido de carbono (CO_2 , H_2O e hidrocarburos no halogenados de bajo peso molecular) y líquidos iónicos como cloruro de sodio (NaCl). Los fluidos supercríticos pueden ser recuperados de la mezcla de productos y ser reciclados y, por otro lado, los líquidos iónicos pueden actuar como solventes y catalizadores sin generar vapores tóxicos. De esta manera se emplean materiales que son benignos para el medio ambiente y este es uno de los objetos de estudio de la disciplina Química Verde.²⁰

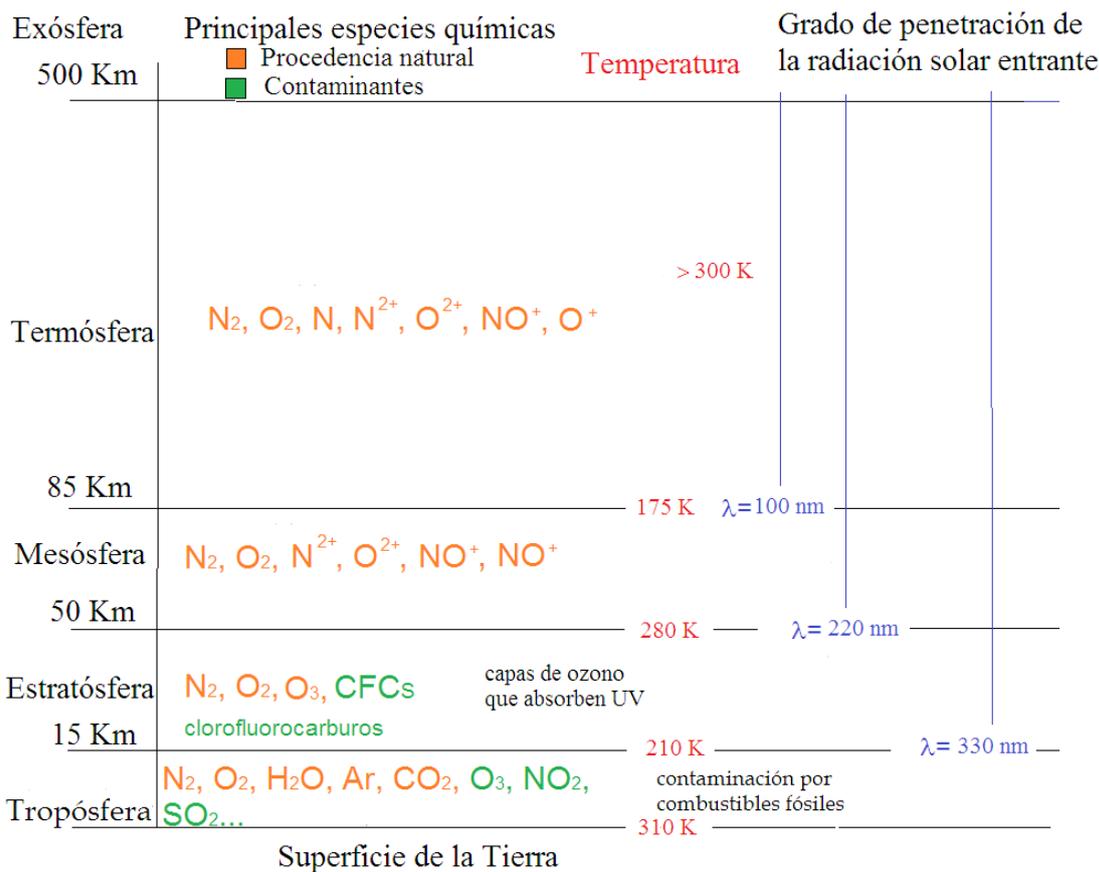


Figura 1.1 Capas de la atmósfera de la tierra.¹⁴

En el grupo de investigación en el que se desarrolló la presente Tesis Doctoral, se estudiaron reacciones fotoquímicas entre etenos halogenados y diferentes componentes di y triatómicos como O_2, SO_2, NO_2 . En este contexto, a continuación menciono diferentes trabajos que se realizaron en el que fueron punto de partida para luego llegar al estudio que se realizó en la presente Tesis Doctoral. En uno de los trabajos iniciales se estudió la cinética y el mecanismo de la adición de NO_2 a CF_2CFCl , en este trabajo se plantearon las etapas elementales involucradas y se determinaron los parámetros cinéticos. Esta reacción fue estudiada a 24,8, 34,2 y 44,2 °C usando un sistema convencional estático que permitió medidas a temperatura y volumen constante. La presión inicial de CF_2CFCl fue variada entre 13 a 90 Torr y la de NO_2 entre 9,3 y 89,5 Torr. Los productos de reacción fueron: $O_2NCF_2CFCFCINO_2, ClNO$ y $O_2NCF_2C(O)F$. La distribución de los productos fue independiente de la presión inicial de los reactivos y de la presión total, pero la relación de $O_2NCF_2C(O)F$ en

comparación con $\text{O}_2\text{NCF}_2\text{CFCINO}_2$ aumentó con la temperatura. La reacción fue homogénea e independiente de la presión total.²¹ Además, en otro trabajo publicado dentro de esta rama de investigación se estudió la cinética y mecanismo de la reacción térmica en fase gaseosa entre NO_2 y C_3F_6 (perfluoropropeno). Esta reacción fue estudiada a 115,1, 123 y 134,8 °C empleando un sistema estático convencional. La presión inicial de NO_2 fue variada entre 43,6 y 204,0 Torr y la de C_3F_6 entre 10,2 y 108,5 Torr. Los productos de reacciones fueron: NO y óxido de perfluoropropeno (PFPO), formados en cantidades equivalentes, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{NO}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{NO}_2$. El rendimiento de PFPO, basado en la totalidad de C_3F_6 consumido, varió entre 63 y 89 % y el de $\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{NO}_2$ entre 0,33 y 0,08%. Al aumentar la temperatura el rendimiento de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{NO}_2$ decreció desde 0,04 a 0,01 %. La reacción fue homogénea.²² Avanzando en el estudio de estos compuestos se reportó un trabajo sobre la cinética y mecanismo de la reacción térmica en fase gaseosa entre NO_2 y CF_2CFBr . Como producto principal en presencia de oxígeno se obtuvo $\text{CF}_2\text{BrC}(\text{O})\text{F}$ y se generaron dos radicales libres: $\text{CF}_2\text{BrCFBrO}_2$ y $\text{CF}_2\text{BrCFBrO}$.²³ Dentro de este conjunto de reportes bibliográficos se hace referencia al trabajo titulado oxidación térmica en fase gaseosa de CF_2CFBr iniciado por NO_2 . En este trabajo la oxidación de CF_2CFBr es iniciada por la adición del NO al doble enlace del alqueno a 15,4 °C. Los productos formados fueron $\text{CF}_2\text{BrC}(\text{O})\text{F}$ (producto mayoritario), $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ y $\text{C}(\text{O})\text{FBr}$ y pequeñas cantidades de peroxinitrato, $\text{CF}_2\text{BrCFBrO}_2\text{NO}_2$, y epóxido de trifluorobromoetano. El $\text{CF}_2\text{BrC}(\text{O})\text{F}$ fue caracterizado mediante su espectro IR lo que fue consistente con la estructura propuesta y los cálculos computacionales llevados a cabo mediante la Teoría de los Funcionales de Densidad. Para esta reacción, los autores postularon un mecanismo de reacción donde el NO se adiciona al doble enlace y luego se genera una secuencia en cadena de reacciones dada por la propagación del radical Br . Se determinó un valor de $(2,2 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la constante de descomposición unimolecular de $\text{CF}_2\text{BrCFBrO}_2\text{NO}_2$.²⁴ En un trabajo destacado de la Dra. Czarnowsky se estudió la cinética de descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{O}_3\text{CF}_3$ en un rango de presión y

de temperaturas de 15 a 599 Torr y de 59,8 a 90,3 °C, respectivamente. También se estudió la misma reacción en presencia de CO entre 7 y 42 °C, encontrándose que la reacción es homogénea. En ausencia de CO los únicos productos de reacción fueron $\text{CF}_3\text{O}_2\text{CF}_3$ y O_2 .²⁵ Además, en un trabajo publicado por la misma autora en el año 1991 se estudiaron los principales productos de la oxidación en fase gaseosa del tricloroetileno (TCE) por NO_2 en un rango de temperaturas de 5 a 121 °C. El NO_2 puede actuar como agente nitrante o como agente oxidante, dependiendo de las condiciones experimentales. La elucidación de los mecanismos de estas reacciones es relevante para el conocimiento de los procesos de nitración y oxidación en presencia de NO_2 en química orgánica e inorgánica. Los productos obtenidos fueron cloruro de nitrosilo, ClNO , y cloruro de glioxiloxilo, HC(O)C(O)Cl . El cloruro de glioxiloxilo se separó por destilación fraccionada e identificó mediante su espectro infrarrojo y la determinación de su peso molecular. Este compuesto se descompone por encima de 118 °C en CO y HCl e hidroliza en presencia de vapor de agua para dar ácido glioxílico, HC(O)C(O)OH . En este trabajo se propone una secuencia de reacciones para explicar la formación del cloruro de glioxiloxilo. En un primer paso tiene lugar la adicción del NO_2 al doble enlace formando radicales nitro $\text{O}_2\text{N}(\text{CHClCCl}_2)$. Luego, una segunda etapa donde se plantea la formación de un aducto dinitro excitado $\text{O}_2\text{N}(\text{CHClCCl}_2)\text{NO}_2^*$.²⁶ Como enuncié anteriormente, la evolución de esta rama de investigación determinó el estudio de este trabajo Doctoral que pretende profundizar y avanzar para obtener respuestas concretas en el área de estudio, empleando particularmente la técnica de matrices criogénicas de gases inertes para poder detectar intermediarios reactivos que posibiliten la determinación de los mecanismos.

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo general determinar los productos y mecanismos de reacciones entre potenciales contaminantes atmosféricos y especies presentes en la atmósfera, tanto en ausencia como en presencia de radiación. Esto se pudo llevar a cabo mediante el estudio de compuestos halógenados y especies di o triatómicas presentes en la atmósfera, empleando la

técnica de matrices a temperaturas criogénicas y espectroscopía FTIR. Además, los resultados obtenidos en las reacciones en fase gaseosa permitieron la comparación con los resultados obtenidos en matrices, lo cual permitió proponer diferentes mecanismos de reacción.

Se estudió el tricloroetileno (TCE), un compuesto orgánico clorado que es usado como un solvente comercial para la limpieza de textiles en seco, para el desengrasado de metales, disolvente de adhesivos, removedor de pintura, lubricante, fumigante, anestésico, analgésico y desinfectante.^{27,28} Debido a que se libera a la atmósfera por su alta volatilidad, los autores remarcan prestar especial atención en su concentración, por su efecto sobre el medio ambiente y la salud humana. Las concentraciones atmosféricas del TCE dependen de la relación dada por la producción/emisión y de la vida media en la atmósfera.²⁹ El TCE es oxidado en la tropósfera y su vida media fue calculada mediante su reacción con OH y varía entre 2 a 9 días.^{30,31}

Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral se estudió el cloruro de dicloroacetilo (CDA) que resultó ser un contaminante secundario ya que el CDA y el fosgeno son sustancias tóxicas que se forman en la atmósfera a partir de la reacción del TCE. El CDA puede llevar a cabo varias reacciones heterogéneas para dar cloroformo. Esto se estudió en el trabajo publicado por Singh *et al.*³², donde determinaron la concentración de TCE en la troposfera empleando cromatografía gaseosa en dos sitios específicos de California (Estados Unidos). En los estudios realizados encontraron que la vida media del TCE es de dos días aproximadamente y da lugar a la formación de compuestos tóxicos como fosgeno y CDA que luego genera cloroformo.

Se emplearon diversas técnicas experimentales utilizando la espectroscopia IR. Principalmente, se realizaron experiencias en fase gaseosa y en combinación con la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes para el estudio de las reacciones fotoquímicas del TCE y del CDA con oxígeno y SO₂. En ambas experiencias se empleó la radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y con rangos acotados de energía para el CDA.

Introducción General

La técnica experimental de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas implica que una molécula u átomo sea atrapado en un material rígido e inerte.. En esta Tesis Doctoral se utilizaron gases inertes, argón y nitrógeno, a temperaturas entre 4 y 15 K como el material rígido que rodea a la especie en estudio.^{33,34}

En el Capítulo 2 se describieron los equipos utilizados durante la realización de las experiencias. En los Capítulos 3 y 4 se presentaron los resultados obtenidos de las experiencias realizadas con CDA y TCE, respectivamente. Además, en ambos Capítulos se desarrollan los resultados de los métodos teóricos empleados. Se realizaron estudios teóricos sobre los complejos moleculares que se formaron durante las experiencias. En el Capítulo 3 se estudiaron los complejos moleculares 1:1 formados entre monóxido de carbono y cloroformo. En el Capítulo 4 se estudiaron dos complejos moleculares: el complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno y el complejo molecular formado por tricloroetileno y dióxido de azufre. Además, en ambos capítulos, se estudiaron los isotópologos del TCE y del complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno y se llevó a cabo un examen completo de los isotopólogos de la monoclorocetena y de la diclorocetena. En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones generales. En el mismo se tuvieron en cuenta los objetivos planteados anteriormente para dar un enfoque final, resaltando los puntos, desde mi perspectiva, que son de interés.

-
- ¹ Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics*. **2006**, Hoboken, New Jersey.
- ² Hites, R. A. *Elements of Environmental Chemistry*. **2007**. New Jersey, EE.UU.
- ³ Swaddle, T. W. *Inorganic Chemistry*. **1997**. Academic Press, EE.UU.
- ⁴ Harrison, R. M. *Understanding our Environment*. **1999**. University of Birmingham, UK.
- ⁵ Insogna, S.; Frison, S.; Marconi, E. y Bacaloni, A. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **2014**, *94*, 1343.
- ⁶ Baird, C. y Cann, M. *Environmental Chemistry*. **2012**. New York, EE.UU.
- ⁷ Flores Téllez, A. T. *Química Ambiental*. **2016**. Managua, Nicaragua.
- ⁸ Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. **2000**. Orlando, Florida, EE.UU.
- ⁹ Sánchez Montero, J. S. y Alcántara León, A. R. *Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente*. **2018**. Madrid, España.
- ¹⁰ Shah, J. J. y Singh, H. B. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1381.
- ¹¹ Lee, S. C.; Chiu, M. I.; Ho, K. F.; Zou, S. C. y Wang, X. *Chemosphere*. **2002**, *48*, 375.
- ¹² Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, S200.
- ¹³ Brown, T. L.; LeMay, H. E.; Bursten, B. E. y Burgde, J. R. *La ciencia central*. **2004**. Pearson Educación, México.
- ¹⁴ Vantoon, G. W. y Duffy, S. J. *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. **2000**. Oxford University Press.
- ¹⁵ Martínez Ataz, E. y Díaz de Mera Morales, Y. *Contaminación atmosférica*. **2004**. Universidad de Castilla, La Mancha, Cuenca, España.
- ¹⁶ Andrews, J. E.; Brimblecombe, P.; Jickells, T. D.; Liss, P. S. y Reid, B. *An Introduction to Environmental Chemistry*. **2004**. United Kingdom.
- ¹⁷ Shang, J.; Li, J. y Zhu, T. *Sci. China-Chem.* **2010**, *53*, 2637.
- ¹⁸ Manahan, S. E. *Introducción a la química ambiental*. **2007**. Universidad Nacional Autónoma de México.
- ¹⁹ Baird, C. y Cann, M. *Environmental Chemistry*. **2008**. New York, EE.UU.

- ²⁰ Ibanez, G. J.; Hernandez-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, M. y Mohan-Singh, M. *Environmental Chemistry*. **2007**. New York, EE.UU.
- ²¹ Romano, R. M.; Della Védova, C. O. y Czarnowski, J. Z. *Phys. Chem.* **2002**, 216, 1203.
- ²² Romano, R. M. y Czarnowsky, J. Z. *Phys. Chem.* **2004**, 218, 1.
- ²³ Romano, R. M. y Czarnowsky, J. Z. *Phys. Chem.* **2005**, 219, 849.
- ²⁴ Arce, V.; dos Santos Afonso, M.; Romano, R. M. y Czarnowsky, J. J. *Argen. Chem. Soc.* **2005**, 93, 123.
- ²⁵ Czarnowski, J. y Shumacher, H. J. *In. J. Chem. Kinet.* **1981**, 13, 639.
- ²⁶ Czarnowski, J. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1991**, 2, 1459.
- ²⁷ Oki, K.; Tsuchida, S.; Nishikiori, H.; Tanaka, N. y Fujii, T. *Int. J. Photoenergy.* **2003**, 5, 11.
- ²⁸ Bruckner, J. V.; Davis, B. D. y Blancato, J. N. *Crit. Rev. Toxicol.* **2008**, 20, 31.
- ²⁹ Ito, N.; Kutsuna, S. y Ibusuki, T. *Chemosphere.* **1994**, 11, 2029.
- ³⁰ Christiansen, C. J. y Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 9163.
- ³¹ Mcculloch, A. y Midgley, P. M. *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 601.
- ³² Singh, H. B.; Salas, L. J. y Cavanagh, L. A. *JAPCA.* **1977**, 27, 332.
- ³³ Dunkin, I. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach.* **1998**. Oxford University Press Inc.: New York, U.S.A.

2.1 Introducción

En este Capítulo se describen las diferentes técnicas y metodologías utilizadas durante el desarrollo de la labor experimental y teórica. El trabajo experimental fue realizado en los laboratorios del Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino”, CEQUINOR (UNLP-CONICET), particularmente en el Laboratorio de Matrices.

En la Sección 2.2 se explica la metodología utilizada en la preparación y control de pureza de las sustancias empleadas. Dentro de estas se encuentra el tricloroetileno (TCE) normal y deuterado, cloruro de dicloroacetilo (CDA), oxígeno molecular y dióxido de azufre. En la Sección 2.2.1 se presenta parte del equipamiento empleado. Además, se explica el uso de la línea de vacío, los diferentes manómetros empleados, las diferentes celdas de gases que se utilizaron y se describe el procedimiento de calibración de un manómetro que se encuentra conectado a una línea de vacío. En la Sección 2.2.2 se detallan los equipos FTIR empleados durante la labor realizada. Además, en la Sección 2.2.3 se describe el equipamiento empleado para la espectroscopia UV-Visible.

En la Sección 2.3 se describe la lámpara de arco de Hg-Xe que se empleó durante las experiencias de fotoquímica en fase gaseosa o en matrices de gases inertes. Esta última técnica se describe en la Sección 2.4 mostrando los dos equipos, de 10 y 4 K, empleados durante el trabajo experimental para el desarrollo de diferentes experiencias. En la Sección 2.5 se describe la celda empleada para experiencias en presencia de campo eléctrico con seguimiento FTIR *in-situ*.

Finalmente, en la Sección 2.6 se presentan las metodologías empleadas en los estudios mediante química computacional. Se describen los estudios conformacionales, el cálculo de las poblaciones de conformeros, cálculos computacionales de complejos de van de Waals, los Orbitales Naturales de Enlace, NBO, (NBO, del inglés *Natural Bond Orbital*) y el Modelo “donor-acceptor”.

2.2 Preparación y control de pureza de las sustancias

En esta Tesis Doctoral se empleó el tricloroetileno (TCE) y el cloruro de dicloroacetilo (CDA) como compuestos de estudio. Ambos son de origen comercial, de las firmas Cicarelli y Sigma-Aldrich, respectivamente. La pureza del TCE es 99,99 % y la del CDA 98 %. Además, son líquidos a temperatura ambiente y presentan una presión de vapor adecuada para los estudios en fase gaseosa realizados en este trabajo. El TCE tiene una presión de vapor a 20 °C de 81,3 mbar mientras que la presión de vapor del CDA a la misma temperatura es de 30,5 mbar.^{1, 2} La pureza de los compuestos fue controlada a través de espectros FTIR en fase gaseosa por comparación con los espectros reportados en bibliografía.^{3, 4} Se estudiaron diferentes reacciones de estos compuestos, en fase gaseosa y en matrices de gases inertes. Se investigaron las reacciones del CDA con oxígeno molecular y del TCE con O₂ y SO₂ en fase gaseosa y en matrices de gases inertes. Como gas de matriz se empleó principalmente argón, aunque en algunos casos también se utilizó nitrógeno molecular. La pureza de los gases utilizados para las experiencias de matrices debe ser lo más elevada posible debido a que esta técnica es muy sensible y se pueden observar las impurezas en el espectro FTIR. Cabe destacar que durante la Tesis se realizó la deuteración del tricloroetileno (*d*-TCE) y la obtención de SO₂.

La deuteración del TCE (*d*-TCE) se realizó siguiendo el método reportado por Francis *et. al.*⁵ Para ello, se mezclaron 6 mL de TCE con 6 mL de agua deuterada y 0,75 g de óxido de calcio. La mezcla se calentó a reflujo por 12 h. Una vez transcurrido este tiempo, se realizó una destilación fraccionada de la misma. La primer alícuota es recogida a 35 °C y corresponde al *d*-TCE. Con el objeto de eliminar cualquier vestigio de agua presente en el destilado se le agregó carbonato de calcio anhidro. Luego, se midió un espectro FTIR (en fase gaseosa) del destilado con el objeto de evaluar el grado de deuteración. Este procedimiento se realizó tres veces hasta obtener un intercambio entre H y D de aproximadamente 90 %.

La preparación del SO₂ se realizó por reacción de Cu metálico con ácido sulfúrico. Aproximadamente 1,5 mL de H₂SO₄, contenidos en una ampolla de

compensación, se dejaron caer sobre aproximadamente 350 mg de cobre colocados en un balón periforme. La mezcla de Cu metálico y de H₂SO₄ se calentó a 140 °C y el SO₂ generado durante la reacción se recogió en una trampa en U sumergida en un baño a -90 °C. Cuando se dio por finalizada la reacción se realizó una destilación trampa a trampa, en línea de vacío, del SO₂ contenido en la trampa en U para así purificarlo. Se utilizaron 3 trampas para la destilación; dos de ellas sumergidas en baños de alcohol enfriados con nitrógeno líquido, cuyas temperaturas fueron -40 y -90 °C, mientras que la última trampa se sumergió en nitrógeno líquido. El contenido de cada trampa fue identificado mediante espectros FTIR en fase gaseosa.

2.2.1 Línea de vacío

Una línea de vacío consiste en un tubo de vidrio (Pyrex) conectado a una bomba de vacío y con llaves que permiten adosar a la línea diferentes recipientes (como trampas, balones, celdas, etc.) y manipular y trasvasar sustancias en ausencia de aire y humedad ambiente. Entre la línea de vacío y la bomba de vacío suele colocarse una trampa fría para atrapar las sustancias con las que se trabaja y proteger de esta forma la bomba. La *Figura 2.1* muestra una fotografía de una línea de vacío. En este trabajo se emplearon diferentes líneas de vacío, algunas de las cuáles fueron construidas y armadas en el CEQUINOR. En todos los casos se emplearon bombas mecánicas rotatorias (marca BOC Edwards o Adixen) conectadas a la línea mediante mangueras flexibles. El vacío alcanzado mediante el empleo de estas bombas es de aproximadamente $7 \cdot 10^{-3}$ mbar. Si se desean obtener valores de presiones aún menores puede agregarse una bomba difusora entre la línea y la bomba mecánica, lo que permitiría reducir la presión en la línea en aproximadamente 3 órdenes de magnitud. En este trabajo solo se emplearon bombas mecánicas en las líneas de vacío. Dado que se utilizaron especies que son tóxicas y muy corrosivas, la trampa para refrigeración (señalada como C en la *Figura 2.1*) fue mantenida con nitrógeno líquido. Las líneas de vacío utilizadas en este trabajo están provistas de válvulas

o llaves PTFE (Young, Londres, Reino Unido), que permiten trabajar con presiones entre 10^{-6} y 483 mbar⁶ (estas llaves se indican con los números 1-6 en la *Figura 2.1*).



Figura 2.1 Fotografía de una línea de vacío del CEQUINOR. 1- 6: llaves PTFE; A: salida al exterior; B: salida a la bomba mecánica; C: trampa con nitrógeno líquido; D: manómetro.

Se emplearon tres tipos de manómetros diferentes en las líneas de vacío. En la *Figura 2.1*, indicado como *D*, se ubica el manómetro marca Ilmvac, que es un transductor electrónico con rango de medida entre 0,001 a 1000 mbar. Este manómetro es el que se emplea habitualmente. Para comprobar el vacío de la línea se utilizó un manómetro de McLeod. También se empleó el manómetro de Hg que consiste en un tubo de vidrio en forma de “U”. Este manómetro se utilizó para medir presiones desde aproximadamente 1 mbar hasta 100 mbar.

Cabe destacar que el manómetro marca Ilmvac se calibra regularmente. La calibración se realiza conectando a la línea de vacío previamente evacuada un balón de vidrio con llave PTFE de un volumen conocido (V_1) conteniendo aire a la presión atmosférica. Posteriormente, se expande el aire contenido en el balón a la línea de vacío, es decir a un volumen V_2 (correspondiente a la suma

Métodos experimentales

del volumen del balón más el volumen de la línea), y se toma la lectura de la presión en el manómetro. Este procedimiento se repitió n veces, evacuando cada vez el aire de la línea. Se comparan las presiones registradas en el manómetro (presión medida), con las calculadas a partir de la Ley de los gases ideales (presión calculada):

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

V_1 = volumen del balón

V_2 = volumen de la línea más volumen del balón

P_1 = Presión en el balón

P_2 = valor de presión a calcular

Luego se confecciona el gráfico de presión medida versus presión calculada. En la **Figura 2.2** se muestra un ejemplo de una de estas calibraciones. El gráfico se puede dividir en dos regiones. Una región presenta un comportamiento lineal que corresponde a valores de presión desde 0 a 10 mbar aproximadamente y otra región donde la curva comienza a perder la linealidad y se achata que se corresponde con los valores mayores a 10 mbar.

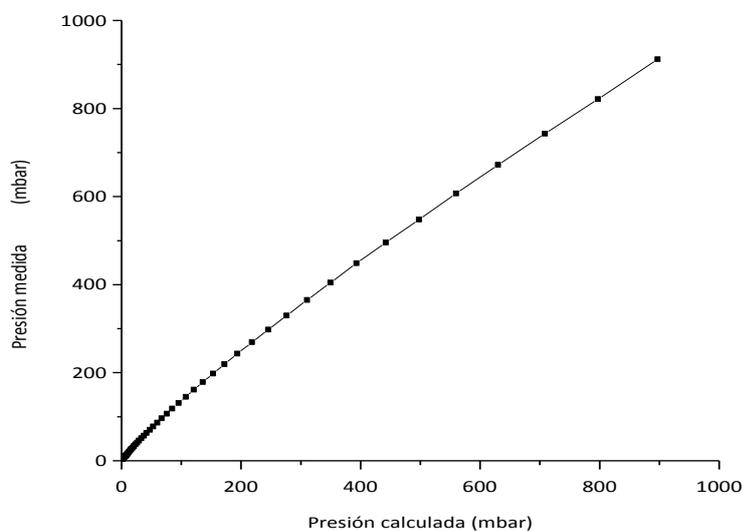


Figura 2.2 Gráfico de presión medida versus presión calculada correspondiente a calibración del manómetro marca Ilmvac.

La línea de vacío tiene diferentes conexiones por las cuales se pueden conectar celdas, balones, trampas, y si es necesario se pueden utilizar adaptadores de vidrio con estándares (por ejemplo, codos, ya sea machos o hembras) en el caso que se requieran. En la **Figura 2.3** se muestran los diferentes tipos de celdas para gases que se utilizaron en esta Tesis. La celda como la indicada en la figura como (A) permite colectar espectros FTIR en fase gaseosa, la misma está compuesta por ventanas transparentes a la radiación infrarroja (Si o CsI) y pueden tener diferentes caminos ópticos (en nuestro caso de 10 ó 17 cm), la celda en cruz (B) posee dos ventanas de cuarzo y dos ventanas transparentes a la radiación infrarroja perpendiculares, para irradiar y colectar espectros de forma simultánea y la celda con electrodos (C) presenta un camino óptico de 17 cm con ventanas de silicio y permite realizar experiencias variando el campo eléctrico aplicado. Cabe destacar que para conectar accesorios a la línea de vacío se requiere grasa de vacío; en nuestro caso se utilizó grasa marca Dow Corning para las uniones cónicas.

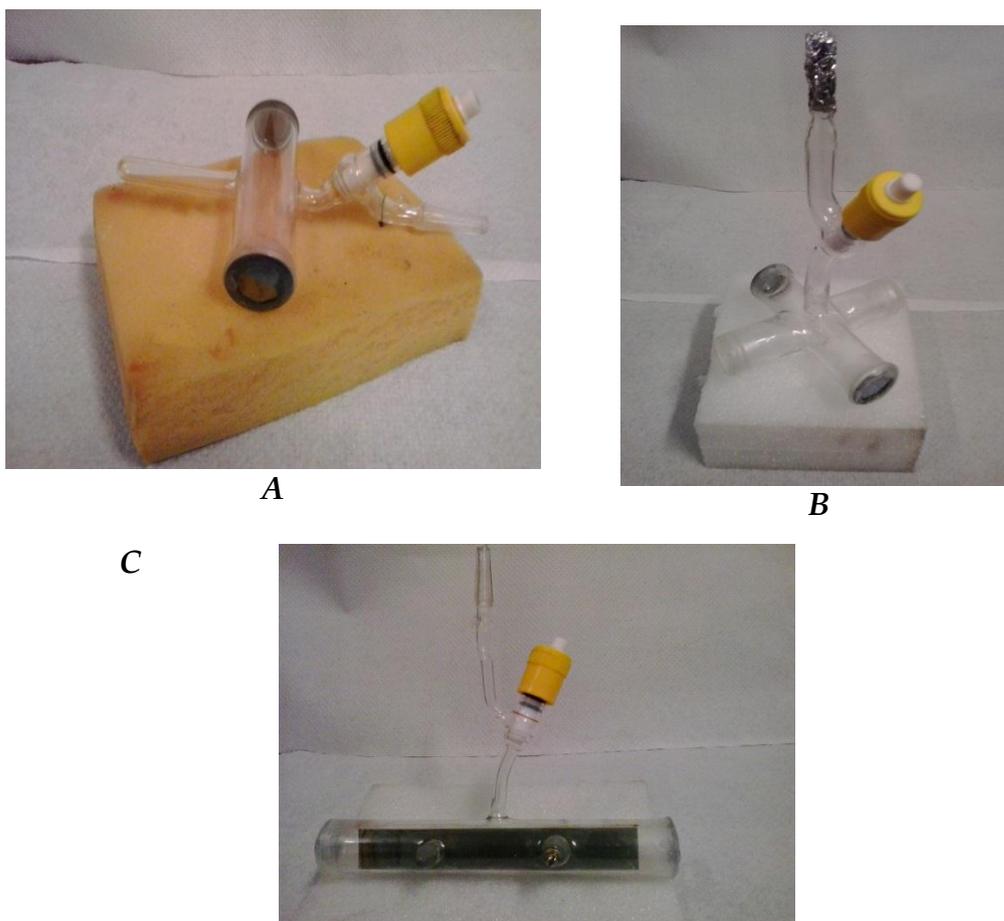


Figura 2.3 Celdas de gases: **A:** Celda para coleccionar espectros FTIR; **B:** Celda en cruz y **C:** celda con electrodos.

Además, a través de conexiones esmeriladas de la línea de vacío (**Figura 2.1**) se puede ensamblar un tren de trampas en forma de U, como la que se muestra en la **Figura 2.4**, sumergidas en baños de diferentes temperaturas para realizar destilaciones “trampa a trampa”. En general los baños de temperatura variable se realizan con mezclas de etanol o acetona con nitrógeno líquido. La trampa más fría se sumerge habitualmente en nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). La elección de la temperatura de los baños se relaciona con la temperatura de condensación de las especies a destilar. De esta manera, a medida que

transcurren las destilaciones una fracción se irá enriqueciendo en la especie de interés mientras que en otra trampa se concentrarán las impurezas.



A



B

Figura 2.4 Material utilizado en procedimientos de vacío. A: trampa en forma de U para destilación; B: trampas de almacenamiento o reacción.

2.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Durante el desarrollo de la presente Tesis se emplearon tres espectrómetros FTIR:

- Espectrofotómetro Thermo-Nicolet modelo Nexus. Este equipo tiene dos detectores; un detector criogénico MCTB, telururo de cadmio y mercurio Tipo B (MCT, del inglés Mercury Cadmiun Telluride) que se emplea para hacer medidas en la zona comprendida desde 4000 hasta 400 cm^{-1} y otro detector DTGS, sulfato de Triglicina Deuterada (DTGS, del inglés Deuterated Triglicine Sulfate) para la zona comprendida entre 600 y 50 cm^{-1} . El equipo presenta dos divisores del haz intercambiables, uno de KBr que se utiliza en combinación con el detector MCTB y otro de sustrato sólido para el detector DTGS. Su resolución máxima es de 0,125 cm^{-1} . Este instrumento fue utilizado para realizar experiencias en fase gaseosa a temperatura ambiente y en matrices de gases inertes a bajas temperaturas.

- Espectrofotómetro Thermo-Nicolet modelo 6700 (*Figura 2.6*). Este equipo posee un detector DTGS y un divisor de KBr que admite la medida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Este instrumento fue empleado tanto para la realización de experiencias en fase gaseosa a temperatura ambiente como para el seguimiento de estudios en matrices de gases inertes a bajas temperaturas.
- Espectrofotómetro Bruker modelo Equinox 55. Este equipo presenta un detector DLATGS, sulfato de Triglicina Deuterada dopado con L-Alanina (DLATGS, del inglés *Deuterated L-Alanine Triglicine Sulfate*) cuyo rango de medida es de 4000 a 400 cm^{-1} . El mismo fue empleado para el control de pureza de los reactivos.

Se utilizó el software OMNIC (Versión 8.2.388) para la visualización y el análisis de los espectros. Para calcular la intensidad de las absorciones se empleó la herramienta área de pico que dispone el programa.

2.2.3 Espectroscopia UV-Visible

Los espectros UV-Visible de especies moleculares se midieron empleando una celda con ventanas de cuarzo en la región de 190 a 900 nm con el espectrofotómetro Shimatzu modelo UV-2006. Este equipo tiene doble haz, cuenta con un monocromador (Lo-Ray-Ligh grade blazed holographic grating) y un detector de tipo fotomultiplicador (R-928).

2.3 Fotoquímica en fase gaseosa

Las experiencias de fotoquímica en fase gaseosa fueron realizadas en el Laboratorio de Matrices del CEQUINOR. Para la realización de este tipo de experiencias se empleó una celda en forma de cruz, que permite irradiar, a través de una ventana de cuarzo, y simultáneamente medir espectros FTIR, a través de ventanas transparentes a la radiación IR. La carga de la celda se realiza en una línea de vacío, previa eliminación del aire que pudiera estar

disuelto en la muestra líquida, a través de desgasificaciones sucesivas. Este procedimiento consiste en evacuar la muestra contenida en una trampa sumergida en nitrógeno líquido. Posteriormente, se permite que la muestra llegue a temperatura ambiente a su presión autógena, y se repite el procedimiento, hasta la desaparición de burbujeo al aumentar la temperatura. Luego, se carga una determinada presión de la muestra en la celda en cruz empleando el manómetro. La carga de la muestra se realizó alternativamente por carga directa o por expansión, es decir cargando una cierta presión en la línea y luego permitiendo la expansión a la celda del vapor o gas contenido en la misma.

Se colecta un espectro FTIR inicial, previo al inicio de la experiencia fotoquímica. En algunos casos, fundamentalmente en el caso de reacciones, se toman espectros a diferentes tiempos para garantizar la ausencia de reacción o descomposición química (en ausencia de radiación). Generalmente se utiliza una resolución de 1 cm^{-1} y 4 acumulaciones, para poder realizar un seguimiento temporal de los procesos que tienen lugar al irradiar la muestra. Como fuente de radiación se empleó una lámpara de arco Hg-Xe (Spectra Physics, modelo 69920) de potencia variable, con un máximo de 1000 W. Esta lámpara proporciona luz UV-Visible de amplio espectro ($200\text{ nm} \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$). A la salida de la lámpara se adosa un filtro de agua de 20 cm de longitud con ventanas de cuarzo que sirve para absorber la radiación infrarroja y evitar el calentamiento de la muestra.

Durante este trabajo experimental se emplearon espejos dicróicos, que pueden ajustarse a la salida de la lámpara de arco Hg-Xe y permiten seleccionar un rango acotado de longitudes de ondas. Se dispone de dos espejos dicróicos, uno que deja pasar radiación de 350-450 nm (color azul) y el otro selecciona longitudes de onda entre 280-320 nm (color amarillo). En la *Figura 2.5* se puede observar la lámpara de arco Hg-Xe con un espejo dicróico colocado durante una experiencia de fotoquímica en fase gaseosa. También es posible agregar un filtro de vidrio a la salida de la lámpara de arco de Hg-Xe, lo que permite irradiar la muestra únicamente con la zona visible del espectro (400-800 nm).



Figura 2.5 Lámpara de arco Hg-Xe (Spectra Physics, modelo 69920) con el espejo dicróico de 280-320 nm empleada para una experiencia de fotoquímica en fase gaseosa.

Al finalizar la experiencia, los diferentes espectros obtenidos permiten realizar un estudio del comportamiento de los reactivos y productos durante el tiempo de radiación empleado.

2.4 Fotoquímica en matrices de gases inertes

Las experiencias de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas fueron realizadas en el Laboratorio de Matrices del CEQUINOR. Se dispone de dos equipos, con temperaturas de trabajo de 10 y 4 K. La mayor parte de las experiencias presentadas en esta Tesis fueron realizadas con el equipo de 10 K. El segundo equipo presentó algunos problemas de funcionamiento, que debieron ser resueltos por el grupo de trabajo durante el desarrollo de esta Tesis, y fue utilizado solamente en algunas experiencias realizadas hacia finales del trabajo. El equipo de 10 K (**Figura 2.6**) se encuentra conformado por un compresor de helio modelo HC-2D-1 marca SHI-APD Cryogenics, INC., un criostato y una estructura móvil donde se encuentran montadas:

- una bomba de vacío mecánica marca BOC Edwards,
- una bomba difusora marca Edwards,
- una trampa de nitrógeno líquido,
- un controlador de temperatura marca LakeShore Cryotonics, Inc. modelo 331 y
- dos manómetros en una unidad, uno Pirani (10^{-1} - 10^{-4} mbar) y otro Penning (10^{-4} - 10^{-8} mbar).

El criostato de helio refrigera una ventana interna rotativa de CsI hasta una temperatura aproximada de 10 K situada en el cabezal de la matriz. Este se encuentra formado externamente por dos ventanas de CsI a través de las cuáles se recolectan espectros IR por transmisión, una ventana de cuarzo a través de la que se irradia y, por último, dispone de dos entradas para realizar el depósito de la muestra. Para más información, en el grupo de investigación se disponen de Tesis anteriores en donde se aborda con profundidad este tema, como por ejemplo la Tesis Doctoral de A. Lorena Picone.⁷

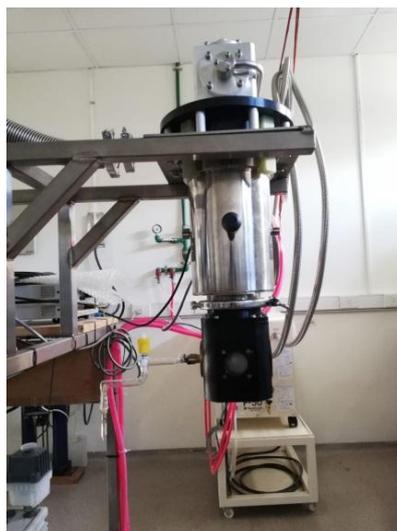


Figura 2.6 Equipo de matrices de gases inertes de 10 K y espectrofotómetro Thermo-Nicolet modelo 6700 (1). En la imagen se indican las diferentes partes que conforman la matriz. 2: cabezal de la matriz, 3: trampa de nitrógeno líquido, 4: bomba difusora marca Edwards, 5: bomba de vacío mecánica marca BOC Edwards, 6: compresor de helio HC-2D-1 y 7: controlador de temperatura marca LakeShore Cryotonics.

En la **Figura 2.7** puede observarse una imagen del equipo de matrices de 4 K. Cabe remarcar que cuando se comenzó con las tareas de puesta a punto del equipo, en conjunto con el equipo técnico de CEQUINOR, se detectó un desperfecto en el compresor al alcanzarse los 130 K, característico de una contaminación del helio con aire. Por este motivo se implementó un protocolo de limpieza del sistema que permitió poner en condiciones óptimas al equipo para su funcionamiento.



A



B

Figura 2.6 **A:** Equipo de matrices de gases inertes de 4 K. En la imagen se indican las diferentes partes del equipo que conforman la matriz. **1:** bomba de vacío mecánica marca BOC Edwards, **2:** bomba difusora marca Edwards, **3:** trampa de nitrógeno líquido, **4:** controlador de temperatura marca LakeShore Cryotonics. **B:** Cabezal de la matriz de gases inertes a 4 K.

Los compresores de helio de ambos equipos de matriz poseen un sistema de refrigeración de agua a circuito cerrado instalado en el exterior del edificio. El sistema de refrigeración de la bomba difusora de la matriz del equipo de 4 K también requiere la circulación de agua de refrigeración, que se realiza empleando el mismo sistema de refrigeración cerrado. El agua destilada del sistema de refrigeración debe mantenerse limpia y a pH controlado, para evitar depósitos en las cañerías de circulación.

La técnica de matrices de gases inertes consiste, básicamente, en atrapar una especie química dentro de un entorno rígido generado por un gran exceso de un gas inerte solidificado a muy bajas temperaturas. Se utilizan altas diluciones de los compuestos a estudiar en el gas de matriz, del orden de 1:200, 1:500, 1:1000 o superiores dependiendo del análisis a realizar.

Durante el procedimiento de carga del balón de matrices se emplea la línea de vacío. En primer lugar, se carga la presión del compuesto en estudio y luego se carga el gas inerte. Cuando se cargan mezclas de compuestos, se comienza la carga por el compuesto que presentará menor presión en la mezcla. Luego, el balón se conecta a la entrada de vidrio del equipo de matrices ubicada en el cabezal del equipo (*Figuras 2.5 y 2.6*) y la mezcla es depositada sobre la ventana fría mediante la técnica de pulsos.⁸ Esta técnica consiste en depositar pequeños volúmenes (pulsos) de la mezcla gaseosa en tiempos muy cortos. Después de cada depósito se toma un espectro FTIR de la matriz formada. El proceso se repite hasta alcanzar la cantidad deseada de muestra depositada. A partir de la forma de línea de base, que se presenta en forma de una onda (debido a un fenómeno de interferencia de la luz), es posible obtener información del espesor de la película depositada sobre la ventana, utilizando la siguiente ecuación:⁹

$$d = \frac{n}{2} \frac{1}{(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)} \quad (1)$$

d : espesor de la película depositada

n : número de ondas

$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$: diferencia entre los números de onda de la onda considerada

Cabe remarcar que el espesor de la película se incrementa con el aumento del número de pulsos de muestra realizados. Lo ideal es obtener un espesor de película delgado porque a medida que se incrementa el espesor se produce un gradiente de temperatura desde la superficie de la ventana enfriada a la zona más externa de la matriz. Cada pulso provoca un leve calentamiento que reorganiza la matriz haciéndola más transparente¹⁰ y, además, debido a que los tiempos de deposición son cortos disminuye la posibilidad de que condensen impurezas en la ventana.

En algunas de las experiencias de matrices de gases inertes se empleó un método, llamado recocido o “annealing”, que consiste en elevar la temperatura de la matriz durante un intervalo de tiempo sin perder la condición de matriz. La temperatura máxima de recocido depende del gas inerte empleado. Este proceso favorece la difusión e interacción molecular y se empleó para obtener mayor información de la especie de interés ya que favorece la formación de agregados moleculares (dímeros, trímeros, etc.) de una misma especie, lo que permite completar el estudio y disponer de más elementos para una correcta asignación vibracional. La temperatura de recocido es de 35 K para el Ar y 30 K para el nitrógeno molecular (aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión de la sustancia empleada).¹¹

2.5 Experiencias en presencia de campo eléctrico

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se realizaron experiencias exponiendo a las sustancias (TCE y CDA) en fase vapor a un campo eléctrico variable. Para ello se empleó una celda con electrodos (como la que se muestra en la *Figura 2.3*) que requiere de una fuente de tensión continua, diseñada y construida en el CEQUINOR (*Figura 2.7*). La misma se alimenta con una tensión alterna de 220 V y una tensión continua de salida de 10000 V. La fuente puede controlarse mediante un autotransformador variable (variac). El variac es un dispositivo eléctrico que permite aumentar o disminuir la tensión en un circuito eléctrico de corriente alterna. Esto fue necesario para aplicar voltajes variables a los electrodos de la celda. El detalle de las experiencias realizadas con CDA se presenta en el Capítulo 3 Sección 3.9 y las correspondientes a TCE en el Capítulo 4 Sección 4.11. Además, antes de la realización de estas experiencias, se puso a punto la celda empleando aire seco (utilizado para purgar los equipos FTIR) para chequear su óptimo funcionamiento. Se tomó un espectro FTIR inicial empleando como parámetros de medida una resolución de 1 cm^{-1} y 64 acumulaciones. Luego, se tomaron espectros FTIR luego de aplicar las siguientes tensiones: 260, 4100, 5100, 6100, 7200 y 10000 V. Luego de aplicar

10000 V de tensión continua los productos que se obtuvieron fueron CO₂, CO y NO. En estas condiciones se generó un arco eléctrico entre las placas y los productos observados pueden atribuirse a diferentes impurezas provenientes del acero de las placas de los electrodos y la reacción de los componentes del aire.



Figura 2.7 Fuente de alta tensión diseñada y fabricada en CEQUINOR. **1:** Transformador de alta tensión (220 a 2200 V), **2:** Primer etapa duplicadora (2200 a 4400 V), **3:** Segunda etapa duplicadora (4400 a 10000 V), **4:** Conversor de corriente alterna a corriente continua.

2.6 Química computacional

El empleo de la Química computacional fue de importancia fundamental para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos, sobre todo en los casos en que se propuso la formación de especies no reportadas en la literatura. Se realizaron cálculos computacionales utilizando el programa *Gaussian 03*¹² bajo Windows y bajo Linux, utilizando métodos *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*). Los métodos mayormente utilizados durante este trabajo fueron MP2 y B3LYP y las funciones base empleadas fueron 6-31+G* y 6-311++G**. Se realizaron barridos de energía para obtener geometrías de entrada para

posteriores optimizaciones de geometría de los sistemas estudiados y se simularon los espectros IR. Se calcularon las energías de estabilización de los diferentes complejos moleculares estudiados. Se utilizó el programa *Gauss View*¹³ para armar los archivos de entrada y para visualizar en las salidas las estructuras de las especies, interpretar los espectros vibracionales teóricos en términos de modos normales de vibración, examinar orbitales moleculares, de interés particular para el análisis de complejos moleculares de van der Waals estudiados en este trabajo.

2.6.1 Estudios conformacionales: Generalidades

En esta sección se describen los pasos efectuados para la predicción de los conformeros estables de una molécula. El paso inicial implica el cálculo de curvas de energía potencial como consecuencia de la variación del ángulo diedro correspondiente, y la determinación de las estructuras de mínima energía. Como segundo paso, la optimización de cada estructura relajando la totalidad de los parámetros geométricos. Como último paso el cálculo de los espectros vibracionales verificando la inexistencia de frecuencias imaginarias.

2.6.1.2 Cálculo de las poblaciones de los diferentes conformeros

Se consideró que el equilibrio entre los diferentes conformeros de un compuesto a distintas temperaturas se comporta según la distribución poblacional de Boltzmann. Por lo tanto, la población de cada conformero se calculó empleando la ecuación (2), y los valores obtenidos de las energías libres de Gibbs para cada conformero de los cálculos teóricos.

$$P_n = \frac{A_n e^{-G^\circ/RT}}{\sum_{i=1}^n A_i e^{-G^\circ/RT}} \quad (2)$$

P_n : Proporción del conformero n en el equilibrio a la temperatura T

A_n : Degeneración de la estructura n

G° : Energía libre de Gibbs de la estructura n en cal/mol

R : Constante de los gases: $R= 1,9872$ cal/(mol K)

T : temperatura absoluta a la cual se desea calcular el equilibrio

2.6.2 Cálculos computacionales de complejos de van der Waals

2.6.2.1 Cálculos de energía de interacción

El procedimiento más simple para calcular la energía de interacción ($\Delta E^{s/corr}$) entre dos subunidades (A y B) que forman un complejo molecular (AB) es empleando la siguiente ecuación:

$$\Delta E^{s/corr} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (3)$$

La ecuación (3) empleada para el cálculo de la energía de interacción conlleva a valores erróneos fundamentalmente debido a que el número de funciones base empleadas para calcular cada una de las energías es diferente. Cuando se calculan las energías correspondientes a cada fragmento A ($E_A^A(A)$) o B ($E_B^B(B)$) que forma parte del complejo, se utiliza una cantidad de funciones base que depende del número de átomos que conforman cada uno de los fragmentos. Sin embargo, cuando se calcula la energía del complejo AB ($E_{AB}^{AB}(AB)$) se utilizan todas las funciones base de A y B, lo que produce una disminución artificial del complejo. Esta disminución artificial se conoce con el nombre de error de superposición de bases (BSSE, del inglés *Base Superposicion Error*).

Un método ampliamente utilizado en la literatura para corregir el error BSSE es el método de contrapeso CP (counterpoise correction), formulado por Boys y Bernardi¹⁴. Mediante este método se recalculan las energías de los monómeros (fragmentos A y B) considerando la misma cantidad de funciones base empleadas para calcular el complejo AB. De esta forma la energía de A será menor cuando se utilice el número de funciones base empleadas en el

complejo (funciones base de A y funciones base fantasmas de B) que cuando se empleen solo las funciones base de A. Lo mismo ocurre con B y cuando se calcula la diferencia entre la energía del complejo molecular AB y la de los fragmentos A y B calculadas todas con el mismo número de funciones se obtiene una energía corregida (ΔE^{CP}). Esto puede expresarse como:

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (4)$$

En las ecuaciones (3) y (4) los superíndices representan a las funciones base utilizadas y los subíndices a la geometría utilizada para el cálculo. Por ejemplo, $E_{AB}^{AB}(A)$, corresponde a la energía de la especie A que presenta la misma geometría que en el complejo AB y que fue calculada empleando las mismas funciones base que para el cálculo de AB.

El error de superposición de bases puede calcularse como diferencia entre las energías de interacción sin corregir y corregida por el método CP:

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_{AB}^B(B) \quad (5)$$

donde $E_{AB}^A(A)$, representa la energía del fragmento A con la geometría que presenta en el complejo pero calculada empleando únicamente sus funciones base y de forma análoga $E_{AB}^B(B)$ es la energía del fragmento B con la geometría que presenta en el complejo pero empleando únicamente sus propias funciones base.⁷

Además podemos expresar la diferencia entre la energía de interacción sin corregir y la corregida por el método CP como:

$$\Delta E^{s/corr} - \Delta E^{CP} = -BSSE + E_A^A(A) + E_B^B(B) - E_{AB}^A(A) - E_{AB}^B(B) \quad (6)$$

Y expresar como -GEOM a los términos extras a BSSE que aparecen en el miembro izquierdo de la ecuación (6):

$$GEOM = E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_B^B(B) \quad (7)$$

El término GEOM tiene en cuenta la energía, aunque pequeña, debida a los cambios de geometría que sufren los fragmentos cuando forman el complejo AB. El término GEOM es siempre positivo y muchos autores lo denominan energía de relajación.¹⁵

Finalmente, según Nagy *et al.*¹⁶ se define a la energía de interacción, ΔE , como:

$$\Delta E = \Delta E^{CP} + GEOM = \Delta E^{s/corr} - BSSE \quad (8)$$

Es importante además aclarar que muchas veces en la literatura se utilizan indistintamente los términos energía de estabilización y energía de interacción, sin embargo, la energía de estabilización se define como la energía necesaria para formar un complejo AB a partir de los fragmentos A y B inicialmente separados.

2.6.2.2 Orbitales Naturales de Enlace y Modelo "donor-Aceptor"

Para describir e interpretar las densidades electrónicas en complejos de van der Waals se recurrió a los Orbitales Naturales de Enlace, NBO¹⁷ (NBO, del inglés *Natural Bond Orbital*). La realización de los cálculos NBO resulta de gran utilidad a la hora de interpretar la formación de complejos en términos de una transferencia de densidad de carga, modelo ("donor-aceptor").¹⁸ La transferencia de carga o internación entre orbitales de las subunidades que forman un complejo molecular da origen a una energía de estabilización orbital ($\Delta E_{\phi \rightarrow \phi^*}^{(2)}$):

$$\Delta E_{\phi \rightarrow \phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}} \quad (8)$$

En la ecuación (8) \hat{F} representa al operador de Fock, n_{ϕ} es la ocupación electrónica y ε_{ϕ} y ε_{ϕ^*} son la energía del orbital donante (ϕ) y la energía del orbital aceptor ϕ^* .

La deducción de la ecuación (8) se encuentra detallada en la Tesis Doctoral de A. Lorena Picone.⁷

Como se mencionó anteriormente, el modelo “donor-aceptor” permite explicar las interacciones entre moléculas que forman complejos moleculares a través de la transferencia de carga. Sin embargo, no todos los complejos moleculares pueden explicarse mediante este modelo; en algunos casos la mayor componente de la interacción intermolecular es de tipo electrostática.

Para que las interacciones “donor-aceptor” puedan ocurrir es necesaria la existencia de un orbital aceptor de baja energía que además se encuentre espacialmente cercano al orbital donador, de manera tal que pueda producirse la transferencia de carga. Esto puede resumirse diciendo que debe existir un buen solapamiento entre los orbitales donador y aceptor para que la transferencia de carga ocurra. Un criterio de evaluación del carácter “donor-aceptor” del enlace es la distancia de penetración de van der Waals, d_p :¹⁹

$$d_p = r_{vdW} - r_{eq} \quad (9)$$

En la ecuación (9), r_{vdW} corresponde a la sumatoria de los radios de van der Waals de los átomos involucrados en el enlace y r_{eq} a la distancia de equilibrio.

Un criterio aceptado en la literatura es que para valores de $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$ el carácter “donor-aceptor” resulta mucho más importante que las interacciones electrostáticas y el modelo “donor-aceptor” es suficiente para describir las interacciones y la geometría del complejo molecular.⁷

Referencias Bibliográficas

- ¹ Ficha de datos de seguridad. Cicarelli Laboratorios. **2016**, 1.
- ² Ficha de datos de seguridad. Sigma-Aldrich de Argentina S.R.L. **2019**, 1.
- ³ Bernstein, J. *Can. J. Res.* **1949**, 28, 132.
- ⁴ Durig, J.; Bergana, M. y Phan, H. J. *Mol. Struct.* **1991**, 242, 179.
- ⁵ Francis, J y Leicht, L. *Can. J. Chem.* **1957**, 35, 348.
- ⁶ Young, J. GPE, Scientific Limited. England.
- ⁷ Picone, A. Lorena. Formación y estudio de complejos moleculares de van der Waals. **2008**, 74.
- ⁸ Perutz, R. y Turner, J. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 462.
- ⁹ Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Weinheim, Alemania. **1995**.
- ¹⁰ Gómez Castaño, Jovanny Arlés. Preparación y estudio de nuevas especies moleculares pequeñas conteniendo selenio. **2009**.
- ¹¹ Dunkin, I. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*. Oxford University press Inc.: New York, U.S.A., **1998**.
- ¹² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E., Hratchian, H. P.; Cross, J. B; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S., Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Allaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- ¹³ GaussView 4.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- ¹⁴ Boys, S. F y Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- ¹⁵ Mayer, I. y Surján, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 497.
- ¹⁶ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. J. *Phys. Chem.* **1994**, 98, 486.
- ¹⁷ Löwdin, P. O. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474.
- ¹⁸ Baiocchi, F.; Reiher, W. y Klemperer, W. J. *Chem. Phys.* **1983**, 79, 6428.
- ¹⁹ Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. ReV.* **1988**, 88, 889.

3.1 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} A pesar de que se conoce que esta reacción de oxidación ocurre en la tropósfera, los mecanismos son aún desconocidos.⁴

En el estudio fotoquímico del tricloroetileno (TCE) con oxígeno molecular se propuso como intermediario de reacción al cloruro de dicloroacetilo (Capítulo 4), tanto para las reacciones en condiciones de matrices de gases inertes como en fase gaseosa. Al momento de realizar estos estudios se encontró en la bibliografía únicamente un trabajo realizado por Wiltshire *et. al.*,⁴ donde se reportaban algunas absorciones del espectro infrarrojo del CDA aislado en matriz de argón. Después de analizar las absorciones reportadas y su asignación se decidió realizar un estudio más exhaustivo del compuesto aislado en matriz de argón, principalmente por algunas dudas acerca de la asignación reportada y además debido a que no se muestra en la publicación el espectro IR obtenido. Cabe mencionar que la identificación de los fotoproductos en condiciones de matrices se realiza exclusivamente a partir del análisis de los espectros IR, por lo que resulta de gran utilidad disponer del espectro de la sustancia propuesta. En este contexto, contar con espectros medidos en las mismas condiciones de la experiencia (proporción con el gas inerte, resolución del espectro, presencia de otras sustancias, etc.) y someter al fotoproducto propuesto al mismo tratamiento fotoquímico que a la muestra (idénticas condiciones de irradiación como energía y potencia de la luz incidente, tiempos de irradiación, etc.) siguiendo su evolución por espectroscopia IR, constituye la situación ideal para el análisis. Se realizaron entonces experiencias en condiciones de matrices de argón del CDA en ausencia y en presencia de oxígeno, exponiendo dichas matrices a radiación UV-Vis para el estudio

fotoquímico. Al poco tiempo de realizadas y analizadas las experiencias presentadas en esta Tesis, Tanaka⁵ reportó el estudio fotoquímico del CDA en condiciones de matrices de gases inertes (Ar, Kr, Xe) y oxígeno molecular. Sin embargo, en dicho trabajo no se reporta un análisis exhaustivo del estudio vibracional de los conformeros del CDA en condiciones de matriz, existiendo además diferencias significativas con nuestro trabajo con respecto a la interpretación de los resultados de los productos de fotólisis. Una de las diferencias obtenidas en las experiencias en matriz de CDA en argón con respecto a trabajos reportados anteriormente⁵ es que algunas absorciones, que aumentan su intensidad cuando aumenta la relación CDA:Ar, se atribuyeron a formas diméricas. Se estudiaron dos dímeros del CDA, (CDA)_{2-syn} y (CDA)_{2-gauche}, mediante el empleo de cálculos computacionales. El dímero de CDA que se encuentra formado por dos moléculas de CDA en conformación *syn-syn*, que interactúan mediante dos puentes de hidrógeno con una simetría C_i , es el más estable. Otro punto a destacar es que cuando se propuso el mecanismo para CDA en fase gaseosa se contempló la formación del cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP), $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, mediante la inserción del biradical $:\text{CCl}_2$ al enlace C–C del CDA. Debido a que no se encontraron reportes previos correspondientes a su espectro IR se realizó el modelado de su espectro que se utilizó para el análisis de los resultados experimentales. Además se determinaron los momentos de inercia para los diferentes conformeros de la molécula, de acuerdo al trabajo realizado por Seth-Paul,⁶ para obtener la separación teórica entre las ramas P y R. Estos resultados se compararon con los obtenidos experimentalmente, lo que constituyó una herramienta adicional para corroborar la identidad de la molécula.

Estudios de difracción de electrones sugieren la existencia de dos conformaciones estables para el CDA: *syn* y *gauche*, según el ángulo de torsión HCCO sea 0 ó 138°, respectivamente.⁷ También se han reportado en la literatura estudios espectroscópicos vibracionales en diferentes fases^{8,9,10,11} y teóricos del CDA.¹²

Además del estudio fotoquímico del CDA realizado por Tanaka⁵ existen en bibliografía numerosos estudios fotoquímicos reportados en condiciones de matriz para los cloruros de acetilo de la misma familia que el CDA: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$,^{13,14} $\text{CH}_2\text{ClC}(\text{O})\text{Cl}$ ¹⁵ y $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.¹ En el presente Capítulo estos resultados reportados en condiciones de matriz son comparados con los obtenidos para el CDA. Además, se presenta el análisis vibracional de los conformeros del CDA en condiciones de matriz de argón. También se muestran los resultados obtenidos del estudio fotoquímico del CDA en matriz en presencia de oxígeno molecular.

Los estudios mencionados anteriormente son comparados con los resultados obtenidos del estudio fotoquímico en fase gaseosa del CDA en ausencia y en presencia de oxígeno molecular. Estas experiencias fueron realizadas siguiendo la evolución de los espectros IR en forma simultánea a la irradiación.

Finalmente, en este Capítulo se presentan los resultados obtenidos cuando se expuso al CDA en fase gaseosa a campos eléctricos de distintas intensidades. Para ello se empleó una celda para gases con electrodos que fue totalmente diseñada y construida en el CEQUINOR. La misma fue descrita en el Capítulo 2 Sección 2.3. Debido a que el CDA forma parte de la atmósfera,¹⁶ como compuesto orgánico volátil (VOC, del inglés *volatile organic compound*) clorado,¹⁷ se planteó investigar cuáles serían los productos generados por el mismo en presencia de una descarga eléctrica, como podría suceder cuando se produce un rayo durante una tormenta eléctrica. Entonces, por este motivo, fue crucial disponer de la celda con electrodos que permite la generación de una chispa mediante la aplicación de un determinado voltaje al mismo tiempo que se miden los espectros FTIR en fase gaseosa. Además, también fue posible estudiar si antes de la generación de la chispa se observa alguna modificación en el espectro infrarrojo de la muestra gaseosa conteniendo CDA, como por ejemplo cambios conformacionales. Por lo tanto, el poder disponer de la celda con electrodos resultó en un aporte significativo para el desarrollo de las experiencias que se presentan en este Capítulo.

3.2 Metodología Experimental

3.2.1 Purificación del $\text{CHCl}_2\text{C(O)Cl}$

Se utilizó una muestra de CDA comercial marca Sigma-Aldrich de 99 % de pureza. El CDA es un líquido incoloro cuya presión de vapor a 20 °C es 30,5 mbar.¹⁸ La pureza del reactivo fue controlada a través de espectros FTIR en fase gaseosa por comparación con el espectro reportado en bibliografía.¹¹ Las principales impurezas observadas en el espectro fueron cloruro de hidrógeno y fosgeno. Cabe mencionar, que al tratarse de un haluro de ácido, el CDA hidroliza fácilmente formando el ácido dicloroacético (menos volátil y por lo tanto no observable en el espectro de fase vapor) y cloruro de hidrógeno. Además, como se discutirá más adelante, el vapor de CDA en presencia de oxígeno molecular provoca la formación de fosgeno.

Como se mencionó anteriormente la pureza de los reactivos resulta crucial para la realización de las experiencias llevadas a cabo en esta Tesis, ya que la presencia de impurezas aún en baja proporción podría cambiar el curso de las reacciones. Debido a esto se decidió purificar al CDA comercial antes de la realización de cada una de las experiencias, controlando la pureza a través de los espectros FTIR en fase gaseosa.

La purificación del CDA se llevó a cabo a través de una destilación trampa a trampa en la línea de vacío. La muestra se mantuvo a temperatura ambiente y se usaron tres trampas con forma de “U” en serie a distintas temperaturas: la primera trampa (t_1) contigua a la muestra sumergida en un baño de alcohol enfriado a -30 °C, la segunda trampa (t_2) con un baño de alcohol enfriado a -80 °C y la tercera trampa con nitrógeno líquido (-196 °C). El CDA quedó retenido principalmente en las trampas t_1 y t_2 . Sin embargo, se decidió conservar únicamente el destilado presente en la trampa t_1 debido a que se observó menor cantidad de cloruro de hidrógeno presente (absorción centrada a 2885,9 cm^{-1}) en comparación con la trampa t_2 . En la **Figura 3.1** se muestra el espectro FTIR obtenido en fase gaseosa para la muestra de CDA luego de la destilación (trampa t_1).

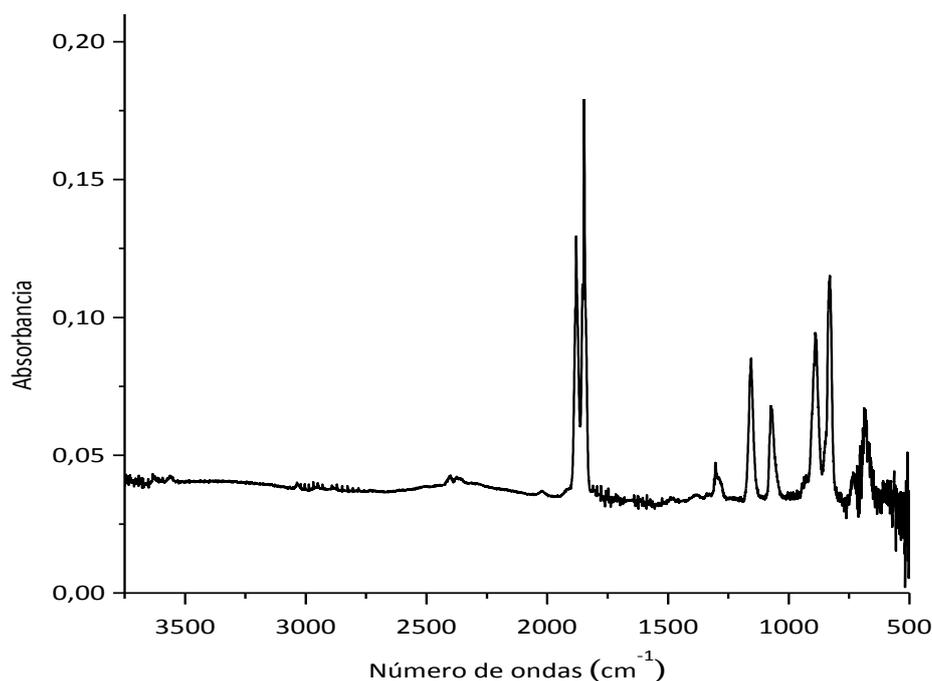


Figura 3.1 Espectro FTIR en fase gaseosa correspondiente a la presión de vapor a temperatura ambiente (~ 30 mbar) de la muestra de CDA destilada (trampa 1 a -30 °C). Camino óptico 10 cm, resolución de 1 cm^{-1} y 64 scans.

3.2.2 Preparación de las muestras

Se realizaron diferentes experiencias empleando CDA: estudios fotoquímicos en fase gaseosa y en condiciones de matriz de argón en presencia y ausencia de oxígeno molecular, así como también la descomposición del CDA mediante la aplicación de un campo eléctrico. Para la realización de todas estas experiencias se utilizó CDA comercial previamente purificado como se describió en la sección anterior. En todas las experiencias se utilizaron muestras de CDA en fase gaseosa por lo cual fueron manipuladas en línea de vacío.

Para las experiencias en fase gaseosa se utilizó una celda para gases en forma de cruz (descrita en el Capítulo 2 Sección 2.2.1). Esta celda permite irradiar y coleccionar simultáneamente espectros FTIR ya que posee dos ventanas de KBr (transparentes al IR) y dos ventanas de cuarzo. En una experiencia típica de fotoquímica en fase gaseosa se coleccionan los espectros blanco (*background*) de

la celda vacía con igual resolución y número de barridos que se utilizarán para coleccionar los espectros de la muestra. Una vez coleccionados los blancos se procede a cargar en la línea de vacío la celda con el vapor de CDA o las mezclas de CDA y oxígeno molecular. Posteriormente, se toman espectros del CDA o de la mezcla antes de irradiar, que denominaremos espectros a tiempo cero. En el caso de la mezcla con oxígeno, se tomaron varios espectros antes de comenzar la exposición de la mezcla a la radiación y se compararon con el espectro del CDA (ya que el O₂ no es activo en IR), para verificar que no se haya producido una reacción previa a la irradiación con lámpara. Luego se comienza la irradiación al mismo tiempo que se van coleccionando espectros para poder seguir los cambios de la reacción. La irradiación se realizó empleando una lámpara UV-Vis de Hg-Xe de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) detallada en el Capítulo 2 Sección 2.3. A la salida de la lámpara se colocó un filtro de agua, que permite eliminar la radiación infrarroja y minimizar los efectos de calentamiento. La potencia empleada para la irradiación fue de 800 W. Una vez finalizada la irradiación se continuaron tomando espectros por un lapso de tiempo. Los espectros FTIR se coleccionaron empleando un espectrofotómetro Nexus Nicolet descrito en el Capítulo 2 Sección 2.2.2 en un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. Se empleó una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 64 barridos cuando se midieron espectros antes y después de irradiar, mientras que durante la irradiación la resolución empleada fue de 1 cm⁻¹ y el número de barridos de 4. La elección de los parámetros de los espectros tomados obedece a un compromiso entre el tiempo de medida y la calidad del espectro obtenido.

Además, se realizaron experiencias en fase gaseosa empleando radiación de longitudes de ondas más acotadas entre los rangos 280-320 nm, 350-450 nm y 400-800 nm, con el objeto de investigar la dependencia de los productos y mecanismos de reacción con la energía de la radiación incidente. Para ello se emplearon dos espejos dicroicos diferentes (cada uno de los cuales limita la radiación emitida al rango antes mencionado) que fueron colocados a la salida de la lámpara de Hg-Xe. Las experiencias se realizaron para el vapor de CDA

solo y para la mezcla gaseosa de CDA y oxígeno, en iguales proporciones que la usada al irradiar con el rango completo de luz UV-Vis.

Para las experiencias fotoquímicas en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas se utilizó el equipo descrito en el Capítulo 2 Sección 2.4. Se prepararon mezclas gaseosas de diferentes proporciones conteniendo CDA y Ar o CDA, O₂ y Ar. Estas mezclas fueron preparadas en un balón con llave *Young* conectado a una línea de vacío empleando métodos manométricos estándares. Luego el balón conteniendo la mezcla se conectó al equipo de matrices y la mezcla fue depositada sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 10 K como se describió anteriormente (Capítulo 2 Sección 2.4). El método empleado para la deposición fue la técnica de deposición por pulsos.¹⁹ Una vez realizado el primer depósito se procede, en general, a coleccionar un espectro IR y decidir el número de depósitos a realizar. Lo que se busca es depositar la mayor cantidad de muestra evitando la saturación del espectro FTIR. Sin embargo, en algunos casos es necesario depositar muestra más allá de la saturación del espectro infrarrojo inicial con el objetivo de poder distinguir con mayor claridad las absorciones correspondientes a algunos de los productos de fotólisis. Una vez depositada la muestra se procedió a realizar la irradiación empleando para ello la misma lámpara de Hg-Xe descrita anteriormente empleando 800 W de potencia y colocando el filtro de agua. Al igual que en las experiencias realizadas en fase gaseosa también se acotó el espectro de la luz incidente empleando para ello los espejos dicróicos y en alguna de las experiencias un filtro de vidrio para irradiar con el rango visible de la lámpara (rango 400-800 nm). Se registraron espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación. A diferencia de los estudios fotoquímicos en fase gaseosa descritos anteriormente, en este tipo de experiencias los espectros se registran luego de irradiar. Las resoluciones IR empleadas fueron de 0,125 y 0,5 cm⁻¹, utilizando generalmente un número de barridos de 256 y 64, respectivamente. Se utilizó un espectrofotómetro FTIR Nicolet Nexus equipado con detectores MCTB y DTGS (4000-400 cm⁻¹ y 600-50 cm⁻¹, respectivamente), descrito en el Capítulo 2 Sección 2.2.2.

Para las experiencias realizadas aplicando un campo eléctrico se utilizó la celda de electrodos descrita en el Capítulo 2 Sección 2.2.1. En primer lugar, se colectaron los espectros de la celda de electrodos en vacío (*background*) con igual resolución y número de barridos que los que posteriormente se utilizaron para colectar los espectros de la muestra, de la misma manera que se realizó para las experiencias descritas anteriormente utilizando la celda en cruz. Luego, se procedió a cargar la celda de electrodos con la muestra empleando la línea de vacío. Para ello, primero se eliminó el aire que pudiera estar disuelto en la muestra líquida de CDA a través de desgasificaciones sucesivas. Posteriormente se cargó la celda de electrodos con el vapor de CDA hasta alcanzar su presión de vapor (aproximadamente 30 mbar) a la temperatura de trabajo (temperatura ambiente). Los espectros FTIR se colectaron empleando un espectrofotómetro Nicolet 6400 descrito en el Capítulo 2 Sección 2.2.2 en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Se utilizó una resolución de 0,5 cm^{-1} y 32 barridos. En una experiencia típica se colectaron espectros FTIR antes de la aplicación del campo eléctrico y luego de aplicar diferentes voltajes. La aplicación del voltaje no puede superar más de diez minutos debido a que la fuente está preparada para operar hasta ese límite de tiempo.

3.3 Cálculos computacionales

Se realizaron cálculos computacionales empleando el programa *Gaussian 03*²⁰ bajo Windows, usando métodos teóricos DFT y MP2. En primer lugar, se optimizaron los dos conformeros reportados del CDA (*syn* y *gauche*) y se simularon sus espectros vibracionales (Sección 3.3.1). Se realizaron cálculos computacionales empleando diferentes niveles de aproximación: B3LYP/6-31++G**, B3LYP/6-311++G**, B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/6-31+G* para los conformeros del CDA (*syn* y *gauche*). Debido a que se observaron absorciones en el espectro IR que no correspondían a los conformeros se propuso la formación de dímeros del CDA, (CDA)_{2-*syn*} y (CDA)_{2-*gauche*}. Estas especies fueron estudiados con el modelo B3LYP/6-311++G**. Los resultados se presentan en la Sección 3.3.3. Con el objetivo de interpretar los resultados obtenidos del estudio

fotoquímico del CDA aislado en matriz de Ar, que se presenta más adelante en este Capítulo, se estudiaron los posibles complejos moleculares formados entre cloroformo y monóxido de carbono. El estudio teórico de este sistema se presenta en la Sección 3.3.4, así como también la simulación de los espectros vibracionales de la dicloroaceteno y monocloroaceteno (Sección 3.3.5). Se utilizó el método B3LYP/6-311++G** para los complejos moleculares formados entre CHCl₃ y CO. Para el estudio de la dicloroaceteno y monocloroaceteno se empleó el modelo B3LYP/6-31+G*.

Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradientes estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Además, se calculó el porcentaje poblacional para los conformeros del CDA empleando las ecuaciones descritas en el Capítulo 2 Sección 2.6.1.2 y los valores de energías libres de Gibbs provenientes de los cálculos computacionales con los diferentes niveles de aproximación empleados (Sección 3.3.2).

Además, como se enunció en la Introducción al Capítulo, se presenta en la Sección 3.3.6 un estudio completo del CTP que fue propuesto como producto luego del análisis experimental de la fotólisis en fase gaseosa del CDA. En primer lugar se determinaron los conformeros de menor energía, mediante el cálculo de superficies de energía potencial, y posteriormente se simuló los espectros IR de las estructuras optimizadas.

Los resultados provenientes de los cálculos vibracionales de todas las especies estudiadas fueron visualizados empleando el programa *Gauss View*.²¹

3.3.1 Optimización de las estructuras y simulación de los espectros vibracionales de los conformeros del CDA

Como se mencionó en la introducción de este Capítulo, el CDA ha sido estudiado teóricamente por Soifer *et. al.*¹² empleando las aproximaciones RHF/6-31G* y MP2/6-31G*. En este estudio reportado se obtuvieron teóricamente dos mínimos de energía potencial (con una barrera de 0,1 y 0,2 kcal/mol para los métodos RHF y MP2, respectivamente) que concuerdan con

las dos conformaciones (*syn* y *gauche*) encontradas experimentalmente a través del estudio de difracción de electrones.⁷ Sin embargo, el trabajo no reporta el estudio teórico vibracional de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA. Por lo tanto, en el presente trabajo de Tesis estas dos estructuras fueron optimizadas con los modelos mencionados anteriormente con el objeto de realizar la simulación posterior de los espectros vibracionales. En las **Tablas 3.1** y **3.2** se presentan los parámetros geométricos obtenidos para los conformeros *syn* y *gauche*, respectivamente, con las dos aproximaciones empleadas. En la **Figura 3.2** se muestran las estructuras obtenidas para los dos conformeros empleando la aproximación MP2/6-31+G*. El ángulo diedro O=C-C-H obtenido para el conformero *gauche* empleando las distintas aproximaciones resultó aproximadamente de 148°, dando un valor mayor respecto al reportado experimentalmente por la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa (138,2°).⁷ En estas tablas puede observarse que la distancia de enlace C=O es mayor para el conformero *syn* que para la forma *gauche*, a diferencia de la distancia C-C en donde el conformero *gauche* presenta mayor distancia. Para la distancia C-Cl se encontró que en r 3C-4Cl y r 1C-6Cl el conformero *gauche* tiene mayor distancia y para r 1C-5Cl 1 el conformero *syn* presentó mayor distancia. Estas diferencias se verán reflejadas en las posiciones de las bandas en los espectros IR, como se explica más adelante en este Capítulo.

Además, se determinó el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula de CDA utilizando un procedimiento sistemático para clasificar a las moléculas.²² Se determinó que el conformero *syn* pertenece al grupo puntual de simetría C_s, mientras que el conformero *gauche* pertenece al grupo puntual C₁.

Además, el conformero *syn* es la forma más estable y el conformero *gauche* tiene degeneración 2. Esto se puede apreciar en la **Figura 3.3** en donde se presenta la curva de energía potencial y en la **Figura 3.4** se presentan los estados de transición *syn-gauche* y *gauche-syn* del CDA.

Tabla 3.1. Parámetros geométricos para el confórmero *syn* calculados con diferentes aproximaciones (las distancias se expresan en Å y los ángulos en grados).

Parámetros Geométricos ^a	B3LYP/6-31++G**	MP2/6-31+G*
r 3C=7O	1,192	1,207
r 1C-2H	1,088	1,089
r 3C-1C	1,536	1,529
r 3C-4Cl	1,775	1,751
r 1C-5Cl	1,789	1,766
r 1C-6Cl	1,789	1,766
α O=C-C	122,0	122,0
α C-C-H	106,9	106,2
α O=C-Cl	122,4	122,6
α 5Cl-C-H	107,6	108,4
α 6Cl-C-H	107,6	108,4
τ O=C-C-H	0,0	0,0

^a La numeración de los átomos se indica en la **Figura 3.2**

Tabla 3.2 Parámetros geométricos para el confórmero *gauche* calculados con diferentes aproximaciones (las distancias se expresan en Å y los ángulos en grados).

Parámetros Geométricos ^a	B3LYP/6-31++G**	MP2/6-31+G*
r 3C=7O	1,186	1,201
r 1C-2H	1,087	1,089
r 3C-1C	1,538	1,531
r 3C-4Cl	1,796	1,766

Cloruro de dicloroacetilo

r 1C-5Cl	1,780	1,758
r 1C-6Cl	1,800	1,775
α O=C-C	126,7	125,9
α C-C-H	110,5	110,1
α O=C-Cl	122,2	122,6
α 5Cl-C-H	108,2	108,7
α 6Cl-C-H	107,0	107,6
τ O=C-C-H	148,7	148,4

^a La numeración de los átomos se indica en la *Figura 3.2*

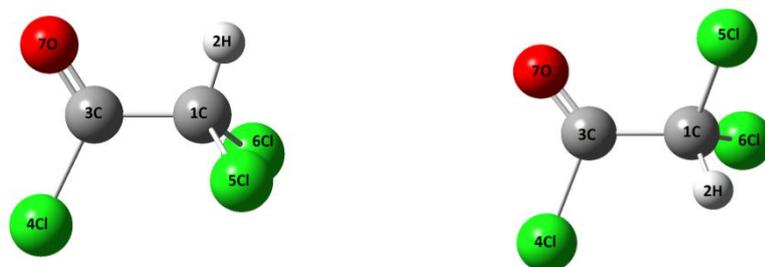


Figura 3.2 Estructuras optimizadas de los conformeros *syn* (izquierda) y *gauche* (derecha) del cloruro de dicloroacetilo obtenidas mediante la aproximación MP2/6-31+G*.

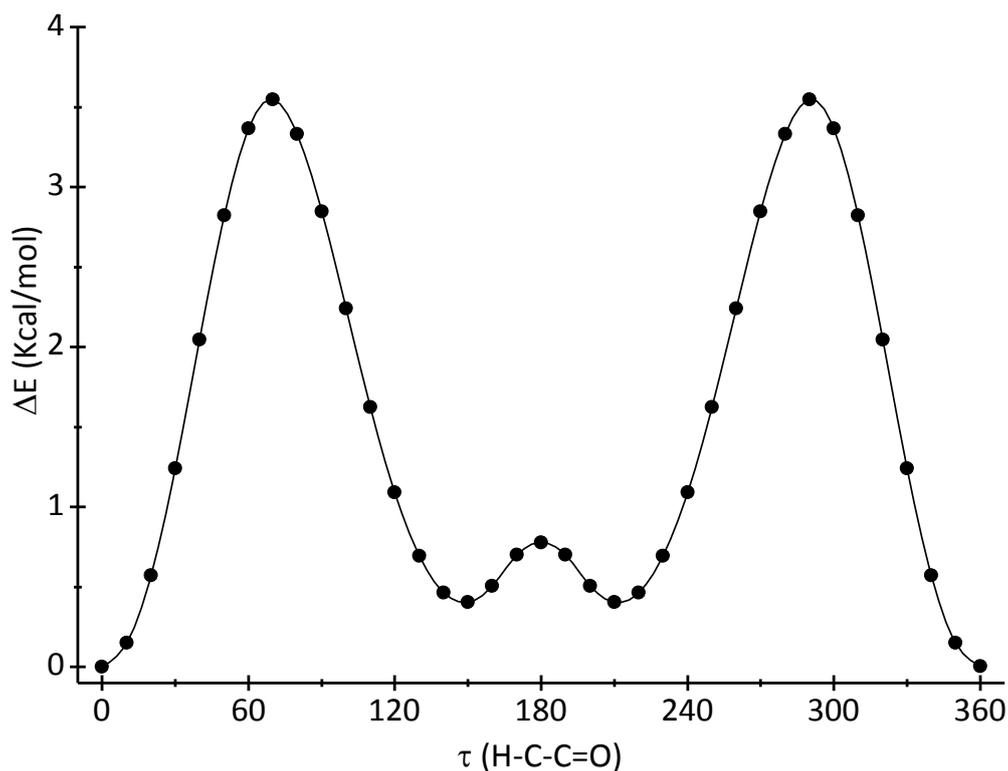
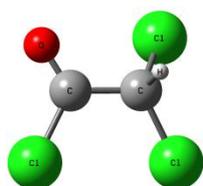
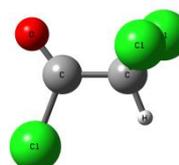


Figura 3.3 Curvas de energía potencial del CDA calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G** mediante la variación de τ (H-C-C=O) desde 0° a 360° en pasos de 10° .



TS1 (*gauche* a *syn*)



TS2 (*syn* a *gauche*)

Figura 3.4 Estados de transición (TS1 *gauche* a *syn* y TS2 *syn* a *gauche*) del CDA calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Se calcularon los espectros vibracionales de las estructuras optimizadas, lo que garantizó que las geometrías fuesen realmente mínimos de las hipersuperficies de energía potencial. En las **Tablas 3.3** y **3.4** se presentan los números de onda obtenidos, con cada una de las aproximaciones empleadas,

para los conformeros *syn* y *gauche* del CDA, respectivamente, sin emplear ningún factor de escalado. Para realizar la asignación tentativa se tuvo en cuenta el trabajo publicado por Durig *et al.*¹¹ En este trabajo los autores realizaron una asignación vibracional completa para ambos conformeros, *syn* y *gauche*, basada en el contorno de las bandas obtenidas en el espectro infrarrojo, y cálculos de coordenadas normales. Como puede observarse en los valores presentados en ambas tablas, las diferencias más importantes predichas en los espectros vibracionales de ambos conformeros resultan en un corrimiento de aproximadamente 40 cm⁻¹ en la banda carbonílica junto con una diferencia calculada de aproximadamente 100 cm⁻¹ en el estiramiento C–C. En la **Figura 3.5** pueden observarse claramente las diferencias mencionadas para estas dos bandas junto con otras regiones del espectro donde también se esperan diferencias aunque no tan notorias. En esta figura se muestran los espectros obtenidos para ambos conformeros con la aproximación MP2/6-31+G* y para una mejor comparación con los resultados experimentales ambos espectros fueron multiplicados por dos factores. Un factor que corresponde al escalado de la números de ondas (0,943)²³ y otro factor que tiene en cuenta la población relativa esperada para ambos conformeros a 25 °C. La determinación de poblaciones se explicará en la próxima Sección.

Tabla 3.3 Números de ondas obtenidos con cada una de las aproximaciones empleadas para el conformero *syn* del CDA. Entre paréntesis se indica la intensidad IR absoluta calculada para cada absorción.

B3LYP/6-31++G** ^a	MP2/6-31+G* ^b	Asignación Tentativa ^c
3057,3 (1,8)	3022,4 (2,1)	v C–H
1791,1 (296,0)	1682,9 (217,2)	v (C=O)
1225,6 (12,6)	1243,0 (21,1)	$\delta_{en-el-plano}$ HCC
1216,7 (21,3)	1229,4 (7,6)	$\delta_{fuera-del-plano}$ HCC
1026,4 (143,0)	1063,1 (140,8)	v C–C

Cloruro de dicloroacetilo

755,3 (57,8)	799,2 (104,2)	ν_s CCl ₂
750,2 (106,0)	782,7 (50,0)	ν_{as} CCl ₂
600,0 (45,6)	607,6 (15,8)	$\delta_{fuera-del-plano}$ CICO
553,9 (98,8)	577,0 (95,9)	ν C–Cl
482,7 (6,9)	491,5 (6,9)	δ CClO
392,9 (0,2)	399,0 (0,1)	δ CClO
250,7 (0,3)	257,0 (0,3)	δ CCl ₂
166,0 (1,3)	170,1 (1,3)	τ CCl ₂
160,3 (1,8)	160,0 (2,0)	ρ CCl ₂ / ρ CClO
43,3 (1,9)	42,3 (1,9)	τ

^a Números de ondas corregidos por factor de escalado (0,967).²⁴ ^b Números de ondas corregidos por factor de escalado (0,943).²² ^c Referencia 10.

Tabla 3.4 Número de ondas obtenidos con cada una de las aproximaciones empleadas para el conformero *gauche* del CDA. Entre paréntesis se indica la intensidad IR absoluta calculada para cada absorción.

B3LYP/6-31++G** ^a	MP2/6-31+G* ^b	Asignación tentativa ^c
3062,8 (2,8)	3027,1 (3,1)	ν C–H
1832,1 (257,1)	1719,2 (190,5)	ν (C=O)
1242,7 (6,9)	1251,2 (8,8)	$\delta_{en-el-plano}$ HCC
1201,3 (19,0)	1231,9 (18,4)	$\delta_{fuera-del-plano}$ HCC
938,2 (110,2)	971,4 (118,0)	ν C–C
756,0 (59,7)	806,1 (86,8)	ν_{as} CCl ₂
728,7 (86,1)	744,0 (19,4)	ν_s CCl ₂
697,8 (193,7)	727,2 (198,5)	ν C–Cl
577,2 (32,4)	585,9 (14,2)	$\delta_{fuera-del-plano}$ CICO
435,7 (13,1)	448,9 (11,6)	δ CClO
326,6 (3,0)	334,7 (3,0)	δ CCl ₂
232,5 (1,6)	236,4 (1,3)	ρ CClO

223,0 (1,2)	226,2 (1,7)	δ CCl ₂
160,1 (2,0)	161,0 (2,1)	ω CCl ₂ / ρ CClO
33,5 (0,0)	25,7 (0,1)	τ

^a Números de ondas corregidos por factor de escalado (0,967).²⁴ ^b Números de ondas corregidos por factor de escalado (0,943).²² ^c Referencia 11.

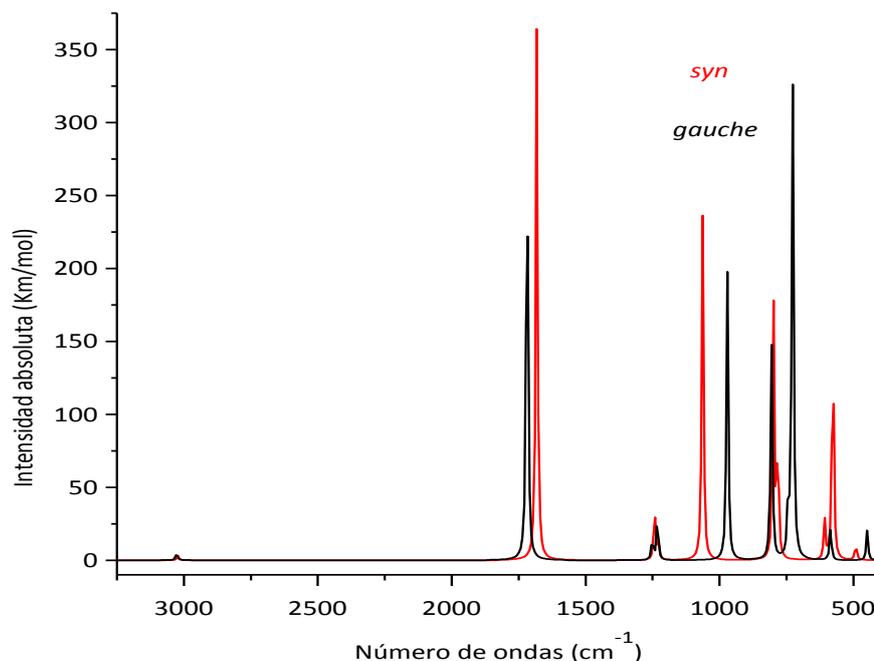


Figura 3.5 Espectros vibracionales teóricos calculados para los conformeros *syn* y *gauche* con la aproximación MP2/6-31+G* (factor de escalado de números de ondas de 0,943).²³ La intensidad del espectro IR calculado para cada conformero ha sido multiplicado por un factor que tiene en cuenta la población relativa a 25 °C calculada en la Sección 3.3.2 (*syn:gauche* 49,1:50,9).

3.3.2 Determinación de la población relativa de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA

Se realizó un análisis termoquímico que permitió la obtención para cada conformero del CDA de la energía (E°), entalpía (H°) y energía libre de Gibbs (G°), corregidas por la energía de punto cero y energía térmica del sistema. Para la determinación de la población relativa porcentual entre las dos conformaciones se utilizó la ecuación (2) descrita en el Capítulo 2 Sección

2.6.1.2. Para el cálculo se consideró que la degeneración del conformero *syn* es 1 y la del conformero *gauche* 2. En la **Tabla 3.5** se presentan las diferencias de energía (ΔE°), de entalpía (ΔH°) y de energía libre de Gibbs (ΔG°) entre los dos conformeros obtenidas utilizando las diferentes aproximaciones. Además, se tabulan las poblaciones relativas porcentuales obtenidas a 298,15 K. La conformación más estable es la *syn* que posee una diferencia de energía de 0,29-0,69 kcal/mol respecto a la conformación *gauche*, dependiendo de la aproximación.

Tabla 3.5 Diferencias de energía (ΔE°), de entalpía (ΔH°) y de energía libre de Gibbs (ΔG°) entre los conformeros *syn* y *gauche* del CDA calculadas con diferentes aproximaciones. Se incluyen además las poblaciones relativas obtenidas a 298,15 K.

Modelo	$\Delta E^\circ_{gauche-syn}$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{gauche-syn}$ (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{gauche-syn}$ (kcal/mol)	% calculado a 298,15 K	
				<i>syn</i>	<i>gauche</i> ^a
B3LYP/6-31++G**	0,52	0,52	0,33	46,6	53,4
B3LYP/6-311++G**	0,38	0,38	0,21	41,6	58,4
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,29	0,29	0,16	39,4	60,6
MP2/6-31+G*	0,69	0,69	0,39	49,1	50,9

^a degeneración 2

3.3.3 Estudios de los dímeros del CDA

Como se mencionó en la introducción, y se detallará más adelante en este Capítulo, algunas señales del espectro IR del CDA aislado en matriz de Ar, que intensifican con el aumento de la proporción CDA:Ar, fueron asociadas a especies diméricas. No existen en la literatura reportes sobre estas especies. Por tal motivo, se realizó un estudio teórico, en primer lugar de las estructuras y posteriormente de sus espectros vibracionales, que permitieran la comparación con los datos experimentales, con énfasis en las variaciones de los espectros IR de los dímeros con respecto a los de los monómeros.

3.3.3.1 Geometrías de equilibrio

Para encontrar las estructuras de los dímeros se propusieron geometrías de partida que posteriormente se optimizaron permitiendo la relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Las geometrías propuestas fueron optimizadas con el modelo B3LYP/6-311++G**, encontrándose que en los todos los casos corresponden a mínimos de la hipersuperficie de energía potencial, ya que los espectros vibracionales calculados no presentan frecuencias imaginarias. En la **Figura 3.6** se muestran las estructuras optimizadas para $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ y $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$. En la **Tabla 3.6** se presenta la distancia intermolecular correspondiente a $r \text{H} \cdots \text{O}$ y se listan los valores de las distancias de penetración de van der Waals (d_p). Este parámetro constituye un criterio para la evaluación del carácter donador-aceptor del enlace intermolecular.

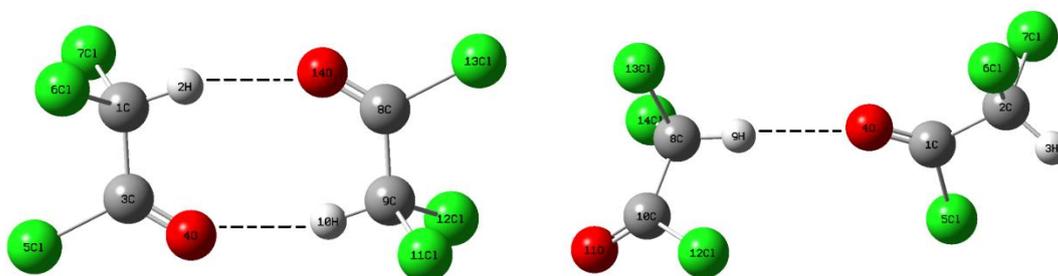


Figura 3.6 Estructuras optimizadas para $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ (izquierda) y $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$ (derecha) mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

Tabla 3.6 Distancias intermoleculares ($r_{H \cdots O}$) obtenidas para los dímeros del CDA calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G**. También se presentan la sumatoria de los radios de van der Waals y distancias de penetración de van der Waals (d_p).

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

^a Suma de los radios de van der Waals tomados de la cita bibliográfica 25. ^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $dp = r_{vdW} - r_{eq}$.

La distancia entre los átomos de H y O en el puente de hidrógeno es aproximadamente 2,3 Å en cada dímero, lo que corresponde a un complejo de van der Waals que encuadra dentro del modelo donador-aceptor.

3.3.3.2 Espectros vibracionales

Los dímeros estudiados en este Capítulo presentan treinta y seis modos normales de vibración, de los cuales quince corresponden a cada una de las moléculas de CDA y los seis restantes a vibraciones intermoleculares. Estos últimos modos se predicen, en todos los casos, a valores de números de ondas menores a 100 cm⁻¹, por lo que no se espera que sean observados en las experiencias realizadas.

La formación de dímeros produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Por un lado, la aparición de modos propios del dímero que como ya se mencionó para este sistema no se esperan observar por encontrarse a números de ondas muy bajos, y por otro lado el hecho de que las absorciones correspondientes a las subunidades moleculares que forman el dímero aparecen a números de ondas diferentes respecto a las moléculas libres. En la **Tabla 3.7** se muestran números de ondas calculados seleccionados para los dímeros del CDA. En el caso de los dímeros en estudio se esperan observar al

menos aquellas bandas que se predicen como las más intensas, y que a su vez presentan un corrimiento apreciable con respecto a los monómeros.

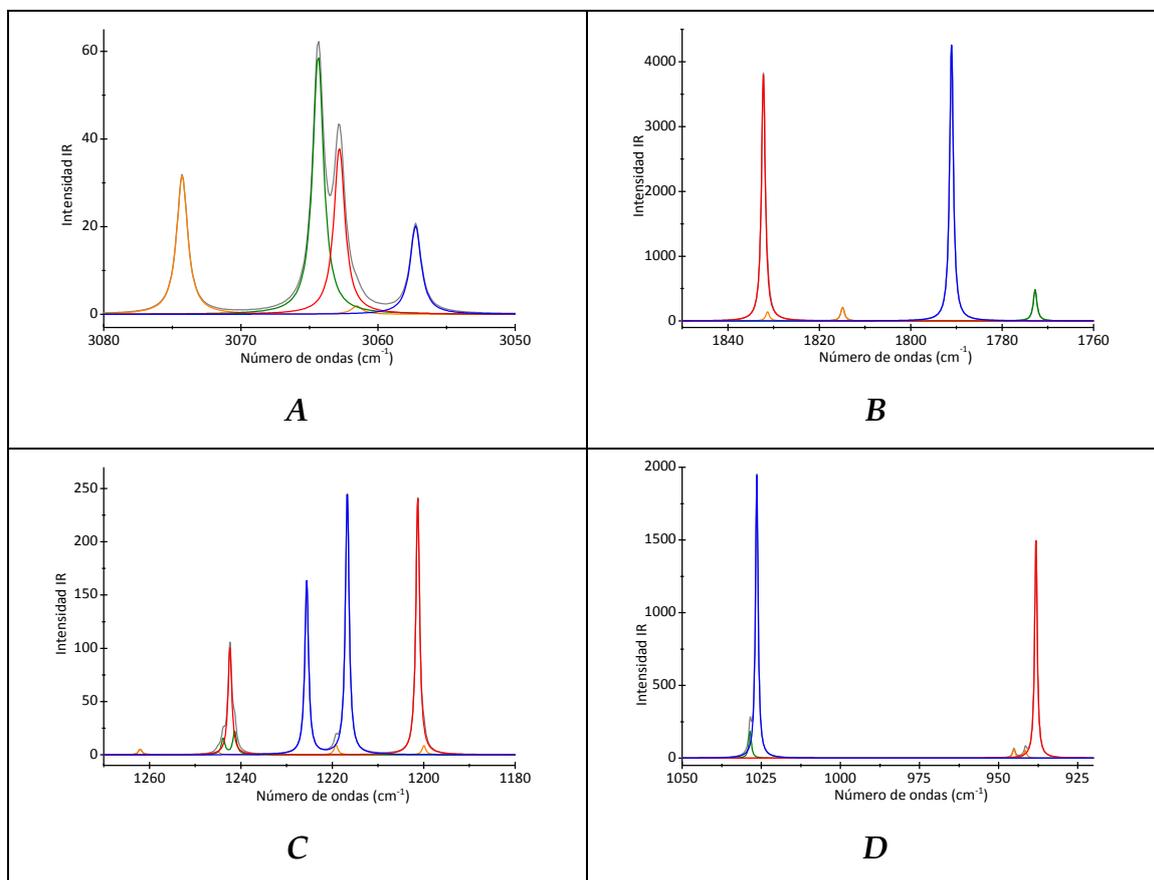
Tabla 3.7 Números de ondas (cm^{-1}) calculados seleccionados para los dímeros $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ y $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$, mediante el modelo B3LYP/6-311++G**. Entre paréntesis se indica la intensidad IR absoluta calculada para cada absorción.

$(\text{CDA})_{2\text{-syn}}^a$	$\Delta\nu^b$	$(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}^a$	$\Delta\nu^c$	Asignación tentativa
3064,4 (106,4)	7,1	3074,3 (57,3)	11,5	v C–H
3062,4 (0,0)	5,1	3061,6 (3,3)	-1,2	
1773,5 (0,0)	-17,6	1831,3 (257,6)	-0,8	v C=O
1772,8 (870,9)	-18,13	1814,9 (377,8)	-17,2	
1252,2 (0,0)	26,6	1262,0 (9,4)	19,3	$\delta_{\text{en-el-plano}}$ HCC
1243,9 (27,2)	18,3	1245,0 (5,4)	2,3	
1241,4 (39,3)	24,7	1219,2 (17,2)	17,9	$\delta_{\text{fuera-del-plano}}$
1238,4 (0,0)	21,7	1200,0 (15,6)	-1,3	HCC
1032,8 (0,0)	6,4	945,1 (110,2)	6,9	v C–C
1028,5 (336,4)	2,1	941,6 (95,5)	3,4	
756,3 (0,0)	1,0	730,2 (66,4)	1,5	ν_s CCl ₂
756,2 (103,8)	0,9	726,5 (74,2)	-2,2	
751,8 (191,5)	1,6	760,0 (45,2)	4,0	ν_{as} CCl ₂
751,4 (0,0)	1,2	756,1 (73,0)	0,1	
605,0 (87,8)	5,0	580,0 (26,4)	2,8	$\delta_{\text{fuera-del-plano}}$
602,1 (0,0)	2,1	573,0(33,0)	-4,2	CICO
560,8 (0,0)	6,9	703,0 (171,2)	5,2	v C–Cl
556,1 (250,3)	2,2	696,6 (211,4)	-1,2	

^a escalados con el factor 0,967. ²⁴ ^b ν $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ – ν CDA_{syn} . ^c ν $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$ – ν $\text{CDA}_{\text{gauche}}$.

Cloruro de dicloroacetilo

Para ayudar en la interpretación de los espectros experimentales de matrices de gases inertes del CDA, en la **Figura 3.7** (A, B, C, D, E y F) se presentan diferentes regiones del espectro IR formado por las contribuciones de los conformeros y los dímeros del CDA, teniendo en cuenta la contribución poblacional de cada uno de ellos. Los gráficos se realizaron contemplando el aporte predicho de la mezcla conformacional de 49% para la forma *syn* y 51% para el conformero *gauche* y un aporte arbitrario de cada dímero (2%). El análisis de estas simulaciones resulta de gran ayuda en el análisis de las experiencias en matrices de gases inertes, que se describe más adelante en este capítulo.



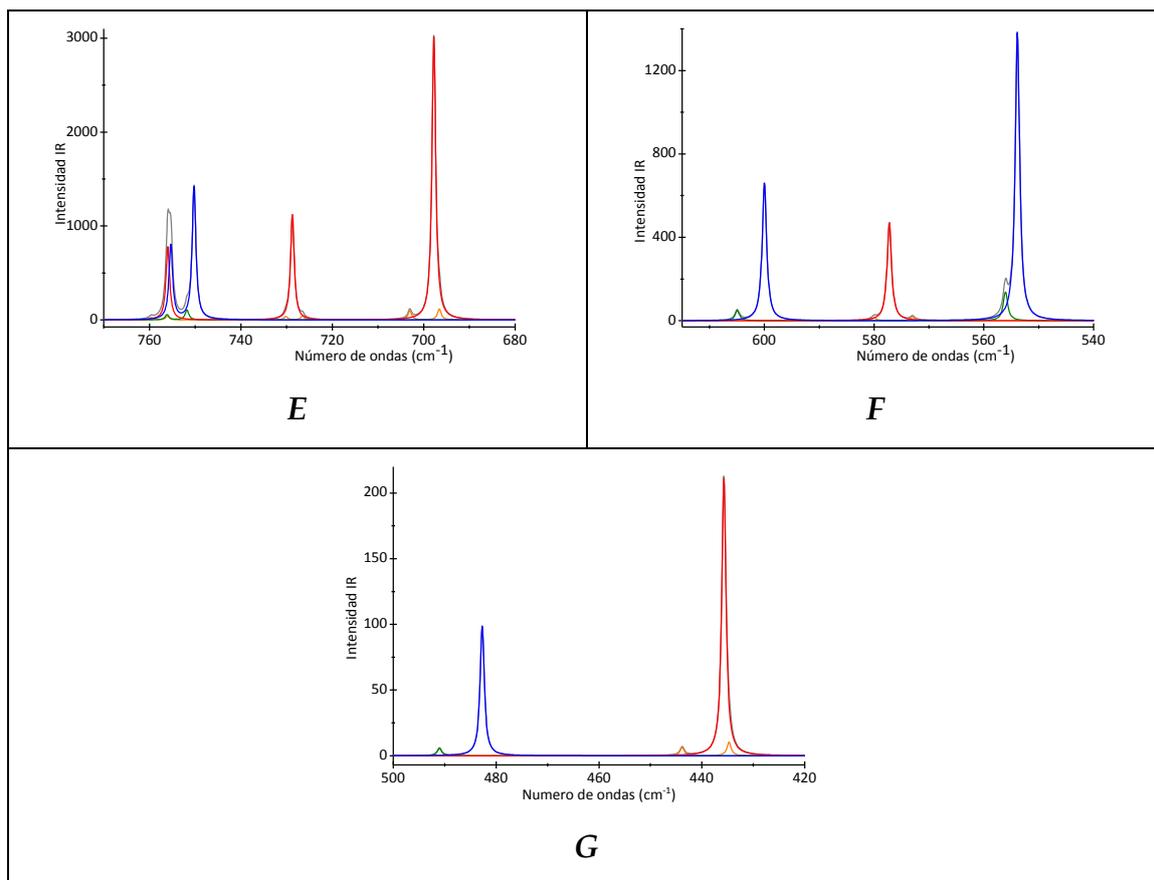


Figura 3.7 Espectros IR teóricos en diferentes regiones: *A*: 3080-3050 cm^{-1} , *B*: 1850-1760 cm^{-1} , *C*: 1270-1180 cm^{-1} , *D*: 1050-920 cm^{-1} , *E*: 770-680 cm^{-1} , *F*: 615-540 cm^{-1} y *G*: 500-420 cm^{-1} correspondientes a los conformeros de CDA, *syn* y *gauche*, que fueron escalados según sus abundancias relativas a 25 °C y los dímeros de CDA, $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$, y $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$, empleando el modelos B3LYP/6-311++G**.

El conformero *syn* escalado por el factor 0,49 (espectro azul), el conformero *gauche* escalado por el factor 0,51 (espectro rojo), el $(\text{CDA})_{2\text{-syn}}$ (espectro verde) escalado por el factor 0,02, el $(\text{CDA})_{2\text{-gauche}}$ (espectro naranja) escalado por el factor 0,02 y el espectro suma de color gris. Los números de ondas están corregidos por el factor 0,967.²⁴

3.3.3.3 Energías de interacción

Se calcularon las energías de interacción para los dímeros del CDA como se especificó en el Capítulo 2 Sección 2.6.2.1. En la **Tabla 3.8** se presentan las energías de interacción sin corregir, corregida por el método CP (ΔE^{CP}) y las

energías de interacción definida por *Nagy et al.* (ΔE)²⁶ para los dímeros del CDA calculadas empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Comparando las energías de interacción de los dímeros se observa que la interacción es más favorable para el (CDA)_{2-syn}, que presenta dos puentes de hidrógeno entre sus subunidades.

Tabla 3.8 Energías $\Delta E_{s/corr}$, ΔE^{CP} , correcciones BSSE y GEOM para los dímeros del CDA calculados mediante el modelo B3LYP/6-311++G** y expresados en Kcal/mol.

	(CDA) _{2-syn}	(CDA) _{2-gauche}
$\Delta E_{s/corr}$	-4,00	-2,53
ΔE^{CP}	-2,93	-1,68
BSSE	-1,14	-0,90
GEOM	0,07	0,05

El dímero de menor energía corresponde al formado por dos subunidades de CDA en conformación *syn*, con una simetría C_i , que interaccionan a través de dos puentes de hidrógeno, cada uno formado por el átomo de hidrógeno de una subunidad con el átomo de oxígeno de la otra. El dímero mencionado, (CDA)_{2-syn}, es 2,93 Kcal/mol más estable que los monómeros que lo forman. El dímero (CDA)_{2-gauche}, en donde las dos subunidades se encuentran en conformación *gauche* e interaccionan a través de un único puente de hidrógeno, es 1,68 Kcal/mol más estable que las subunidades no interactuantes.

3.3.3.4 Análisis NBO

En la **Tabla 3.9** se presentan los valores correspondientes a las principales energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) y a la carga neta transferida (q) empleando el método B3LYP/6-311++G**. En la **Figura 3.8** se muestra la

principal interacción orbital para los dímeros. El dímero (CDA)_{2-syn} posee la mayor energía de estabilización orbital, -2,82 Kcal/mol, según el modelo B3LYP/6-311++G**, teniendo en cuenta que presenta dos puentes de hidrógeno en su estructura.

Tabla 3.9 Cargas netas transferidas (q) y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los dímeros del CDA calculados mediante el método B3LYP/6-311++G**.

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

^a Para el dímero (CDA)_{2-syn} la energía de estabilización orbital se duplica porque cada monómero actúa simultáneamente como donador y aceptor de densidad electrónica.

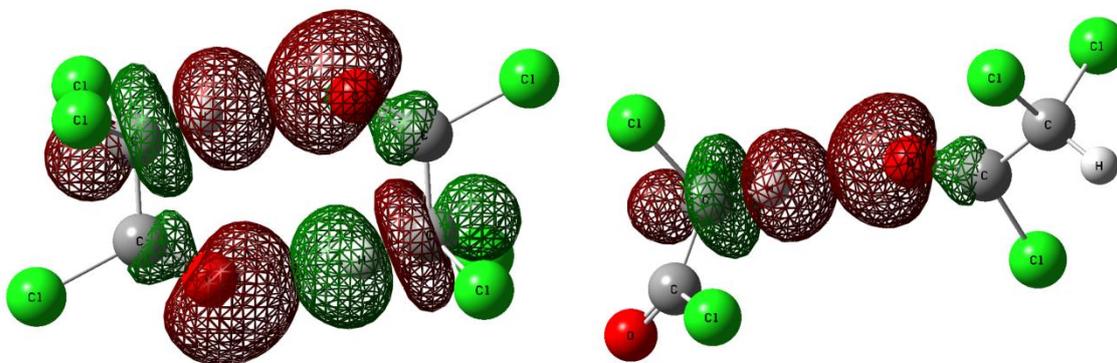


Figura 3.8 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del átomo de oxígeno de una molécula de CDA y un orbital antiligante σ^* (C-H) de la otra molécula de CDA para los dímeros (CDA)_{2-syn} (izquierda) y (CDA)_{2-gauche} (derecha) empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Como se observa en la **Figura 3.8**, la interacción orbital más importante es cuando la densidad electrónica es transferida desde un orbital no enlazante

localizado en el átomo de oxígeno de una subunidad hacia el orbital σ^* (C-H) de la otra subunidad. Además en el caso del $(CDA)_{2-syn}$ la interacción es doble.

3.3.4 Estudios de complejos moleculares formados entre CO y CHCl₃

Los complejos moleculares 1:1 formados entre CO y CHCl₃ fueron estudiados por el método B3LYP y la base 6-311++G**. La molécula de CO puede interactuar con la molécula de cloroformo a través del átomo de C o del átomo de O. Además, en principio se pueden plantear aductos donde el cloroformo interactúe a través del átomo de H o a través de alguno de los átomos de Cl. Como se discutirá más adelante, los complejos moleculares formados entre el CO y CHCl₃ fueron estudiados por Ito.²⁷ En dicho trabajo se reporta únicamente el estudio teórico empleando el modelo B971/6-311++G** de los complejos donde el cloroformo interactúa a través del átomo de H: Cl₃CH··CO y Cl₃CH··OC. Si bien los estudios computacionales de estos dos últimos complejos moleculares estaban reportados, se estudiaron empleando el modelo B3LYP/6-311++G** con fines comparativos. Además, en la publicación no se muestran los espectros teóricos completos para estos complejos moleculares. Como se discutirá más adelante los cálculos obtenidos con esta aproximación proporcionan un mejor acuerdo con los datos experimentales observados. Complejos moleculares del monóxido de carbono con halógenos e interhalógenos XY (X, Y: Cl, Br, I) fueron estudiados previamente por el grupo de investigación donde se enmarca este trabajo de Tesis.²⁸ En dicho estudio fue posible aislar en condiciones de matrices de gases inertes complejos moleculares 1:1 de la forma: CO··XY, CO··YX, OC··XY y OC··YX. Los resultados reportados del análisis de los espectros FTIR y de los cálculos teóricos sugieren la existencia de complejos donde la molécula de CO coordina a través del átomo de C o del átomo de O. Los complejos moleculares donde la molécula de CO coordina a través del átomo de C resultaron más estables que aquellos donde la interacción ocurre a través del átomo de O. En algunos casos fue posible aislar estos últimos complejos a través de la irradiación UV-Vis.

3.3.4.1 Geometrías de equilibrio

Para encontrar las estructuras de los aductos se propusieron geometrías de partida que posteriormente se optimizaron permitiendo la relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Estas geometrías iniciales fueron planteadas considerando, como se mencionó anteriormente, que la molécula de monóxido de carbono puede interactuar a través del átomo de carbono o del átomo de oxígeno. Por otra parte, se plantearon estructuras donde la interacción se diera a través del átomo de hidrógeno o de alguno de los átomos de cloro de la molécula de cloroformo. Estas combinaciones dan lugar a 4 estructuras posibles de partida para los complejos 1:1 del CO con CHCl₃. Todas las geometrías propuestas fueron optimizadas con el modelo B3LYP/6-311++G**, encontrándose que en los todos los casos corresponden a mínimos de la hipersuperficie de energía potencial, ya que los espectros vibracionales calculados no presentan frecuencias imaginarias. En la **Figura 3.9** se muestran las estructuras optimizadas para los diferentes complejos moleculares formados entre CO y CHCl₃. En las **Tablas 3.10** y **3.11** se presentan los parámetros geométricos calculados, según la definición presentada en la **Figura 3.10**. Además, en la **Tabla 3.11** se listan los valores de las distancias de penetración de van der Waals (d_p). Este parámetro constituye un criterio para la evaluación del carácter donador-aceptor del enlace intermolecular. Solo los complejos donde la molécula de cloroformo interactúa a través del átomo de H presentan una $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$. Debido a esto las interacciones intermoleculares para estos complejos podrían ser interpretadas a través del modelo “donor-aceptor”.

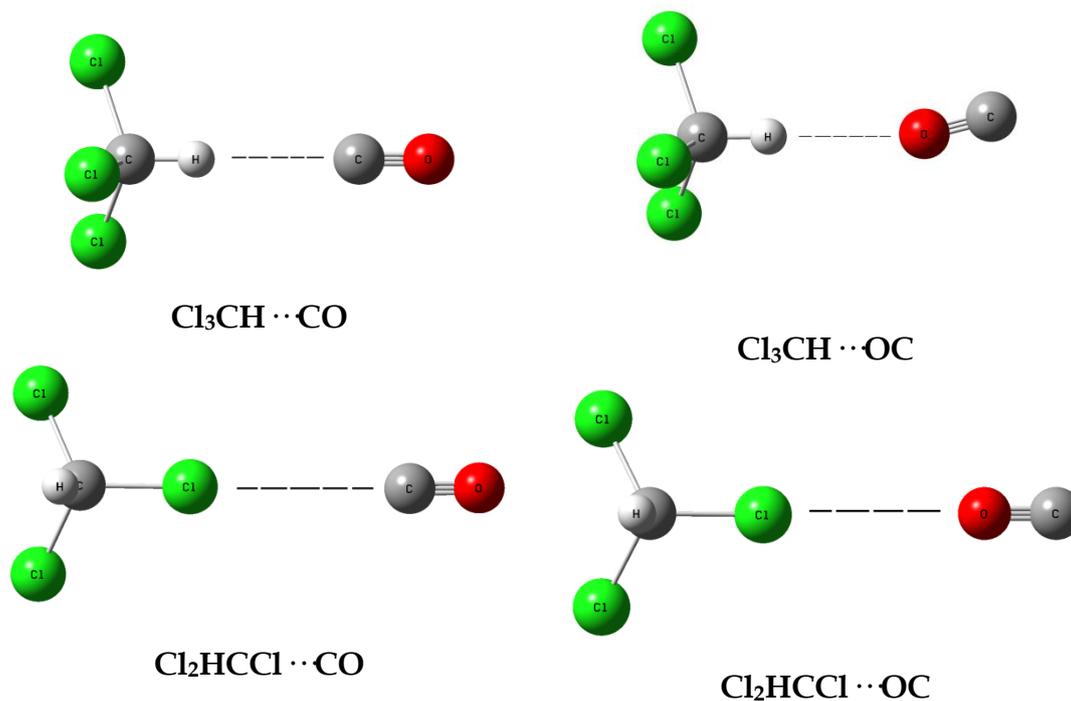


Figura 3.9 Estructuras optimizadas de los complejos moleculares 1:1 formados entre monóxido de carbono y cloroformo obtenidas mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

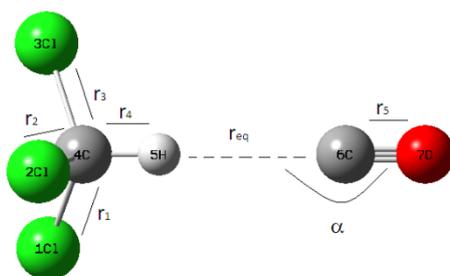


Figura 3.10 Definición de los parámetros geométricos para los complejos moleculares 1:1 formados entre monóxido de carbono y cloroformo: r_1 , r_2 , r_3 distancias correspondientes a los enlaces C-Cl, r_4 distancia correspondiente al enlace C-H, r_5 distancia correspondiente al enlace C≡O, r_{eq} distancia intermolecular y α ángulo intermolecular.

Tabla 3.10 Distancias de enlace para los complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO obtenidas empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**. La definición de estas distancias se presenta en la **Figura 3.8**. Con fines comparativos se incluyen las distancias calculadas para los monómeros CHCl_3 y CO .

Complejo molecular	r_1 (C-Cl)	r_2 (C-Cl)	r_3 (C-Cl)	r_4 (C-H)	r_5 (C=O)
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	1,7875	1,7875	1,7875	1,0824	1,1263
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	1,7870	1,7870	1,7870	1,0819	1,1288
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$	1,7880	1,7880	1,7837 ^a	1,0822	1,1274
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{OC}$	1,7872	1,7873	1,7846 ^a	1,0823	1,1278
CHCl_3	1,7863	1,7863	1,7863	1,0822	-
CO	-	-	-	-	1,1277

^a corresponde a la distancia de interacción C-Cl del átomo de cloro interactuante.

En la **Tabla 3.10** puede observarse que los parámetros geométricos de los monómeros se ven afectados por la formación de los complejos. En los complejos $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$ las distancias C-Cl presentan valores mayores que en el cloroformo. En los complejos $\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$ y $\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{OC}$ disminuye el valor de la distancia C-Cl del átomo de cloro que coordina con el CO , mientras que se observa un leve incremento en las otras dos distancias.

Tabla 3.11 Distancias y ángulos intermoleculares (r_{eq} y α , respectivamente) obtenidos para los diferentes complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G**. También se presentan la sumatoria de los radios de van der Waals y distancias de penetración de van der Waals (d_p).

Complejo molecular	r_{eq}	r_{vdW}^a	d_p^b	α
$Cl_3CH \cdots CO$	2,6372	2,90	0,26	180,0
$Cl_3CH \cdots OC$	2,5584	2,72	0,16	166,4
$Cl_2HCCl \cdots CO$	3,5677	3,45	-0,12	175,4
$Cl_2HCCl \cdots OC$	3,4789	3,27	-0,21	178,1

^a Suma de los radios de van der Waals tomados de la cita bibliográfica.²⁵ ^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{vdW} - r_{eq}$.

En la **Tabla 3.11** puede observarse que la distancia de penetración de van der Waals (d_p) calculada indica que solo los complejos donde la molécula de cloroformo interactúa a través del átomo de hidrógeno presentan una $d_p \geq 0,1 \text{ \AA}$, mientras que en el caso de los complejos que coordinan a través de uno de los átomos de Cl las distancias de penetración presentan valores negativos, es decir con valores superiores a la suma de los radios de van der Waals.

3.3.4.2 Espectros vibracionales

Los complejos moleculares estudiados en este Capítulo presentan quince modos normales de vibración, de los cuales nueve corresponden a la molécula de $CHCl_3$, uno a la molécula de CO y los cinco restantes a vibraciones intermoleculares. Estos últimos modos se predicen, en todos los casos, a valores de números de ondas menores a 100 cm^{-1} , por lo que se espera que no sean observados en las experiencias realizadas.

La formación de complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Por un lado, la aparición de modos propios del complejo molecular que como ya se mencionó para este sistema no se esperan observar por encontrarse a números de ondas muy bajos, y por otro lado el hecho de que las absorciones correspondientes a las subunidades moleculares que forman el complejo aparecen a números de ondas diferentes respecto a las moléculas libres. En la **Tabla 3.12** se muestran los números de ondas calculados

para los complejos moleculares formados entre las moléculas de CHCl_3 y CO y en la **Tabla 3.13** se presentan los corrimientos esperados debido a la interacción. El valor de estos corrimientos, y fundamentalmente su signo, resulta de gran ayuda a la hora de realizar las asignaciones de las bandas observadas experimentalmente. Es importante tener en cuenta no solo el corrimiento esperado sino también la intensidad teórica para la absorción. En el caso de los complejos moleculares en estudio se esperan observar al menos aquellas bandas que se predicen como las más intensas, principalmente el estiramiento CO y los estiramientos que involucran a los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$.

Los complejos moleculares formados entre CO y moléculas XY ($\text{X}, \text{Y}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) fueron previamente estudiados en el grupo de investigación. Estos aductos fueron aislados en condiciones de matrices de gases inertes. Para los complejos del tipo $\text{OC} \cdots \text{XY}$ se observó un corrimiento hacia mayores números de ondas (*blue-shift*) en el espectro IR mientras que para los complejos del tipo $\text{CO} \cdots \text{XY}$ el corrimiento observado fue hacia menores números de ondas (*red-shift*).²⁸ Este mismo comportamiento se predice para los complejos formados entre el CO y el cloroformo. Cuando la interacción ocurre a través del átomo de O se produce un corrimiento hacia menores números de onda y cuando ocurre a través del átomo de C hacia mayores números de onda. Este último comportamiento puede explicarse por el débil carácter antiligante del par libre del orbital del átomo de carbono del CO .²⁹

Tabla 3.12 Números de ondas (en cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO mediante el modelo B3LYP/6-311++G**. Entre paréntesis se indica la intensidad absoluta obtenida para cada absorción.

$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$	$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{OC}$	Asignación tentativa
3188,2 (23,3)	3196,8 (9,2)	3181,5 (0,1)	3182,0 (0,2)	$\nu \text{ C-H}$
2224,4 (96,5)	2202,7 (121,1)	2214,0 (108,9)	2210,3 (111,7)	$\nu(\text{C=O})$

Cloruro de dicloroacetilo

1265,9 (33,5)	1256,4 (31,0)	1245,6 (32,6)	1245,4 (31,4)	δ_{ip} (CH)
1265,9 (33,5)	1256,4 (31,0)	1242,2 (28,1)	1242,9 (27,7)	δ_{oop} (CH)
727,4 (185,2)	728,8 (187,4)	734,1 (195,8)	732,9 (199,1)	ν_s CCl ₂
727,4 (185,1)	728,2 (187,4)	726,8 (191,5)	728,2 (191,0)	ν_{as} CCl ₂
660,3 (10,4)	661,2 (8,8)	661,8 (5,7)	661,9 (5,3)	ν_s CCl ₃
364,9 (0,7)	364,8 (0,5)	365,0 (0,4)	364,9 (0,3)	ω CCl ₃
261,1 (0,0)	261,3 (0,0)	262,8 (0,0)	262,2 (0,0)	δ_{ip} (CCl ₂)
261,1 (0,0)	261,3 (0,0)	261,3 (0,0)	261,3 (0,0)	δ_{oop} (CCl ₂)
78,9 (0,0)	50,2 (0,0)	46,7 (0,1)	32,1 (0,1)	δ_{ip} (H··C/O)
78,9 (0,0)	50,2 (0,0)	45,7 (0,0)	31,4 (0,2)	δ_{oop} (H··C/O)
52,0 (0,2)	41,9 (0,1)	32,8 (0,2)	22,9 (0,1)	ν (H··C/O)
16,3 (0,2)	17,1 (0,2)	12,0 (0,0)	14,3 (0,0)	τ
16,3 (0,2)	17,1 (0,2)	7,4 (0,3)	10,4 (0,2)	τ

Tabla 3.13 Diferencia de números de ondas (Δ , en cm⁻¹) calculados para los complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl₃ y CO y los monómeros CHCl₃ y CO mediante el modelo B3LYP/6-311++G**.

Cl ₃ CH··CO	Cl ₃ CH··OC	Cl ₂ HCCI··CO	Cl ₂ HCCI··OC	Asignación tentativa
+5,2	+13,8	-1,5	-1,0	ν C-H
+12,6	-9,1	+2,2	-1,5	ν (C=O)
+21,1	+11,6	+0,8	+0,6	δ_{ip} (CH)
+21,1	+11,6	-2,6	-1,9	δ_{oop} (CH)
-2,0	-1,2	+4,7	+3,5	ν_s CCl ₂
-2,0	-1,2	-2,6	-1,2	ν_{as} CCl ₂
-1,5	-0,6	0,0	+0,1	ν_s CCl ₃
+0,1	0,0	+0,2	+0,1	ω CCl ₃
-0,1	+0,2	+1,6	+1,0	δ_{ip} (CCl ₂)
-0,1	+0,1	+0,1	+0,1	δ_{oop} (CCl ₂)

3.3.4.3 Energías de interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO como se especificó en el Capítulo 2 Sección 2.6.2.1. En la **Tabla 3.14** se presentan las energías de interacción sin corregir, corregida por el método CP (ΔE^{CP}) y las energías de interacción definida por Nagy *et al.* (ΔE)²⁶ para los complejos moleculares calculadas empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Comparando las energías de interacción de los diferentes complejos moleculares formados entre la molécula de CHCl_3 y CO se observa que la interacción es más favorable cuando se produce a través del átomo de hidrógeno del CHCl_3 y del átomo de carbono del CO . Según la energía de interacción calculada la estabilidad de los complejos resulta: $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO} > \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC} > \text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO} > \text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{OC}$. Para los complejos que presentan menor energía de interacción ($\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{OC}$) el valor obtenido es prácticamente cero, pero como se explicará más adelante no se descarta su posible observación experimental ya que estos complejos podrían generarse en condiciones de matriz a través de procesos fotoquímicos. En el trabajo publicado por Ito,²⁷ también se encontró que es más favorable la interacción por el átomo de C que por el átomo de O.

Tabla 3.14 Energías $\Delta E^{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM para los diferentes complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO calculados mediante el modelo B3LYP/6-311++G**

Complejo Molecular	$\Delta E^{s/corr}$ (Kcal/mol)	ΔE^{CP} (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)	BSSE (Kcal/mol)	GEOM (Kcal/mol)
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	-1,24	-0,83	-0,82	-0,42	0,01
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	-0,77	-0,41	-0,40	-0,37	0,01
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$	-0,32	-0,05	-0,05	-0,27	0,01
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{OC}$	-0,24	0,01	0,02	-0,25	0,01

3.3.4.4 Análisis NBO

En el Capítulo 2 Sección 2.6.2.2 se discutieron los límites del modelo “donor-aceptor” para describir interacciones intermoleculares. Además, se mencionó que la distancia de penetración de van der Waals (d_p) constituye un criterio de evaluación del carácter donador-aceptor del enlace. En la **Tabla 3.11** se presenta esta distancia calculada para cada uno de los complejos moleculares. Como se ha mencionado anteriormente, los únicos complejos que presentan una $d_p \geq 0,1$ Å son aquellos donde la molécula de cloroformo interactúa a través del átomo de H, mientras que esto no ocurre cuando la interacción se produce a través de un átomo de Cl, por lo que se espera que en este último caso la interacción orbital resulte prácticamente despreciable. En la **Tabla 3.15** se presentan los valores correspondientes a las principales energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) y a la carga neta transferida (q) empleando los métodos B3LYP/6-311++G** y UB3LYP/6-311++G**. En la **Figura 3.11** y **3.12** se muestra la principal interacción orbital para los complejos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$, respectivamente. El complejo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ posee la mayor energía de estabilización orbital, $-2,61$ y $-2,87$ Kcal/mol, según el modelo B3LYP/6-311++G** y UB3LYP/6-311++G**, respectivamente. Cabe destacar que para la realización de este análisis se empleó el método *Unrestricted* que permitió explicar las diferencias observadas entre el orden de enlace C–H y el corrimiento a mayores números de ondas en el espectro IR predicho para el CHCl_3 y los complejos moleculares, $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$.

Tabla 3.15 Cargas netas transferidas (q) y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los diferentes complejos moleculares 1:1 formados entre CHCl_3 y CO calculados mediante los métodos B3LYP/6-311++G** y UB3LYP/6-311++G**.

Complejo Molecular	B3LYP/6-311++G**		UB3LYP/6-311++G**	
	$q(e)$	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)	$q(e)$	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	0,00674 de CHCl_3 a CO	-2,61 n $\text{C} \rightarrow \sigma^* \text{C-H}$	0,00337 de CHCl_3 a CO	-2,87 $\sigma^* \text{C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{C}$ -1,31 n $\text{C} \rightarrow \sigma^* \text{C-H}$
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	0,00027 de CO a CHCl_3	-1,25 $\pi \text{C-O} \rightarrow \text{RY}^* \text{H}$ -1,16 $\sigma \text{C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{O}$ -0,86 n $\text{O} \rightarrow \sigma^* \text{C-H}$	0,00013 de CO a CHCl_3	-0,63 $\pi \text{C-O} \rightarrow \text{RY}^* \text{H}$ -0,58 $\sigma \text{C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{O}$ -0,43 n $\text{O} \rightarrow \sigma^* \text{C-H}$
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$	0,00174 de CO a CHCl_3	-0,33 n $\text{C} \rightarrow \sigma^* \text{C-Cl}$	0,00086 de CO a CHCl_3	-0,16 n $\text{C} \rightarrow \sigma^* \text{C-Cl}$
$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{OC}$	0,00022 de CHCl_3 a CO	-0,19 $\sigma \text{Cl-C} \rightarrow \text{RY}^* \text{O}$	0,00012 de CHCl_3 a CO	-0,09 $\sigma \text{Cl-C} \rightarrow \text{RY}^* \text{O}$

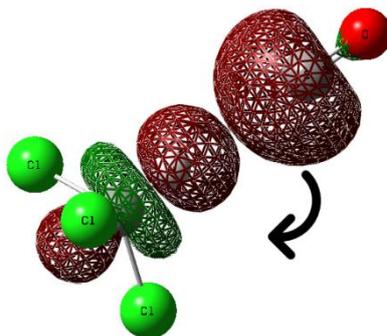


Figura 3.11 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del átomo de carbono de la molécula de CO y un orbital antiligante σ^* (C-H) de la molécula de CHCl_3 para el complejo molecular $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$ empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

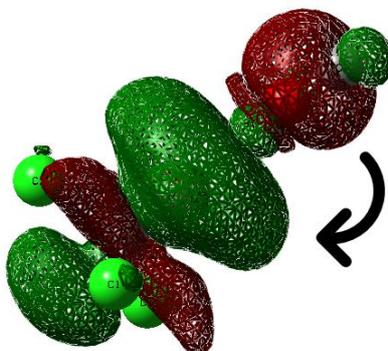


Figura 3.12 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital no ligante del átomo de oxígeno de la molécula de CO y un orbital antiligante σ^* (C-H) de la molécula de CHCl_3 para el complejo molecular $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$ empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Del análisis NBO empleando el método B3LYP/6-311++G** para los complejos $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$ se predice una disminución del orden de enlace C-H y en consecuencia es esperable un corrimiento hacia menores números de ondas del estiramiento C-H en dichos aductos. Sin embargo, como se discutirá más adelante, los valores predichos para el estiramiento C-H para ambos complejos muestran un corrimiento hacia el azul. Es decir, del análisis de la interacción orbital entre los orbitales de los monómeros CO y CHCl_3 surge que el enlace C-H se vería debilitado mientras que el cálculo del espectro vibracional predice un aumento en el número de ondas esperado para los

complejos y por lo tanto un incremento en el orden de enlace C–H. Debido a esta diferencia encontrada se decidió, por un lado, analizar todas las interacciones orbitales que involucraran al enlace C–H y por el otro, repetir los cálculos usando el método UB3LYP. El análisis de todas las interacciones orbitales empleando el modelo B3LYP/6-311++G** no permitió explicar las diferencias observadas entre el orden de enlace C–H y el corrimiento a mayores números de ondas en el espectro IR predicho. Al repetir dicho análisis con el modelo UB3LYP/6-311++G** se obtuvo que tanto los resultados provenientes del análisis NBO como el vibracional resultaban en concordancia. A continuación, en la **Tabla 3.16**, **Tabla 3.17** y **Tabla 3.18** se detallan las interacciones orbitales intramoleculares para el cloroformo y las intra e intermoleculares para los dos complejos antes mencionados. Cabe aclarar que cada interacción positiva corresponde a una disminución del orden de enlace del C–H, mientras que una interacción negativa corresponde a un aumento del orden de enlace.

Tabla 3.16 Principales interacciones orbitales para el CHCl₃ empleando el modelo UB3LYP/6-311++G**

Interacción orbital CHCl ₃	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
σ C–H \rightarrow RY* Cl	0,28
σ C–H \rightarrow RY* Cl	0,28
σ C–H \rightarrow RY* Cl	0,28
core C \rightarrow σ^* C–H	0,62
LP Cl \rightarrow σ^* C–H	2,36
LP Cl \rightarrow σ^* C–H	2,36
LP Cl \rightarrow σ^* C–H	2,36
Total	8,54

Tabla 3.17 Principales interacciones orbitales para el complejo molecular, $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$ empleando el modelo UB3LYP/6-311++G**

	Interacción orbital $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
Intramoleculares	$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ Cl}$	0,28
	$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ Cl}$	0,28
	$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ Cl}$	0,28
	core C $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$	0,64
	LP Cl $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$	2,10
	LP Cl $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$	2,10
	LP Cl $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$	2,10
	$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ C}$	-0,66
	$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ C}$	-0,27
	$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ H}$	-3,20
	$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ H}$	-0,82
	$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ H}$	-0,47
	Intermoleculares	$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ O}$
$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ C}$		0,03
$\sigma \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ C}$		0,29
$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \text{RY}^* \text{ C}$		-2,85
$\sigma^* \text{ C-H} \rightarrow \sigma^* \text{ O-C}$		-0,03
LP O $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$		0,03
LP C $\rightarrow \sigma^* \text{ C-H}$		1,31
	Total	1,18

Tabla 3.18 Principales interacciones orbitales para el complejo molecular, $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$ empleando el modelo UB3LYP/6-311++G**

	Interacción orbital $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
--	--	-----------------------------

Intramoleculares	core C→σ* C-H	0,63
	LP Cl→σ* C-H	2,24
	LP Cl→σ* C-H	2,24
	LP Cl→σ* C-H	2,24
Intermoleculares	σ C-H→RY* O	0,58
	σ C-H→RY* O	0,03
	LP C→σ* C-H	0,06
	LP O→σ* C-H	0,43
Total		8,45

El análisis NBO empleando el método UB3LYP/6-311++G** nos demuestra que el aumento de la densidad de carga en el orbital σ* C-H por interacciones intramoleculares es mayor en el monómero CHCl₃ con respecto a la que se produce en los complejos, Cl₃CH··CO y Cl₃CH··OC debido a interacciones tanto intra como intermoleculares. Esto significa que el enlace C-H en los complejos se encuentra fortalecido respecto al CHCl₃ monómero y por lo tanto es esperable un corrimiento hacia mayores números de ondas. Sin embargo, se predice un mayor aumento del orden de enlace C-H para el complejo Cl₃CH··CO respecto a Cl₃CH··OC, que no está en concordancia con los corrimientos predichos por el modelo UB3LYP/6-311++G**, de +5,2 y +13,8 cm⁻¹, respectivamente.

Resultados análogos fueron reportados por Ito²⁷ para los complejos formados entre el CO y CHCl₃ interaccionando a través del H del cloroformo y empleando el modelo B971/6-311++G**. En dicho trabajo, el autor propone que para estos complejos, las interacciones de tipo electrostáticas superan al efecto “donor-aceptor”.

En la Sección 3.7 se muestran los resultados experimentales de los corrimientos en el espectro vibracional y los predichos por los cálculos computacionales. Estos resultan de gran utilidad a la hora de realizar las asignaciones.

3.3.5.1 Cálculo de los espectros vibracionales de $\text{CCl}_2\text{C}=\text{O}$ y $\text{CHClC}=\text{O}$

En la sección experimental (Sección 3.3.6) se propone la formación de una cetena como producto intermediario en la descomposición fotoquímica del CDA en matriz de Ar. Las dos cetenas que pueden formarse a partir del CDA son: diclorocetena ($\text{CCl}_2\text{C}=\text{O}$) y monoclorocetena ($\text{CHClC}=\text{O}$). Existen en la literatura numerosos estudios de los espectros infrarrojos en condiciones de matriz de ambas especies.^{1,5,15,30} Sin embargo, en estos estudios las cetenas mencionadas se generan a través de reacciones fotoquímicas de diferentes compuestos o son depositadas luego de realizar la pirólisis de un compuesto. Es decir, los espectros reportados no corresponden a los de cetenas aisladas, sino interaccionando con otras especies en el sitio de matriz en el que se encuentran. Por lo tanto, con el objetivo de ayudar en la asignación de los espectros experimentales, se realizaron estudios computacionales de estas dos moléculas.

En la **Figura 3.13** se muestran las estructuras obtenidas para las cetenas empleando la aproximación B3LYP/6-31+G* y en las **Tablas 3.19** y **3.20** se presentan los principales números de ondas (cm^{-1}) obtenidos para $\text{CCl}_2\text{C}=\text{O}$ y $\text{CHClC}=\text{O}$, respectivamente. Cabe remarcar que el cloro es un elemento químico que tiene dos isótopos estables (^{35}Cl y ^{37}Cl) con una abundancia de aproximadamente 75 % para el ^{35}Cl y 25 % para el ^{37}Cl . Una diferencia significativa en los espectros vibracionales de monoclorocetena y diclorocetena es la absorción correspondiente al estiramiento C-Cl. En el caso de la diclorocetena se predice el estiramiento antisimétrico del grupo CCl_2 ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) aproximadamente 100 cm^{-1} hacia mayores números de ondas que el correspondiente al estiramiento CCl de la monoclorocetena ($\sim 808 \text{ cm}^{-1}$). Además, para el caso de la diclorocetena se espera que la banda tenga contribución isotópica con relación de intensidades 9:6:1 y con una separación de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^{-1}$ entre cada una de ellas. En cambio, para la monoclorocetena se espera que la banda tenga una contribución isotópica con relación de intensidad 3:1 y con una separación de aproximadamente $3,1 \text{ cm}^{-1}$. La espectroscopia FTIR en condiciones de matrices de gases inertes es una técnica que permite resolver la separación esperada para cada una de las

contribuciones isotópicas de cada absorción. Como se discutirá más adelante, estos estudios computacionales brindaron información adicional que resultó fundamental a la hora de asignar los intermediarios fotoquímicos.

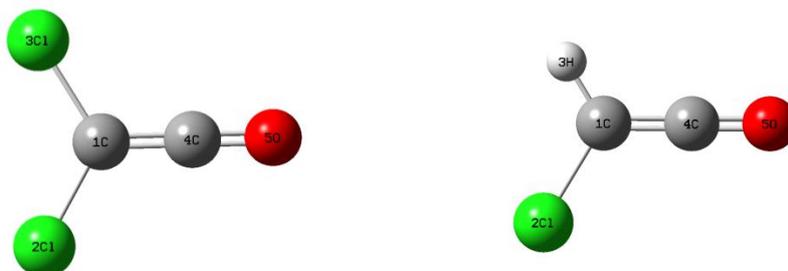


Figura 3.13 Estructuras optimizadas de la dicloroaceteno (izquierda) y monocloroaceteno (derecha) obtenidas mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Tabla 3.19 Principales números de ondas (cm^{-1}) calculados para $^{35}\text{Cl}^{35}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$ y $^{37}\text{Cl}^{37}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$ con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Entre paréntesis se indica la intensidad absoluta obtenida para cada absorción

Número de ondas			Asignación ^a
$^{35}\text{Cl}^{35}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$	$^{37}\text{Cl}^{37}\text{ClC}=\text{C}=\text{O}$	
2226,0 (580,0)	2226,0 (580,0)	2226,0 (580,1)	ν C=O
1322,0 (31,9)	1321,8 (31,8)	1321,6 (31,8)	ν C=C
910,1 (93,5)	908,6 (93,0)	907,1 (92,4)	ν_{as} CCl ₂
612,9 (9,6)	611,7 (9,8)	610,4 (10,0)	δ_{ip} C=C=O
522,4 (2,6)	517,8 (2,6)	513,3 (2,6)	ν_s CCl ₂
457,4 (14,7)	457,4 (14,8)	457,4 (14,7)	δ_{oop} C=C=O
258,8 (0,2)	256,3 (0,2)	253,7 (0,2)	δ_{ip} CCl ₂
249,9 (0,4)	249,6 (0,4)	249,3 (0,4)	ω C=C=O
150,6 (3,5)	149,6 (3,5)	148,6 (3,4)	τ C=C=O

^areferencia 30.

Tabla 3.20 Principales números de ondas (cm^{-1}) calculados para $^{35}\text{ClHC}=\text{C}=\text{O}$ y $^{37}\text{ClHC}=\text{C}=\text{O}$ con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Entre paréntesis se indica la intensidad absoluta obtenida para cada absorción

Número de ondas		Asignación ^a
$^{35}\text{ClHC}=\text{C}=\text{O}$	$^{37}\text{ClHC}=\text{C}=\text{O}$	
3262,8 (28,4)	3262,8 (28,4)	ν C-H
2219,1 (581,3)	2219,1 (581,3)	ν C=O
1335,1 (14,9)	1335,0 (14,9)	δ_{ip} C-H
1152,8 (5,5)	1152,5 (5,4)	ν C=C
808,2 (9,2)	805,1 (9,0)	ν CCl
581,2 (7,2)	577,4 (7,3)	δ_{ip} C=C=O
501,1 (79,5)	501,0 (79,6)	δ_{oop} CCl
490,1 (1,0)	490,1 (0,9)	ω C=C=O
183,2 (3,8)	181,8 (3,8)	τ C=C=O

^areferencia 30.

3.3.5.2 Cálculo de los espectros UV-Vis de $\text{CCl}_2\text{C}=\text{O}$ y $\text{CHClC}=\text{O}$

Los espectros electrónicos de la dicloroaceteno y la monocloroaceteno fueron simulados con la aproximación TD-DFT B3LYP-6-31+G*. En la **Figura 3.14** se representa el espectro UV-Vis simulado para cada ceteno. El método empleado predice las transiciones (HOMO-1)-LUMO a 229,5 nm para la dicloroaceteno y HOMO→LUMO+1 y (HOMO-1)→LUMO para 226,0 y 223,8 nm para la monocloroaceteno. Estas transiciones se asignaron a la transición $n\text{p} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}=\text{C}}$ para la dicloroaceteno y a las transiciones $n\text{p}_{\text{Cl}_2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}=\text{C}}$ y $\sigma_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}=\text{C}}$ para la monocloroaceteno, respectivamente. Los datos de los espectros UV-Vis calculados para cada ceteno se presentan en la **Tabla 3.21**. La **Figura 3.15** muestra una representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas mencionadas, de acuerdo a la aproximación NBO.

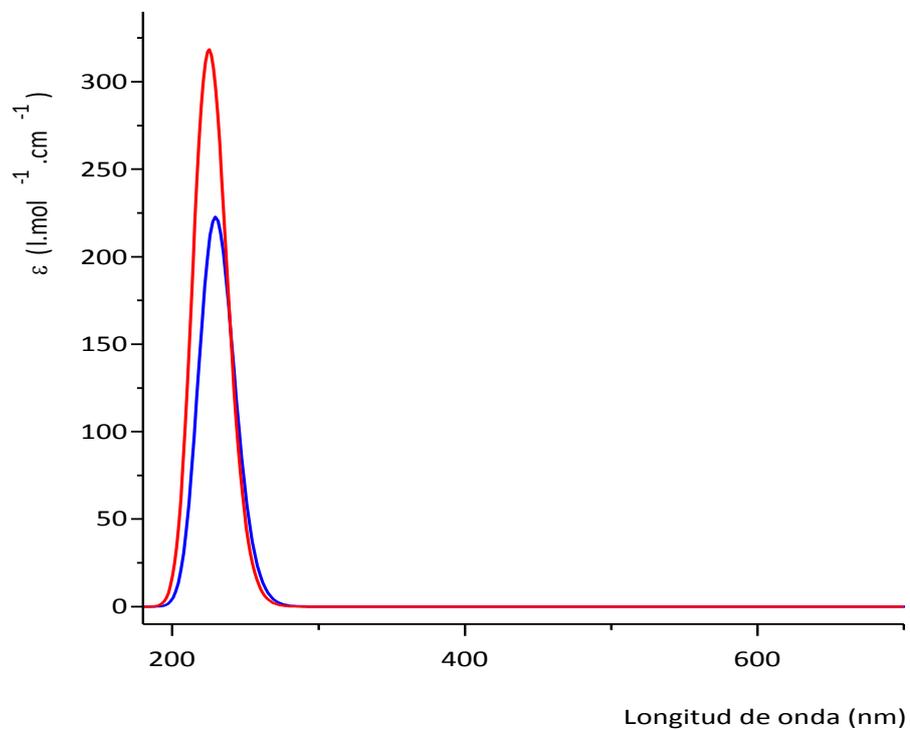


Figura 3.14 Espectro UV-Vis simulado con la aproximación TD-DFT (B3LYP-6-31+G*: dicloroaceteno (trazo azul), monocloroaceteno (trazo rojo).

Tabla 3.21 Datos de los espectros UV-Vis calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-31+G* para la dicloroacetena y monocloroacetena.

Dicloroacetena				Monocloroacetena			
λ (nm)	f	transición		λ (nm)	f	transición	
229,5	0,0055	(HOMO-1)→LUMO	lpO→ σ^* C=C	226,0	0,0046	HOMO→LUMO+1	lpCl→ π^* C=C
				223,8	0,0033	(HOMO-1)→LUMO	π C=C→ π^* C=O

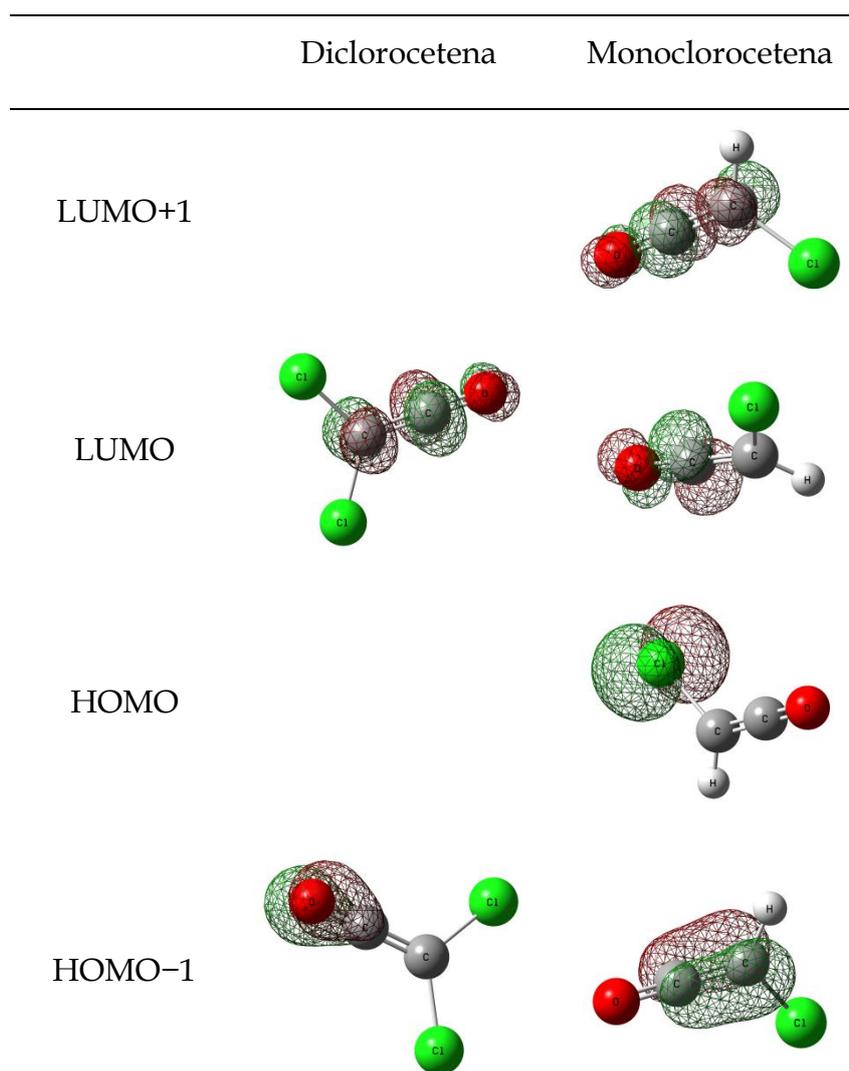


Figura 3.15 Representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de la diclorocetena y monoclorocetena calculados con la aproximación NBO TD-B3LYP-6-31+G*.

3.3.6 Cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP), $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$

3.3.6.1 Optimización de las estructuras y simulación de los espectros vibracionales de los conformeros de CTP

Como se mencionó en la introducción de este Capítulo, se propuso la formación de $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, CTP, como producto de fotólisis del CDA en fase gaseosa. Se encontraron muy pocos reportes bibliográficos de esta especie: una patente,³¹ un estudio cromatográfico desarrollado por Korhonen³² y un trabajo de síntesis que fue reportado por Laato y Hautoniemi.³³ Debido a que

no se conoce el espectro IR se decidió simular el espectro teórico para poder compararlo con los datos experimentales. Previo al cálculo de los espectros vibracionales, fue necesario determinar los diferentes conformeros del CTP, sus estructuras, y la población relativa de cada uno de ellos, debido a la ausencia en la literatura de datos estructurales.

En primer lugar se calculó la superficie de energía potencial de la molécula de CTP, por variación simultánea de dos ángulos de torsión, τ_1 O=C-C-C y τ_2 C-C-C-H en pasos de 10° entre 0 y 360° (lo que corresponde a 1396 puntos), por relajación simultánea del resto de los parámetros geométricos. En la **Figura 3.16** se presenta la superficie de energía potencial del CTP, calculada mediante el método B3LYP/6-311++G**. Para facilitar la visualización de los mínimos de energía potencial se muestra en la **Figura 3.17** el mapa de contorno o curvas de nivel de la superficie de energía potencial. Como puede claramente observarse en el mapa de contorno, se encontraron 4 mínimos sobre la superficie de energía potencial, que fueron posteriormente optimizados. Los ángulos de torsión y las energías de cada una de las estructuras optimizadas se presentan en la **Tabla 3.22**.

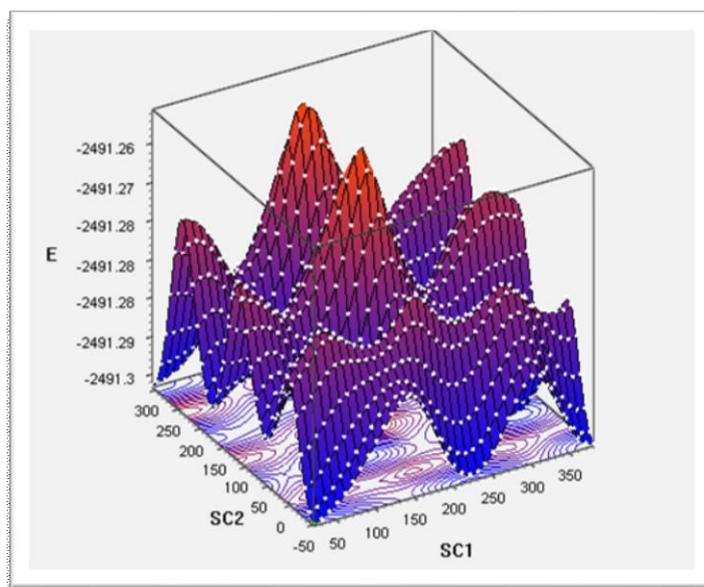


Figura 3.16 Superficie de energía potencial del CTP calculada mediante el método B3LYP/6-311++G** por variación de los ángulos de torsión τ_1 O=C-C-C (SC1) y τ_2 C-C-C-H (SC2).

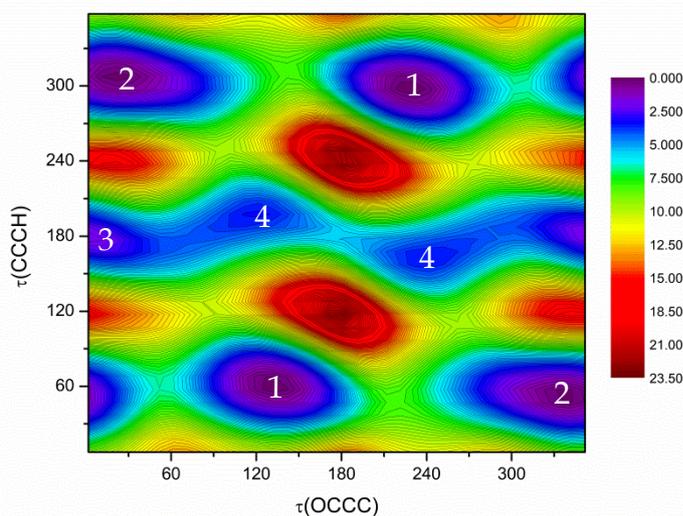


Figura 3.17 Mapa de contorno de la superficie de energía potencial del CTP calculada mediante el método B3LYP/6-311++G** por variación de los ángulos de torsión τ_1 O=C-C-C y τ_2 C-C-C-H.

Tabla 3.22 Ángulos de torsión, energías (Hartrees), energías relativas (Kcal/mol) y degeneración de las estructuras obtenidas a partir de la optimización de los conformeros del CTP, empleando el modelo B3LYP/6-311++G**.

Conformero	τ_1^a	τ_2^b	E (Hartree)	ΔE (Kcal/mol)	Degeneración
1	131,7	61,4	-2491,2965674	0,00	2
2	21,7	307,5	-2491,2964388	0,08	2
3	0,0	180,0	-2491,2937401	1,77	1
4	120,4	197,9	-2491,2911209	3,42	2

^a τ_1 (O=C-C-C); ^b τ_2 (C-C-C-H)

A partir de los valores presentados en la **Tabla 3.22** se espera que a temperatura ambiente la molécula de CTP presente un equilibrio conformacional entre la forma de menor energía, de acuerdo al método empleado, que denominaremos *gauche-gauche*-CTP y un segundo rotámero, que denominaremos *syn-gauche*-CTP. En la **Figura 3.18** se presentan las estructuras obtenidas para los dos conformémeros del CTP empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**.

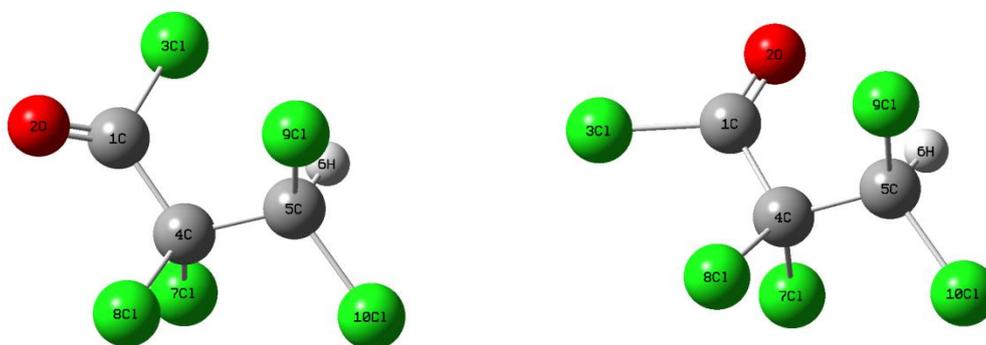


Figura 3.18 Estructuras optimizadas de los conformémeros *gauche-gauche*-CTP (izquierda) y *syn-gauche*-CTP (derecha) obtenidas mediante la aproximación B3LYP/6-311++G**.

En la **Figura 3.19** se muestran los espectros obtenidos para ambos conformémeros con la aproximación B3LYP/6-311++G**. Para una mejor comparación con los resultados experimentales cada uno de los espectros fue multiplicado por un factor que tiene en cuenta la población relativa esperada para ambos conformémeros a 25 °C. La determinación de poblaciones se explicará en la próxima Sección.

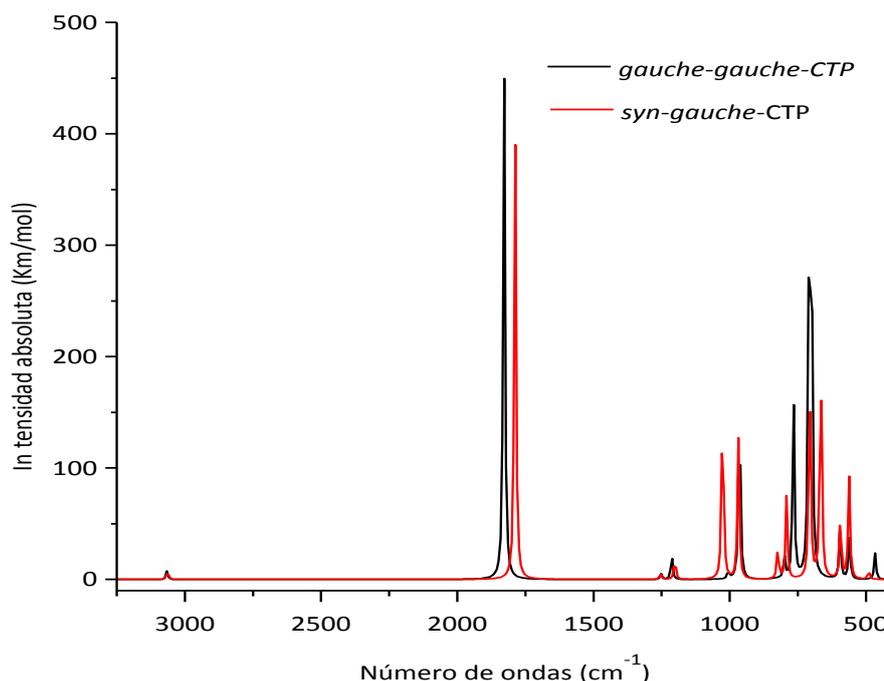


Figura 3.19 Espectros IR teóricos calculados para los conformeros *gauche-gauche-CTP* y *syn-gauche-CTP* con la aproximación B3LYP/6-311++G** (factor de escalado de números de ondas de 0,967).²⁴ La intensidad del espectro IR calculado para cada conformero ha sido multiplicado por un factor que tiene en cuenta la población relativa a 25 °C calculada en la Sección 3.3.2 (54,3% para el *gauche-gauche-CTP* y 45,7% para el *syn-gauche-CTP*).

3.3.6.2 Determinación de la población relativa de los conformeros de CTP

Para la determinación de la población relativa porcentual entre las dos conformaciones se utilizó la ecuación (2) descrita en el Capítulo 2 Sección 2.6.1.2. Para el cálculo se consideró que la degeneración de ambos conformeros es 2. Las poblaciones relativas porcentuales obtenidas a 298,15 K son 54,3% para el *gauche-gauche-CTP* y 45,7% para el *syn-gauche-CTP*. La conformación más estable es la *gauche-gauche-CTP* que posee una diferencia de energía de 0,08 kcal/mol respecto a la conformación *syn-gauche-CTP*, empleando la aproximación B3LYP/6-311++G**.

3.3.6.3 Momentos de inercia y parámetros moleculares de los conformeros del CTP

Como se enunció en la Sección 3.1, se empleó el método desarrollado por Seth-Paul⁶ para obtener las separaciones esperadas para las bandas vibrorrotacionales en los espectros IR en fase gaseosa para cada uno de los conformeros de la molécula de CTP. Con los momentos de inercia y los valores de las constantes rotacionales, que se obtienen de la salida del cálculo de *GaussView*, es posible calcular algunos parámetros moleculares que permiten clasificar a la molécula según su forma, predecir la forma que adquirirán las bandas vibrorrotacionales según su orientación relativa a los ejes de inercia e incluso es posible calcular la separación entre las ramas P-R. En la **Tabla 3.23** se muestran los valores obtenidos para los conformeros *gauche-gauche*-CTP y *syn-gauche*-CTP.

Tabla 3.23 Valores de los momentos de inercia (I_A y I_B y I_C), parámetros moleculares (κ , ρ y β) y constantes rotacionales (A, B y C) obtenidos de las estructuras optimizadas (B3LYP/6-311++G**) para los conformeros *gauche-gauche*-CTP y *syn-gauche*-CTP.

	<i>gauche-gauche</i> -CTP	<i>syn-gauche</i> -CTP
I_A (gr.cm ²)	9,656.10 ⁻³⁸	8,485.10 ⁻³⁸
I_B (gr.cm ²)	1,334.10 ⁻³⁷	1,400.10 ⁻³⁷
I_C (gr.cm ²)	1,474.10 ⁻³⁷	1,647.10 ⁻³⁷
A	0,029	0,033
B	0,021	0,020
C	0,019	0,017
κ^a	-0,600	-0,625
ρ^a	0,476	0,800
β^a	0,011	0,009

^a κ , ρ , β : parámetros moleculares obtenidos del cálculo B3LYP/6-311++G** para los conformeros más estables.

Estos datos serán utilizados para obtener el $\Delta\nu$ (PR) teórico y compararlos con los valores de $\Delta\nu$ (PR) de ciertas bandas obtenidas de forma experimental en la Sección 3.5.1.

3.4 Estudio vibracional experimental del $\text{CHCl}_2\text{C(O)Cl}$ en fase gaseosa y aislado en matriz de argón

Como se mencionó anteriormente en este Capítulo, el estudio vibracional del CDA en fase gaseosa fue reportado por Durig *et al.*¹¹ Las absorciones observadas para el espectro infrarrojo del CDA en fase gaseosa (**Figura 3.1**) están de acuerdo con los valores reportados y fueron incluidas en las **Tabla 3.24**. Respecto al estudio del CDA aislado en condiciones de matriz no se ha reportado un estudio exhaustivo que permita la asignación clara de las absorciones correspondientes a cada una de las conformaciones. En el trabajo publicado por Wiltshire *et. al.*,⁴ únicamente se presentan los valores correspondientes a las absorciones más intensas para cada conformero. Sin embargo, si se comparan estos valores con los de fase gaseosa y con los provenientes de los cálculos computacionales, puede concluirse que algunas de las absorciones que en dicho trabajo se asignaron al conformero *gauche* corresponderían al rotámero *syn*. En un trabajo posterior publicado por Tanaka,⁵ donde se presentan resultados provenientes del estudio fotoquímico del CDA aislado en condiciones de matriz, únicamente se hace referencia a las bandas carbonílicas presentes en el espectro infrarrojo del CDA antes de la irradiación. En ese trabajo se reportan las absorciones presentes a 1784 y 1816 cm^{-1} para el estiramiento carbonílico correspondiente a los conformeros *syn* y *gauche*, respectivamente. No obstante, como ya se mencionó anteriormente, el CDA fue propuesto como producto intermediario de la reacción fotoquímica en condiciones de matriz del TCE y oxígeno molecular, por lo que resulta necesario una asignación clara y completa de todas las absorciones correspondientes a cada conformero. El análisis completo del espectro FTIR del CDA aislado en matriz de argón se realizó a través de la comparación con el espectro en fase gaseosa y con los resultados del estudio vibracional obtenidos

por métodos computacionales para ambos conformeros (ver *Figura 3.3* y Sección 3.3.1). Además, como se mostrará más adelante, el análisis de los espectros a diferentes tiempos de irradiación permitió no solo distinguir nuevas absorciones provenientes de los productos de fotólisis, sino además en algunos casos discriminar entre las absorciones que corresponden a los diferentes conformeros. Esto se debe a la conversión fotoquímica del conformero más estable en el menos estable con la irradiación.

Tabla 3.24 Números de ondas experimentales y calculados (B3LYP/6-311++G (d,p)) (en cm⁻¹) observados en el espectro IR de matriz de argón y fase gaseosa del CDA.

Matriz de Ar	Fase gaseosa	Números de ondas reportados	B3LYP/6-311++G** ^a	Asignación tentativa
3035			3074,3	v C-H (CDA) ₂ -gauche
3023,6	$\left\{ \begin{array}{l} 3014 \\ 3010 \\ 3006 \end{array} \right.$	3010 ^b	3064,4	v C-H (CDA) ₂ -syn
			3062,8	v C-H gauche
3010,2			3057,3	v C-H syn
$\left\{ \begin{array}{l} 1818,1 \\ 1815,8 \end{array} \right.$	$A/C \left\{ \begin{array}{l} 1826 \\ 1822 \\ 1717 \end{array} \right.$	$A/C \left\{ \begin{array}{l} 1826^b / 1816^c \\ 1822 \end{array} \right.$	1832,1	v C=O gauche
1814,0			1814,9	v C=O (CDA) ₂ -gauche
$\left\{ \begin{array}{l} 1784,4 \\ 1783,8 \\ 1783,5 \\ 1782,4 \end{array} \right.$	$A \left\{ \begin{array}{l} 1795 \\ 1789 \\ 1781 \end{array} \right.$	$A/C \left\{ \begin{array}{l} 1795 \\ 1788^b / 1784^c \\ 1781 \end{array} \right.$	1791,1	v C=O syn
$\left\{ \begin{array}{l} 1773,6 \\ 1772,0 \end{array} \right.$			1772,8	v C=O (CDA) ₂ -syn

Cloruro de dicloroacetilo

{1265,6 1259,6	A {1264 1259 1255	A {1265 1260 1256	1241,4	$\delta_{en-el-plano}$ HCC <i>gauche</i>
1229,8	1234	C 1234 ^b	1225,6	$\delta_{en-el-plano}$ HCC <i>syn</i>
1226			1245,0	δ HCC (CDA) ₂ - <i>gauche</i>
1223,8	1228	C {1228 1224	1216,7	$\delta_{fuera-del-plano}$ HCC <i>syn</i>
1220,7	1213	B 1217 ^b	1201,3	$\delta_{fuera-del-plano}$ HCC <i>gauche</i>
{1086,2 1082,6 1071,9	B {1080 1076	Q, C (?) 1077 ^b	1026,4	ν C–C <i>syn</i>
1078			1032,8	ν C–C (CDA) ₂ - <i>syn</i>
995			945,1	ν C–C (CDA) ₂ - <i>gauche</i>
			941,6	ν C–C (CDA) ₂ - <i>gauche</i>
{992,7 989,7	{996 992 987	A {998 ^b 990	938,2	ν C–C <i>gauche</i>
797,6	{816 808 808	802 ^b	756,0	ν_{as} CCl ₂ <i>gauche</i>
			755,3	ν_s CCl ₂ <i>syn</i>
796,5			754,9	ν_{as} CCl ³⁷ Cl <i>gauche</i>

Cloruro de dicloroacetilo

			754,6	$v_{as} C^{37}Cl_2$ <i>gauche</i>
795,1			754,4	$v_s CCl^{37}Cl$ <i>syn</i>
			753,0	$v_s C^{37}Cl_2$ <i>syn</i>
786,5		810 ^b	750,2	$v_{as} CCl_2$ <i>syn</i>
785,1			749,2	$v_{as} CCl^{37}Cl$ <i>syn</i>
783,8			748,5	$v_{as} C^{37}Cl_2$ <i>syn</i>
{741,1 739,3		759 ^b	728,7	($v C-Cl$; $v_s CCl_2$) <i>gauche</i>
{740,2 738,3	758		727,6	($v C-Cl$; $v_s C^{37}ClCl$) <i>gauche</i>
735			703,0	($v C-Cl$; $v_s CCl_2$) (CDA) ₂ - <i>gauche</i>
733,6		740 ^b	697,8	($v C-Cl$; $v_s CCl_2$) <i>gauche</i>
			697,0	($v C-^{37}Cl$; $v_s CCl_2$) <i>gauche</i>
732,1	{743 740		695,7	($v C-^{37}Cl$; $v_s C^{37}ClCl$) <i>gauche</i>
730,9			695,1	($v C-^{37}Cl$; $v_s C^{37}Cl_2$) <i>gauche</i>

Cloruro de dicloroacetilo

635			605,0	$\delta_{fuera-del-plano}$ ClCO (CDA) ₂ - <i>syn</i>
631,2	640	Q, C 639 ^b	600,0	$\delta_{fuera-del-plano}$ ClCO <i>syn</i>
619,0			577,2	$\delta_{fuera-del-plano}$ ClCO <i>gauche</i>
585,4			556,1	$\nu_{fuera-de-fase}$ C-Cl (CDA) ₂ - <i>syn</i>
583,5	$\begin{cases} 591 \\ 587 \end{cases}$	Q, C 587 ^b	553,9	ν C-Cl <i>syn</i>
580,5			551,4	ν C- ³⁷ Cl <i>syn</i>
$\begin{cases} 500,9 \\ 500,2 \end{cases}$	$\begin{cases} 508 \\ 503 \\ 497 \end{cases}$	$\begin{cases} 508 \\ 503 \\ 497 \end{cases}$	482,7	δ ClCO <i>syn</i>
$\begin{cases} 498,5 \\ 497,8 \end{cases}$			479,7	δ ³⁷ ClCO <i>syn</i>
461,2			$\begin{cases} 459 \\ 455 \end{cases}$	$\begin{cases} 463 \\ 460^b \\ 454 \end{cases}$
458			430,7	δ ³⁷ ClCO <i>gauche</i>

^a escalados por el factor 0,967²⁴

^b datos de fase gaseosa de la referencia 11.

^c datos de matriz de argón de la referencia 5.

Se realizaron tres experiencias de matrices del CDA en argón, en la proporción CDA:Ar 1:1000, empleando la técnica de deposición por pulsos. En cada una de ellas se varió el número de depósitos (5, 8 y 12 depósitos totales) y además se optimizaron los tiempos y el intervalo elegido para la irradiación. En la **Figura 3.20** se muestra el espectro FTIR del CDA:Ar 1:1000 obtenido para una de las experiencias llevadas a cabo luego del primer depósito (espectro inferior). Como puede observarse en la Figura, el valor de absorbancia de la banda más intensa del espectro es de aproximadamente 0,15. A partir de este valor, y considerando que es conveniente maximizar el valor de absorbancia sin llegar a la saturación del espectro IR, y no realizar un número excesivo de depósitos (ya que aumenta el espesor de la matriz y se produce por lo tanto un gradiente de temperatura desde la capa en contacto con la ventana hacia la capa externa), se realizó un número total de cinco depósitos. El espectro obtenido se muestra también en la **Figura 3.20** (espectro superior).

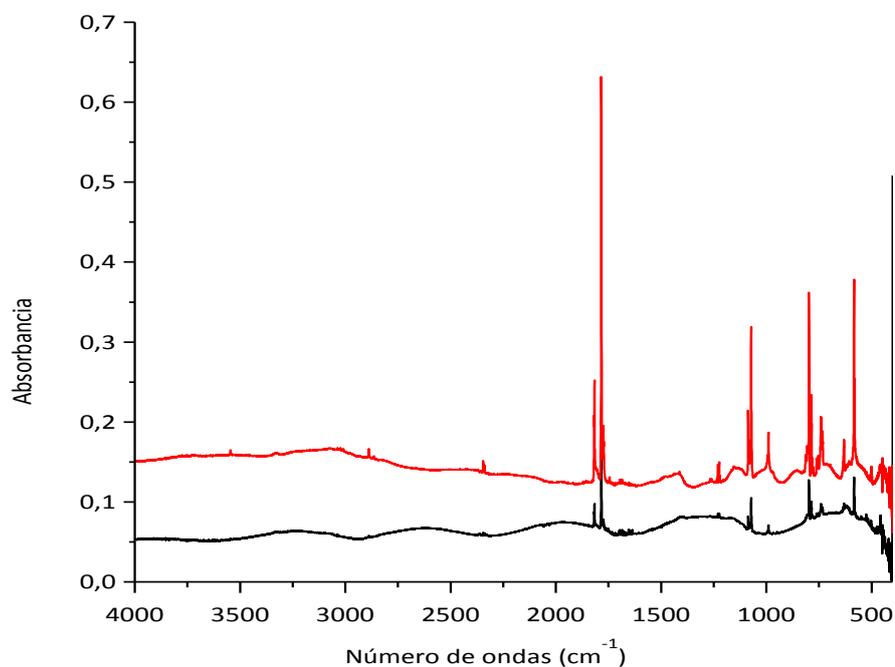


Figura 3.20 Espectros FTIR en la región 4000-400 cm^{-1} de la matriz formada por CDA:Ar en proporción 1:1000 luego de 1 (inferior, trazo negro) y 5 (superior,

trazo rojo) depósitos. Los espectros fueron colectados empleando una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ y 64 acumulaciones.

Como se mencionó en el Capítulo 2 Sección 2.4, el espesor de la película depositado sobre la ventana de CsI puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{n}{2} \frac{1}{(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}$$

Siendo:

d : espesor de la película

n : número de ondas (número de máximos en la región seleccionada menos uno)

$(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)$: diferencia entre los números de ondas de los máximos seleccionados.

El espesor de la película depositada para cada una de las experiencias realizadas fue del orden $50 \mu\text{m}$. A continuación, se describe el cálculo realizado para una de las experiencias antes mencionadas. Se calcularon los espesores de las matrices formadas luego de uno y cinco depósitos para la primera de las experiencias realizadas. Para mayor claridad la **Figura 3.21** muestra los mismos espectros de la **Figura 3.20**, en una escala de absorbancia que permite visualizar la forma de la línea de base, que es lo que se utiliza para la medida experimental del espesor de la película.

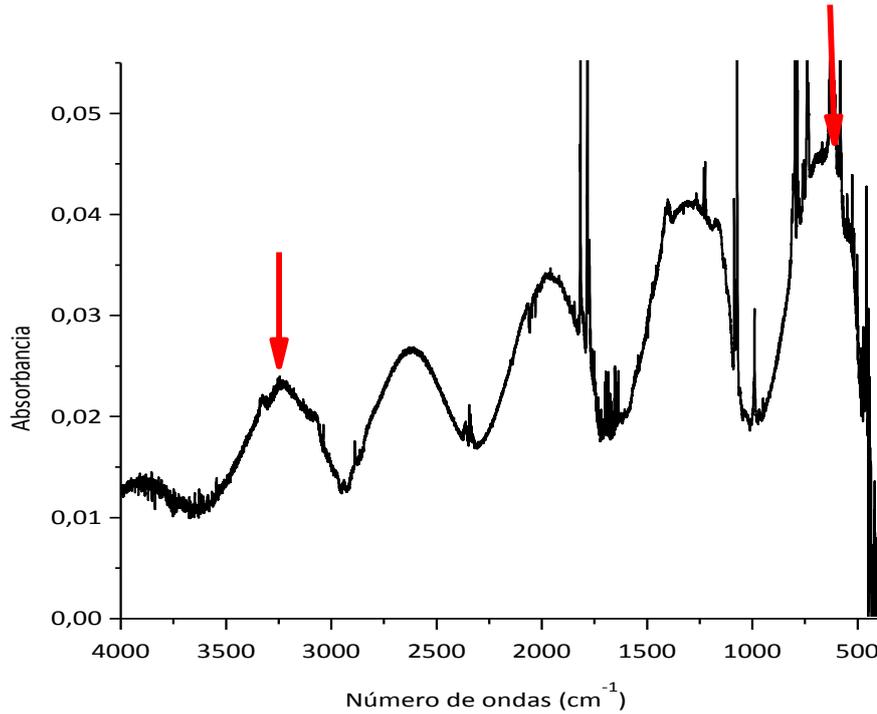


Figura 3.21 Línea de base del espectro FTIR en la región 4000-400 cm^{-1} de la matriz formada por CDA:Ar en proporción 1:1000 luego de un depósito, tomado con una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones. Se indican los valores de números de ondas empleados para el cálculo del espesor de la matriz formada.

A partir del espectro de la **Figura 3.21**, puede calcularse el espesor de la película luego de un depósito, empleando los valores de números de ondas señalados en la figura:

$$d (1 \text{ depósito}) = \frac{4}{2} \left(\frac{1}{3230 - 670} \right) = 8 \cdot 10^{-4} \text{cm} = 8 \mu\text{m}$$

De igual forma se calculó el espesor de la matriz luego de realizados los 5 depósitos:

$$d (5 \text{ depósitos}) = \frac{6}{2} \left(\frac{1}{1270 - 450} \right) = 37 \cdot 10^{-4} \text{cm} = 37 \mu\text{m}$$

A partir de estos resultados, puede apreciarse que luego de los 5 depósitos el espesor, 37 μm , es prácticamente 5 veces el correspondiente a 1 depósito ($5 \times 8 \mu\text{m} = 40 \mu\text{m}$). El hecho de que el valor sea ligeramente menor al esperado está relacionado con que en cada depósito la cantidad de muestra (CDA y Ar) en el balón es menor, y por lo tanto en cada pulso se deposita una cantidad menor a la depositada en el pulso anterior. Estas cantidades pueden calcularse conociendo los volúmenes del balón, del pulso, y las presiones de la muestra. A continuación se presentará este cálculo para la primera experiencia. Considerando que la muestra obedece la ley del gas ideal, el número de moles de CDA presentes en el balón puede calcularse como:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

En el caso de la primera experiencia la presión de CDA en el balón fue de 0,6 Torr, el volumen del balón de 1 L, y la temperatura de 22 °C. Por lo tanto

$$n = \frac{\left(\frac{0,6}{760}\right) atm \cdot 1 L}{0,082 \frac{Latm}{Kmol} \cdot 295 K} = 3,3 \cdot 10^{-5} moles$$

La cantidad depositada en el primer pulso puede calcularse conociendo la relación de volúmenes del balón y del pulso. Como se dijo anteriormente, se empleó un balón de 1 L, mientras que el volumen del pulso fue de 40 mL. La presión del CDA durante la expansión puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

en la que P_1 representa la presión de CDA antes de la expansión, en este caso 0,6 Torr, V_1 el volumen antes de la expansión (1000 mL), V_2 el volumen luego

de la expansión (1040 mL) y P_2 la presión de CDA luego de la expansión. Entonces:

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} = 0,6 \text{ Torr} \frac{1000 \text{ mL}}{1040 \text{ mL}} = 0,58 \text{ Torr}$$

La cantidad de CDA depositada durante el primer pulso será:

$$n = \frac{\left(\frac{0,58}{760}\right) \text{ atm } 0,04 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{Latm}}{\text{Kmol}} 295 \text{ K}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

Empleando el mismo razonamiento pueden calcularse los moles de CDA depositados en los siguientes cuatro pulsos. Los valores obtenidos son $1,20 \cdot 10^{-6}$, $1,16 \cdot 10^{-6}$, $1,12 \cdot 10^{-6}$ y $1,09 \cdot 10^{-6}$ moles, respectivamente, lo que suma un total de $5,83 \cdot 10^{-6}$ moles en los cinco pulsos. Como puede apreciarse claramente, en cada pulso se realiza un depósito algo menor que en el anterior. La relación entre la cantidad depositada en los 5 pulsos con respecto a la depositada en el primer pulso, $(5,83 \cdot 10^{-6} / 1,26 \cdot 10^{-6}) = 4,63$, arroja el mismo valor que el cociente de los espesores de la matriz formada, $37/8 = 4,63$.

En las **Figuras 3.22** y **3.23** se muestran los espectros FTIR obtenidos para la primera de estas experiencias. La región carbonílica del espectro es una de las más relevantes para la identificación de los confórmeros y dímeros. Las bandas más intensas, presentes a $1783,5$ y $1815,8 \text{ cm}^{-1}$, fueron asignadas al estiramiento C=O del confórmero *syn* y *gauche*, respectivamente, en concordancia con lo reportado por Wiltshire *et al.*⁴ y Tanaka.⁵ Una vez finalizados los depósitos y colectado el espectro FTIR se procedió a irradiar la muestra y colectar entre cada tiempo de irradiación un espectro FTIR. Los tiempos de irradiación elegidos fueron: 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12, 20, 30, 45 y 75 minutos para la experiencia I en donde se realizaron 5 depósitos; 30 segundos, 2, 5, 15, 40 y 80 minutos para la experiencia II en la que se realizaron 8 depósitos. En ambas experiencias se irradió empleando luz de amplio espectro (800-200 nm). Para la

Cloruro de dicloroacetilo

experiencia III, donde se realizaron 12 depósitos, la matriz se irradió primero en el rango 450-350 nm durante: 15 y 30 segundos, 1, 2, y 4 minutos. Luego se procedió a irradiar en el rango 320-280 nm durante 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12 y 20 minutos. Al finalizar esta última experiencia se decidió irradiar la matriz con luz de amplio espectro (800-200 nm) empleando los siguientes tiempos de irradiación: 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12 y 20 minutos de irradiación. Se irradió con luz en el rango de 450-350 nm al inicio porque es de menor energía y permite, en el caso que no se registren cambios, poder continuar la irradiación con luz de mayor energía en el rango 320-280 nm. Finalmente, si el espectro FTIR mantuviera su aspecto original, podría emplearse subsecuentemente luz de amplio espectro (800-200 nm).

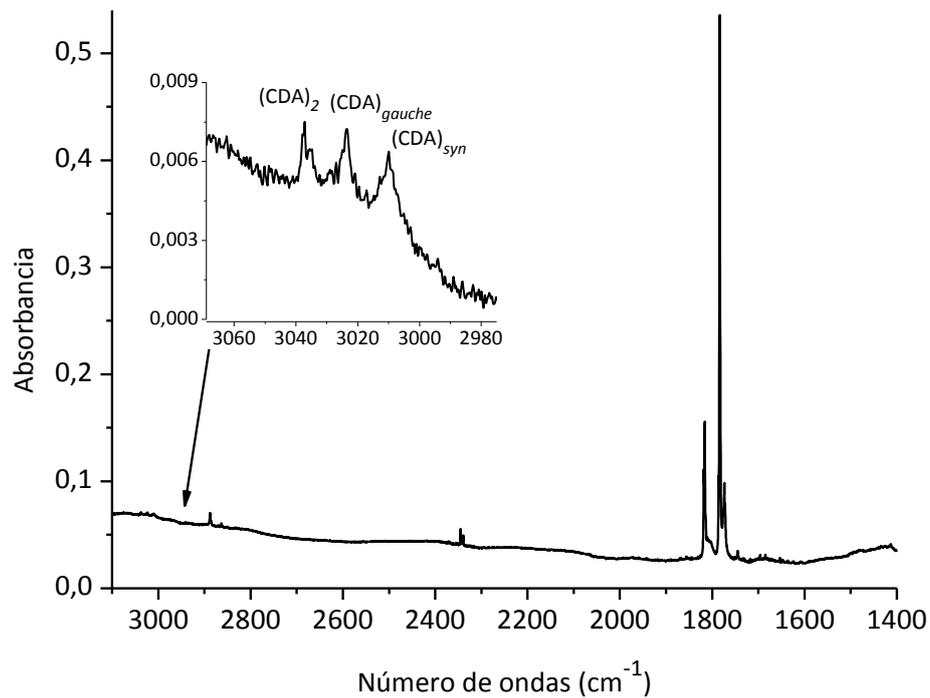


Figura 3.22 Espectro FTIR en la región 3100-1400 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA:Ar en proporción 1:1000. El espectro fue colectado luego de realizarse 5 depósitos empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones.

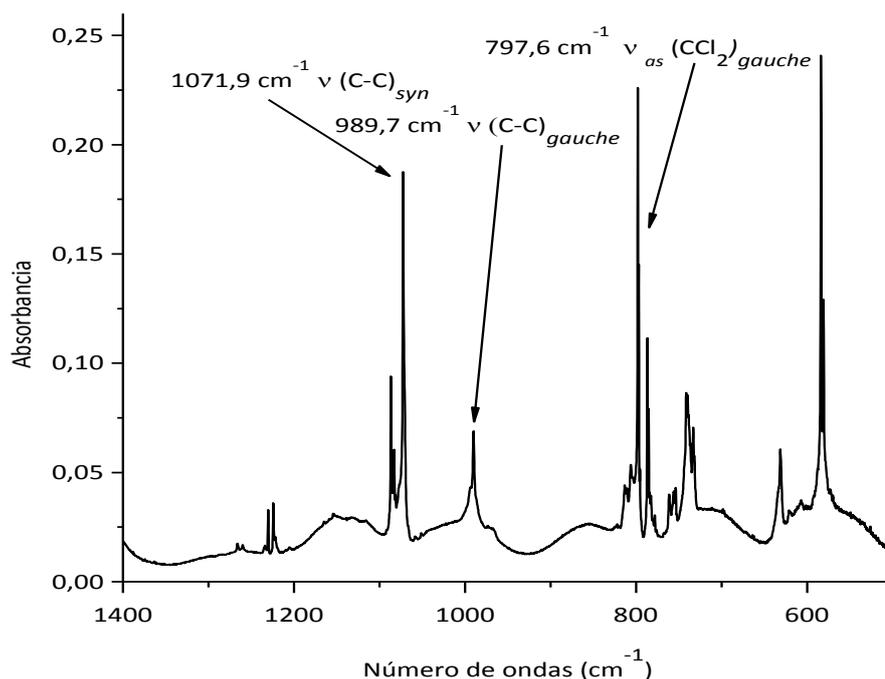


Figura 3.23 Espectro FTIR en la región 1400-500 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA:Ar en proporción 1:1000. El espectro fue colectado luego de realizarse 5 depósitos empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones.

En la **Figura 3.24** puede observarse con más detalle la zona carbonílica. En dicha Figura se muestran también los espectros tomados a diferentes tiempos de irradiación. Esto permitió visualizar con mayor claridad el aumento de la banda carbonílica del conformero *gauche* respecto a la del conformero *syn* a medida que aumentaba el tiempo de irradiación. En la **Figura 3.25** se muestran los gráficos de intensidad absoluta (medida como el área bajo la curva de cada una de las bandas) en función del tiempo para las bandas carbonílicas de los conformeros *syn* y *gauche*. En esta Figura es posible observar que para los primeros tiempos de irradiación la velocidad del fenómeno de conversión del conformero *syn* al *gauche* supera a la velocidad de fotólisis del conformero *gauche*. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición la banda carbonílica correspondiente al conformero *gauche* disminuye, lo que indica que el proceso

de fotólisis se hace más rápido. Además, si se gráfica la intensidad relativa de la banda carbonílica del conformero menos estable (*gauche*) respecto la del más estable (*syn*) (**Figura 3.26**) puede observarse que si bien ambos conformeros fotolizan la proporción de *gauche*/*syn* aumenta durante la experiencia como consecuencia de la conversión. Este proceso, denominado randomización, fue encontrado en otros estudios realizados por el grupo de investigación en el que desarrolló esta Tesis, por ejemplo ClC(O)SBr ³⁴ FC(O)SCH_3 ³⁵ ClC(O)SCl y FC(O)SCH_3 ,³⁶ entre otros.

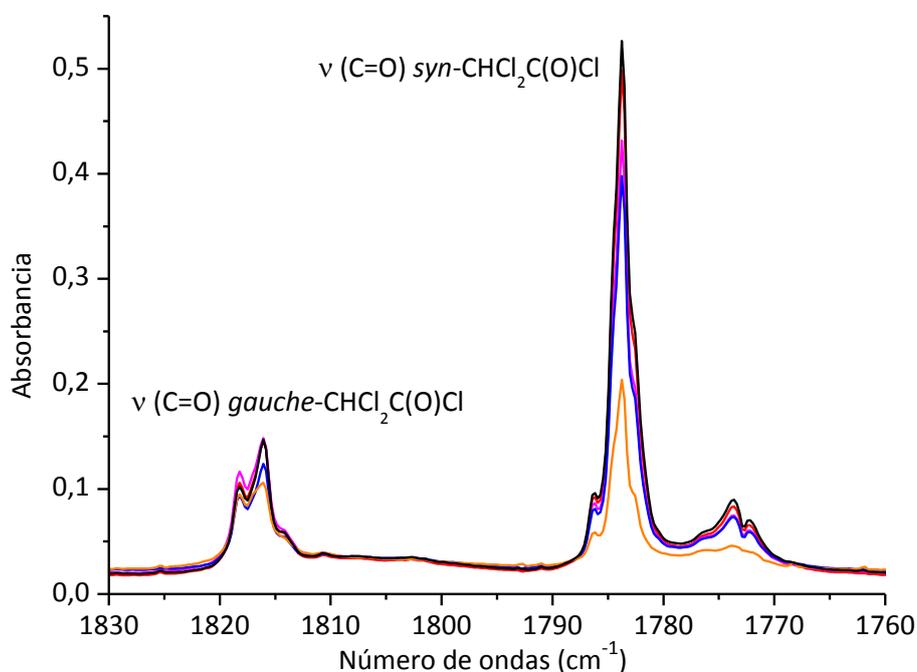


Figura 3.24 Espectros FTIR en la región 1830-1760 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA y Ar en proporción 1:1000 antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación. Referencias: (—) 0 min; (—) 30 seg; (—) 2 min; (—) 4 min y (—) 12 min.

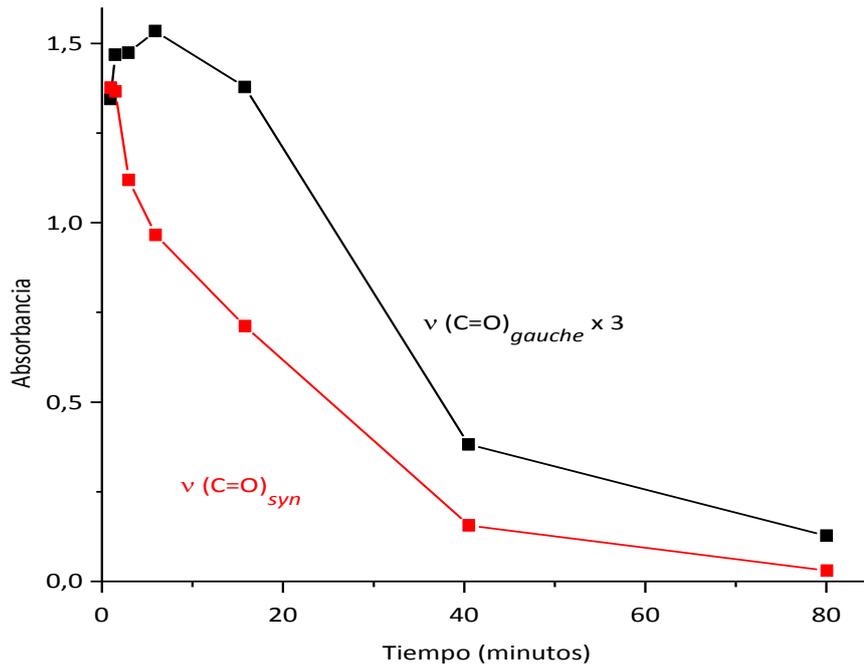


Figura 3.25 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las absorciones correspondientes al estiramiento C=O de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA aislado en matriz de Ar.

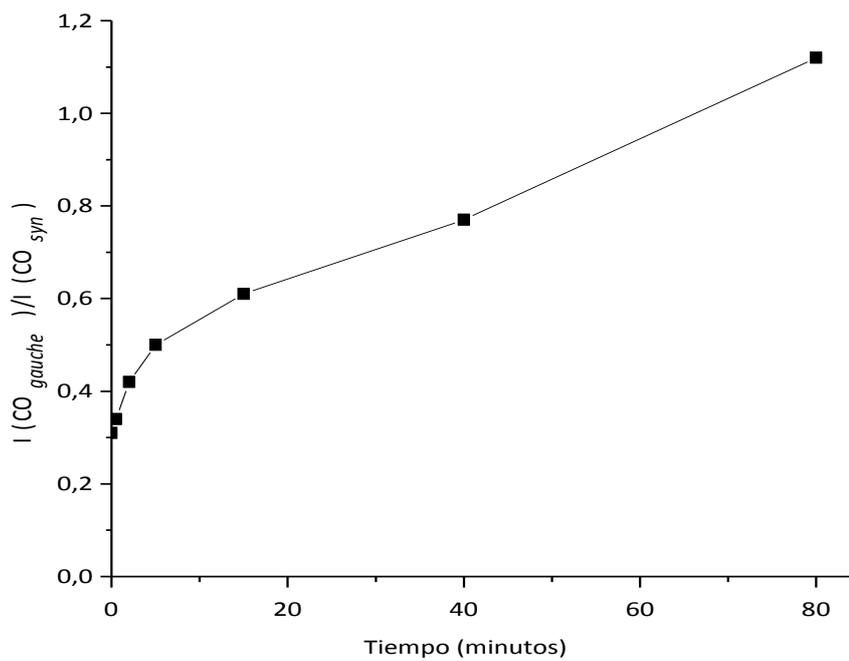


Figura 3.26 Curva de intensidad relativa en función del tiempo de irradiación de la absorción correspondiente al estiramiento C=O del conformero *gauche* con respecto a la correspondiente al conformero *syn* del CDA aislado en matriz de Ar.

Un grupo de bandas, situadas alrededor de 1773 cm^{-1} , en la zona carbonílica, que aparecen corridas a la zona roja del espectro con respecto al conformero *syn*, se asignaron tentativamente al $\nu\text{C}=\text{O}$ del $(\text{CDA})_2\text{-syn}$. Teniendo en cuenta la estructura de este dímero, perteneciente al grupo puntual de simetría C_i , solo uno de los modos correspondientes a $\nu\text{C}=\text{O}$ es activo en IR. El dímero $(\text{CDA})_2\text{-gauche}$ presenta dos modos vibracionales en esta región. Uno de estos modos se predice muy cerca del monómero y el otro presenta un corrimiento hacia el rojo con respecto al monómero, lo cual concuerda con el cálculo teórico (ver **Figura 3.7.B**). Se asignó tentativamente a la banda situada en $1814,0\text{ cm}^{-1}$ al dímero $(\text{CDA})_2\text{-gauche}$. Además la banda observada en 1226 cm^{-1} , de baja intensidad, se asignó a $(\text{CDA})_2\text{-gauche}$ cuyo comportamiento concuerda con la concentración de CDA en la matriz y con los cálculos teóricos. En la **Figura 3.27** puede observarse el aumento de las bandas asignadas al dímero, cuando aumenta la proporción de CDA en la matriz, lo que corrobora su asignación a especies diméricas.

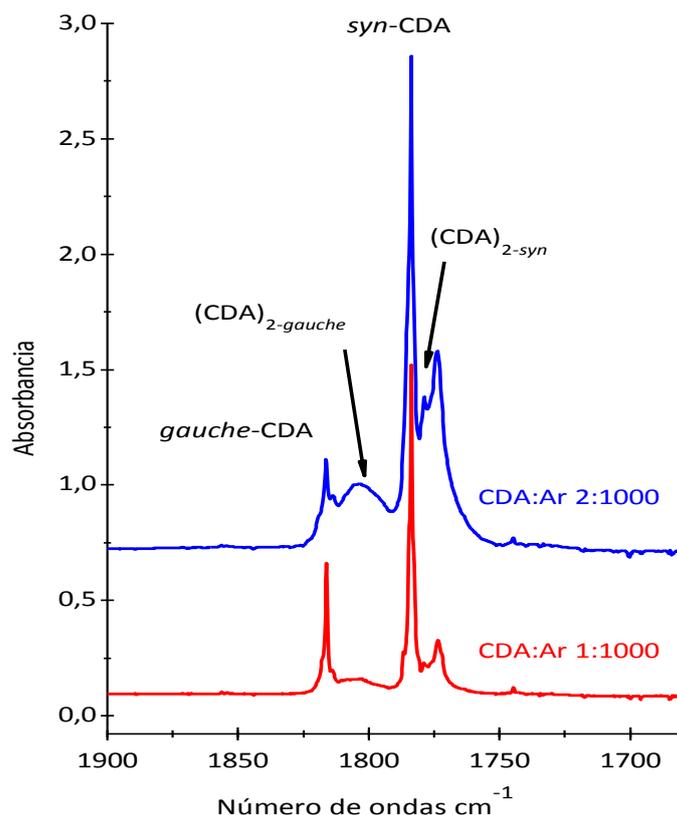


Figura 3.27 Espectros IR, en la región entre 1900 y 1680 cm^{-1} , de las matrices de argón conteniendo CDA en proporción 1:1000 (línea roja) y 2:1000 (línea azul). Estos espectros fueron tomados luego de 26 y 20 depósitos para 1:1000 y 2:1000 respectivamente, con 0,5 de resolución y 64 barridos.

Tres bandas fueron observadas en la región espectral correspondiente a la zona del estiramiento simétrico ν C–H (**Figura 3.22**). Un rasgo característico que se encontró en la absorción situada a 3035 cm^{-1} es que aumenta con la proporción de CDA en la matriz con lo cual se asignó a especies diméricas. Las señales a 3023,6 y 3010,2 cm^{-1} fueron asignadas a los conformeros *gauche* y *syn*, respectivamente, en acuerdo con la predicción realizada por los cálculos teóricos (ver **Figura 3.7.A**).

Las absorciones presentes a 1071,9 y 989,7 cm^{-1} fueron asignadas al estiramiento C–C de los conformeros *syn* y *gauche*, respectivamente. La diferencia para este estiramiento en ambos conformeros es de $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$, en concordancia con lo observado en fase gaseosa (88 cm^{-1}) y con lo predicho por

los cálculos teóricos con la aproximación B3LYP/6-311++G** ($88,2\text{ cm}^{-1}$). Estas bandas están acompañadas, además, de bandas satélites que fueron asignadas a ambos dímeros, como se presenta en la **Tabla 3.24**.

En la **Figura 3.28** se muestra la región del espectro FTIR entre 803 a 778 cm^{-1} , tomado con la máxima resolución disponible ($0,125\text{ cm}^{-1}$). En la misma se observan dos conjuntos de absorciones con un patrón de intensidad 9:6:1 correspondiente a los isotopómeros de un grupo conteniendo dos átomos de cloro. Estas bandas fueron asignadas a los estiramientos antisimétricos del grupo CCl_2 de los conformeros *gauche* (a mayores números de ondas) y *syn* (a menores números de ondas). Las absorciones asignadas a cada una de las conformaciones del CDA y a los dímeros de CDA en condiciones de matriz se presentan en la **Tabla 3.24** junto con los valores observados y reportados en fase gaseosa y los números de ondas obtenidos a partir de cálculos computacionales.

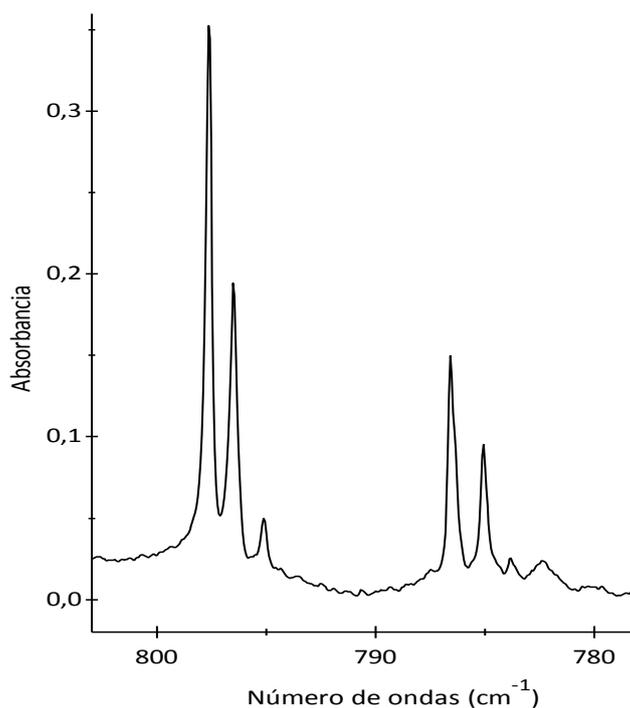


Figura 3.28 Espectro FTIR de la matriz de argón conteniendo CDA en la proporción 1:1000 entre 803 y 778 cm^{-1} . El espectro fue tomado luego de 8 depósitos con una resolución de $0,125$ y 256 barridos.

A través de la determinación del área de las absorciones correspondiente al estiramiento carbonílico (1783,5 y 1815,8 cm^{-1}), al estiramiento C–C (1071,9 y 989,7 cm^{-1}) y a la deformación CICO (500,9 y 461,2 cm^{-1}) para ambos confórmeros fue posible determinar la población relativa de cada uno de ellos. Considerando que la absorptividad es aproximadamente la misma para ambos confórmeros (esta suposición coincide con la predicción de los cálculos teóricos para la intensidad de estos modos para cada confórmero) fue posible estimar una población de aproximadamente entre 20-25% para el confórmero *gauche* y 80-75% para el confórmero *syn*, dependiendo de las bandas elegidas. Estos valores están de acuerdo con los valores reportados por Durig *et al.*¹¹ para la fase gaseosa obtenidos a temperatura ambiente a partir de los espectros IR (73% y 27%, para el *syn* y *gauche*, respectivamente) y con los reportados por Shen *et al.*⁷ determinados por difracción de electrones a 20 °C (72% y 28%, para el *syn* y *gauche*, respectivamente). A partir de los valores de la **Tabla 3.5**, puede concluirse que las predicciones teóricas sobreestiman la población de la forma *gauche*. Es importante mencionar que las poblaciones observadas en condiciones de matriz coinciden con las de fase gaseosa a temperatura ambiente (~ 20 °C) por lo que es posible afirmar que no hubo cambios conformacionales durante la realización de los depósitos.

3.5 Fotólisis del CDA en fase gaseosa

3.5.1 Fotólisis del CDA en fase gaseosa empleando radiación de amplio espectro

Con el objetivo de determinar el rango de longitudes de onda en el cual absorbe el CDA se tomó su espectro UV-Vis empleando el equipo Shimadzu modelo UV-2600 que fue descrito en el Capítulo 2 Sección 2.6. Se utilizó para tomar el espectro una celda de gases con ventanas de cuarzo de 10 cm de largo. Se colectó un espectro con la celda en vacío para obtener el espectro del blanco. Luego, se cargó la celda con la presión de vapor (30,5 mbar) del CDA a temperatura ambiente y se realizó un barrido de longitudes de onda desde 190 hasta 900 nm. En la **Figura 3.29** se observa el espectro obtenido en el rango de

longitudes de onda desde 190 hasta 900 nm. En el mismo puede apreciarse que el CDA absorbe luz UV-Vis a 259 nm (absorbancia = 0,18). Por lo tanto es esperable que el cloruro de dicloroacetilo fotolice en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm que es emitido por la lámpara UV-Vis empleada en este trabajo.

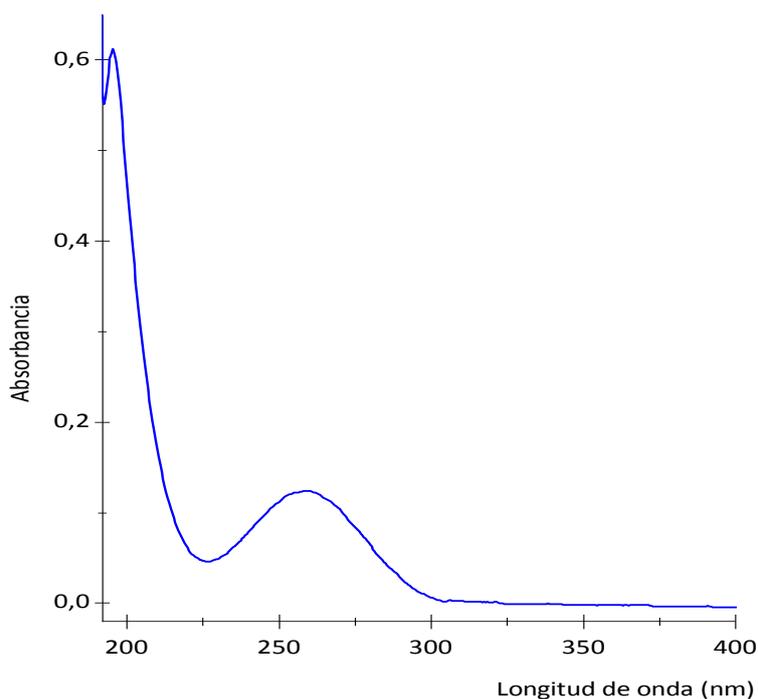


Figura 3.29 Espectro UV-Vis de CDA en la región de 190 a 900 nm, tomado con la presión de vapor a temperatura ambiente (30,5 mbar, 22 °C).

Los espectros electrónicos de los dos conformeros del CDA fueron simulados con la aproximación TD-DFT B3LYP-6-311++G**. Los resultados presentan un muy buen acuerdo con el espectro UV-visible experimental. En la **Figura 3.30** se representa el espectro UV simulado para cada conformero del CDA, junto con el espectro obtenido a partir de la suma pesada de los espectros de cada rotámero, considerando la proporción calculada de cada uno de ellos. El método empleado predice las transiciones HOMO-LUMO a 263,9 nm para la forma *syn* y a 260,2 nm para el conformero *gauche*. Estas transiciones se asignaron a la transición π C=O \rightarrow π^* C=O. El segundo y tercer pico aparecen

cerca de 220 nm, y se asignan a transiciones $np\text{ Cl} \rightarrow \pi^* \text{ C=O}$. Los datos de los espectros UV calculados para cada conformero se presentan en la **Tabla 3.25**, en la que también se incluyen los datos del espectro experimental. La **Figura 3.31** muestra una representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas mencionadas, de acuerdo a la aproximación NBO.

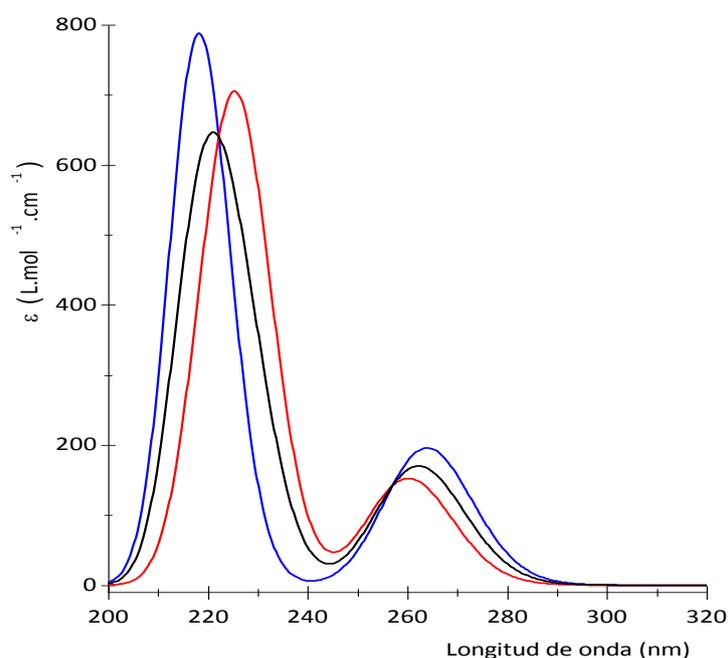


Figura 3.30 Espectro UV simulado con la aproximación TD-DFT (B3LYP-6-311++**): *syn*-CDA (trazo azul), *gauche*-CDA (trazo rojo) y suma pesada del espectro $0,49\text{ }syn + 0,51\text{ }gauche$ (trazo negro).

Tabla 3.25 Datos de los espectros UV calculados con la aproximación TD-B3LYP/6-311++G** para los conformeros *syn* y *gauche* del CDA y del espectro UV experimental del CDA.

Experimental		<i>syn</i> TD-DFT (B3LYP-6-311++G**)				<i>gauche</i> TD-DFT (B3LYP-6-311++G**)			
λ (nm)	A^a (UA)	λ (nm)	F	transición		λ (nm)	f	transición	
258,5	0,54	263,9	0,0027	HOMO→LUMO	$\pi_{C=O} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	260,2	0,0021	HOMO→LUMO	$\pi_{C=O} \rightarrow \pi^*_{C=O}$
195,5	2,68	218,3	0,0099	(HOMO-1)→LUMO	$np_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	226,7	0,0078	(HOMO-1)→LUMO	$np_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{C=O}$
		216,7	0,0010	(HOMO-4)→LUMO (HOMO-3)→LUMO	$np_{Cl2} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ $np_{Cl3} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	220,3	0,0029	(HOMO-2)→LUMO	$np_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{C=O}$

^a Absorbancia en el máximo del espectro del vapor (P = 30,5 mbar).

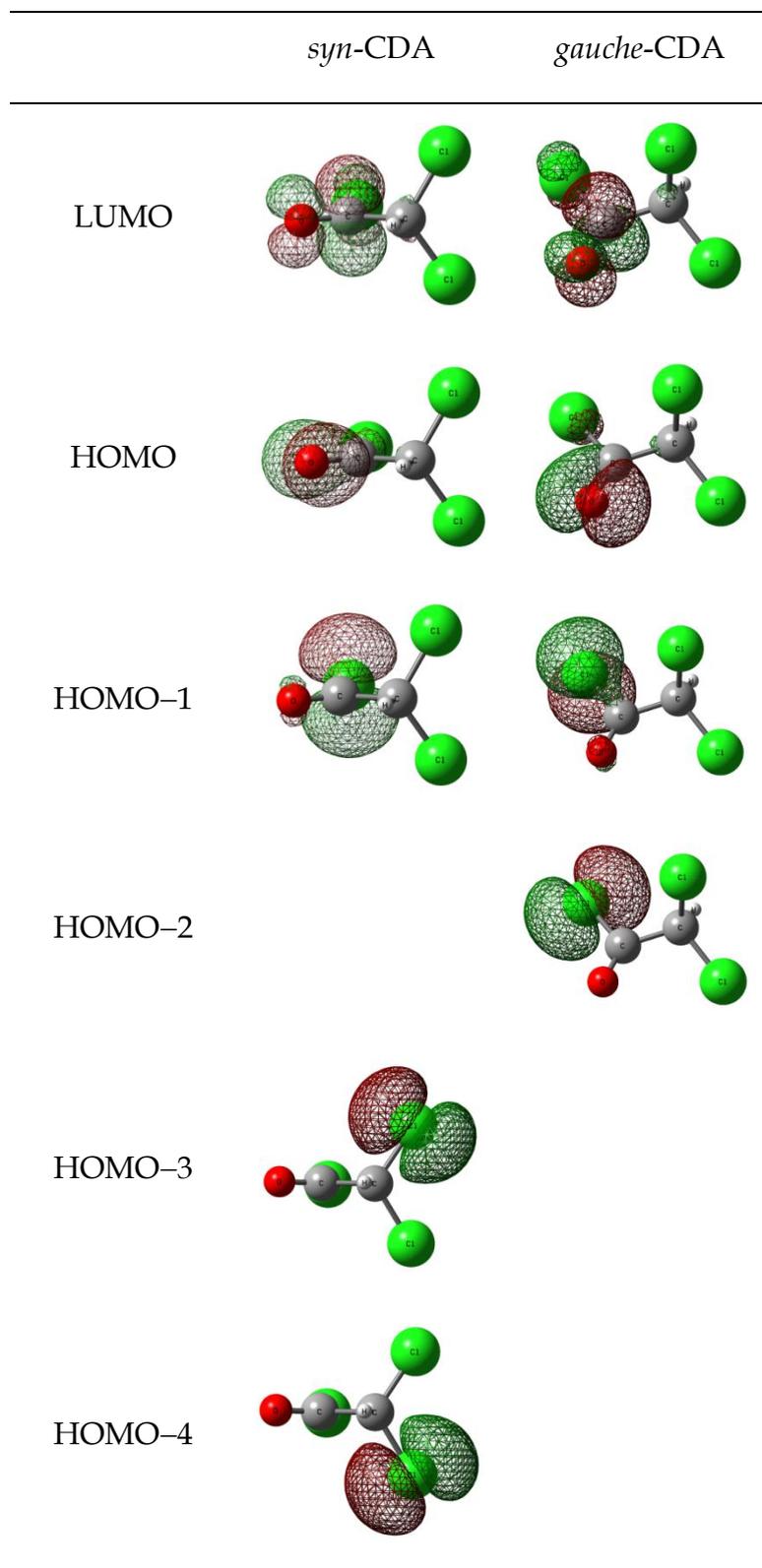


Figura 3.31 Representación esquemática de los orbitales moleculares involucrados en las tres transiciones electrónicas de menor energía de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA calculados con la aproximación NBO TD-B3LYP-6-311++G**.

La fotólisis del CDA en fase gaseosa se estudió empleando una celda en forma de cruz, como se mencionó anteriormente. La celda se cargó con aproximadamente 20 mbar de CDA utilizando la línea de vacío, luego se colocó en un porta celda dentro del equipo FTIR que garantiza la reproducibilidad de las medidas, y se colectaron espectros iniciales empleando diferentes parámetros de medida. Posteriormente se comenzó la irradiación empleando radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y simultáneamente se colectaron ochenta y tres espectros empleando una resolución de 1 cm^{-1} y 4 barridos, pudiendo seguir de esta manera los cambios producidos durante la irradiación. En la **Figura 3.32** se muestran espectros FTIR tomados antes y durante la irradiación. Antes de irradiar se tomaron dos espectros de la muestra gaseosa de CDA, con una diferencia de 128 minutos entre ellos, para garantizar la estabilidad térmica de la muestra, al menos en un lapso de tiempo similar al empleado en el experimento. En el espectro inicial puede apreciarse la presencia de HCl (banda centrada en $2885,9 \text{ cm}^{-1}$) que, como se mencionó, es el producto de la hidrólisis del CDA. Si bien el CDA fue purificado en la línea de vacío, se observó que siempre que el vapor entra en contacto con superficies de la celda se genera HCl. Es por este motivo que se descartó, en todos los casos, la primera carga de CDA en la celda en cruz, lo que permite minimizar la cantidad de HCl generada por reacción con trazas de agua presentes. Además, en el espectro inicial puede observarse una banda a $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ que fue asignada al modo $\nu_{as} \text{ CCl}_2$ del fosgeno (Cl_2CO), por comparación con datos bibliográficos y con espectros tomados en el grupo de investigación.^{37,38} El fosgeno presenta además una absorción muy intensa a 1827 cm^{-1} , que en este caso no se observa porque se encuentra en la misma zona que la banda carbonílica, muy intensa, del conformero *gauche* del CDA y queda solapada. Como se discutirá más

adelante, esta banda se observó a lo largo de toda la experiencia y su intensidad mostró un pequeño incremento a los primeros tiempos de irradiación y luego disminuyó. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que en la celda existen trazas de oxígeno molecular, ya que el vacío de la línea que puede alcanzarse con una bomba mecánica es de aproximadamente 10^{-2} mbar, y durante los primeros minutos de irradiación el oxígeno presente reacciona fotoquímicamente con el CDA produciendo fosgeno. Además, se observó la aparición de la absorción correspondiente al monóxido de carbono.

En la **Figura 3.33** se muestra el comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes al CDA y las bandas asignadas a diferentes productos de la fotólisis. Como puede observarse en esta figura, las absorciones correspondientes al CDA disminuyen, tanto para el conformero *syn* como para el *gauche*. Cabe remarcar que si en las gráficas *D*, *E*, *F* y *G* de la **Figura 3.33** se traza la pendiente de la recta tangente se obtiene la velocidad instantánea para cada uno de los productos a partir de esas gráficas. De esta manera se puede obtener información sobre la velocidad de consumo de los reactivos. Como puede observarse en las gráficas *D*, *E*, *F* y *G* de la **Figura 3.33**, la pendiente de la recta tangente a la curva de intensidad de las bandas del conformero *syn* en función del tiempo de irradiación es mayor que para las bandas del conformero *gauche*. Además del decaimiento de estas señales puede verse en el espectro el incremento de la banda con estructura vibrorrotacional centrada en $2885,9\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al HCl,³⁹ así como también la aparición en los espectros de la banda vibrorrotacional centrada en $2143,3\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al monóxido de carbono (valor que coincide con el valor de la sustancia pura medido en esta Tesis doctoral). Además pueden observarse las absorciones a ~ 772 y 1220 cm^{-1} , con una forma de banda característica, que fueron asignadas a la molécula de cloroformo por comparación con el espectro en fase gaseosa del CHCl_3 , tomado en las mismas condiciones experimentales. También se detectaron las absorciones a 1805, 1027, 780/777/774 (tipo A) y 742/747 cm^{-1} (tipo B), que no pudieron ser asignadas a ningún producto con un espectro IR conocido. Estas absorciones se muestran en la **Figura 3.34**.

Luego de una hora de fotólisis las bandas correspondientes al CDA disminuyeron aproximadamente un 75 %. Los comportamientos cinéticos de las absorciones correspondientes al monóxido de carbono y al HCl fueron parecidos, lo que sugiere que se forman simultáneamente. No fue posible la determinación de la intensidad de la absorción presente a 772 cm^{-1} asignada al CHCl_3 , y por lo tanto su variación con el tiempo de irradiación, debido a su solapamiento con bandas del CDA.

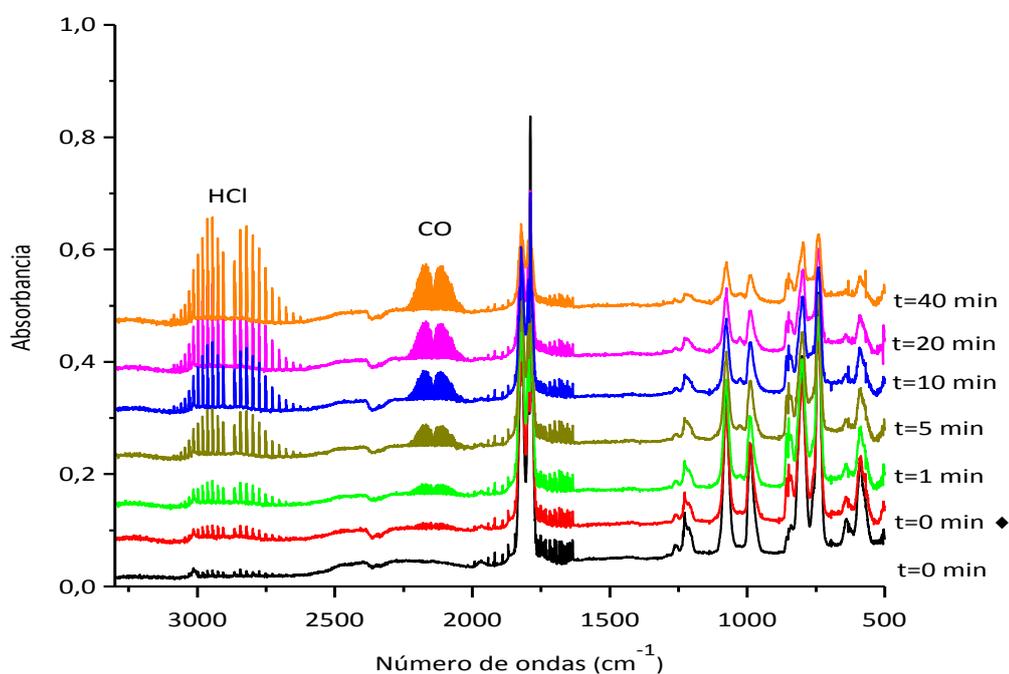
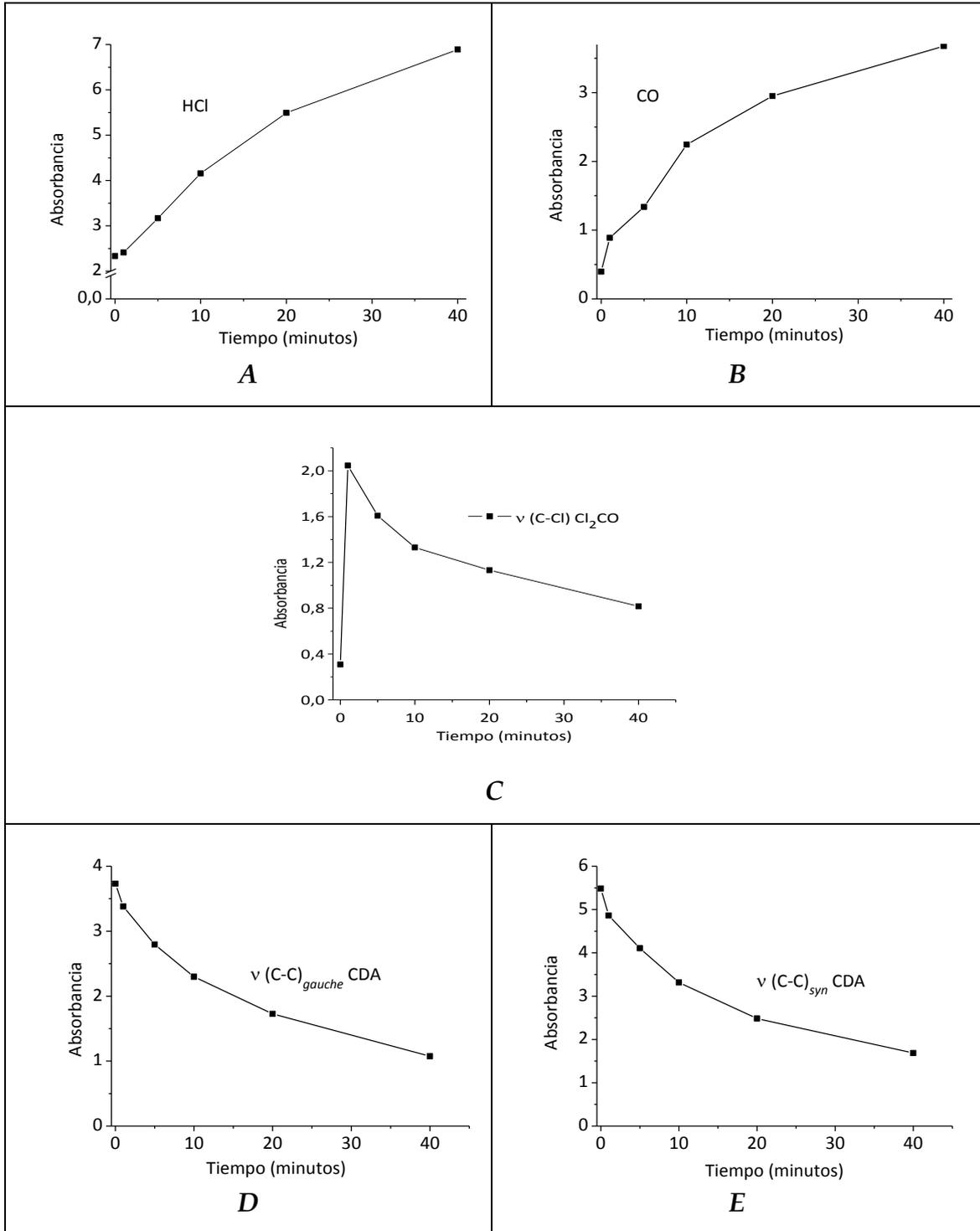


Figura 3.32 Espectros FTIR del CDA en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. El espectro indicado con ♦ fue tomado luego de 128 minutos de cargada la celda con CDA. En la figura se indican los principales productos obtenidos.



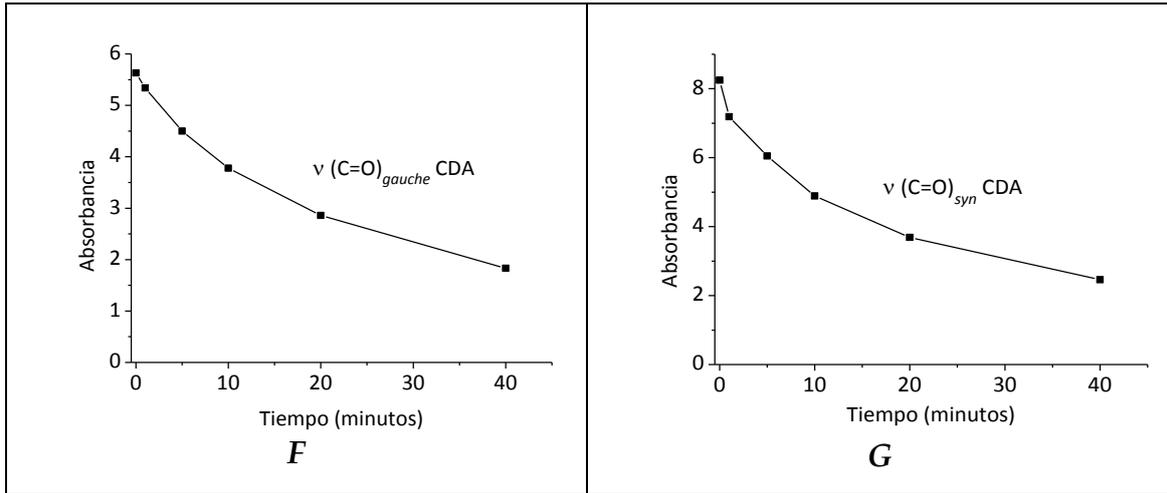


Figura 3.33 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a los siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en fase gaseosa: **A:** HCl ($2885,9 \text{ cm}^{-1}$); **B:** CO ($2143,3 \text{ cm}^{-1}$); **C:** $\nu(\text{C-Cl})$ $\text{Cl}_2\text{C}(\text{O})$ (850 cm^{-1}); **D:** $\nu(\text{C-C})_{\text{gauche}}$ CDA (989 cm^{-1}); **E:** $\nu(\text{C-C})_{\text{syn}}$ CDA (1076 cm^{-1}); **F:** $\nu(\text{C=O})_{\text{gauche}}$ CDA (1822 cm^{-1}); **G:** $\nu(\text{C=O})_{\text{syn}}$ CDA (1789 cm^{-1}).

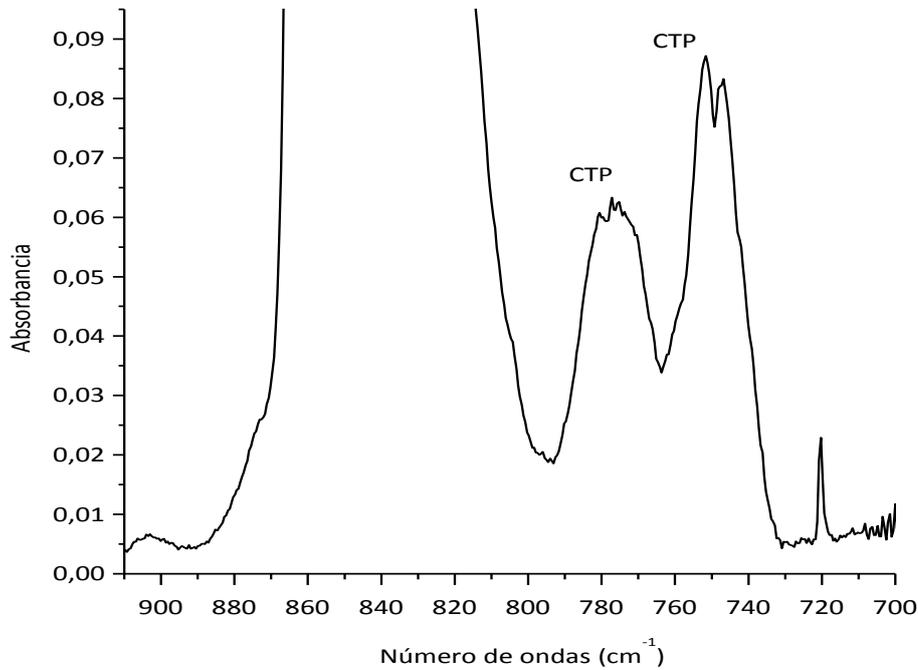


Figura 3.34 Espectro FTIR del CDA en fase gaseosa después de 36 min de

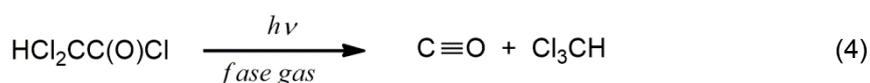
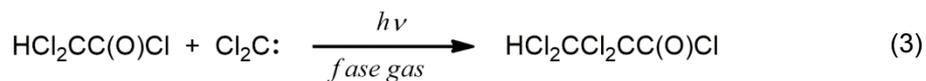
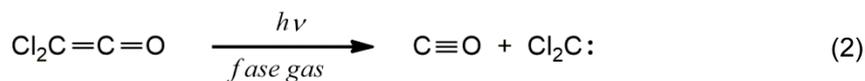
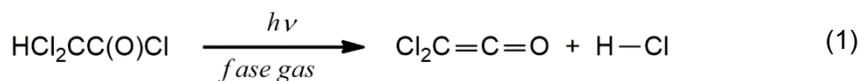
irradiación (350-450 nm). Se indican las bandas asignadas al $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, CTP, a 780/777/774 (tipo A) y 742/747 cm^{-1} (tipo B).

Teniendo en cuenta los productos detectados y los mecanismos propuestos en la fotólisis en matriz de argón (que se discutirán en la Sección 3.6.1) y que los mecanismos en fase gaseosa no están restringidos a procesos unimoleculares se plantearon, tentativamente, los mecanismos que se describen mediante las ecuaciones 1 a 4. En el primer paso se propone la formación de cloruro de hidrógeno y dicloroaceteno, a pesar de que este producto no se detecta en la escala de tiempo empleada en este trabajo. En un segundo paso, la dicloroaceteno se descompone en monóxido de carbono y el biradical diclorocarbeno ($\text{Cl}_2\text{C}\cdot$). Por último, se propone la inserción de este biradical en el enlace C-C de otra molécula de CDA, dando lugar a la molécula $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, cloruro de 2,2,3,3-tetracloropropilo, CTP. A pesar de que esta molécula fue anteriormente reportada^{40,41} no se encontró su espectro IR en bibliografía.

Para corroborar esta hipótesis, se compararon las absorciones que no pudieron ser asignadas a ninguna especie reportada, con las calculadas para la especie CTP (ver Sección 3.3.6 Figura 3.14), obteniéndose un muy buen acuerdo. Como otro criterio adicional, se compararon las separaciones PR experimentales con las esperadas. Para realizar estos cálculos se siguió la metodología desarrollada por Seth-Paul,⁶ como se enunció anteriormente. A partir de los parámetros que fueron determinados en la Sección 3.3.6.3 se determinó que la separación esperada entre las ramas P y R para las bandas tipo A es de $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para bandas tipo B es de $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores están en muy buen acuerdo con los observados para $\Delta\nu$ (PR), de 6 cm^{-1} para bandas tipo A y de 5 cm^{-1} para bandas tipo B.

La ecuación 4 plantea un canal fotoquímico alternativo en donde se produce la extrusión de la molécula de CO y la formación de cloroformo mediante un mecanismo unimolecular. La importancia relativa de este mecanismo unimolecular concertado se incrementó cuando se irradió con

rangos acotados de energía, particularmente en la región de 280 a 320 nm, como se discutirá en la Sección 3.5.2.



3.5.2 Fotólisis del CDA en fase gaseosa acotando el rango de longitudes de onda de irradiación

En la sección anterior se mostraron los resultados obtenidos en fase gaseosa del CDA irradiado con luz de amplio espectro proveniente de una lámpara de Hg-Xe. Para evaluar el efecto que pudiera tener la longitud de onda empleada en los productos de fotólisis se realizaron experiencias acotando el rango de radiación, a través del empleo de espejos dicróicos a la salida de la lámpara. Los mismos fueron descritos en el Capítulo 2 Sección 2.3. En las diferentes experiencias se empleó la celda en cruz con ventanas de KBr y cuarzo. En la primera experiencia se irradió la muestra de CDA gaseosa, a una presión de 22 mbar, con luz en la región de 350 a 450 nm. En total se tomaron 70 espectros durante 40 minutos de irradiación y un espectro después de irradiar. Durante la experiencia, además del decaimiento de las absorciones correspondientes al CDA, se observó la aparición de las señales correspondientes a diferentes productos de la fotólisis: CO, HCl, y la aparición en los espectros de una banda pequeña centrada en 773 cm⁻¹ que se asignó al estiramiento C-Cl del cloroformo, CHCl₃.⁴² Durante la experiencia se consumió aproximadamente un 70 % de CDA, que fue calculado según la relación de áreas que se obtuvieron antes y después de irradiar para la banda correspondiente al ν C=O del conformero *syn*.

En una segunda experiencia se irradió la muestra de CDA gaseosa, a una presión de 21 mbar, con luz de longitudes de ondas en la región entre 280 y 320 nm. En total se tomaron 67 espectros durante 40 minutos de irradiación y un espectro después de irradiar. De la misma manera que cuando se irradió en la zona de 350-450 nm, se observaron las absorciones correspondientes a los productos: CO, HCl, y nuevamente la aparición de la banda centrada en 773 cm^{-1} correspondiente al cloroformo, CHCl_3 . En esta experiencia la intensidad de esta banda resultó mayor. Se consumió alrededor del 65 % de CDA, considerando la disminución en intensidad de la banda asignada al modo $\nu\text{ C=O}$ del conformero *syn*.

En la **Figura 3.35** se muestran los espectros correspondientes a la fotólisis del CDA empleando luz UV-Vis de amplio espectro, 200-800 nm y empleando un rango acotado de longitudes de ondas de 350-450 y 280-320 nm. En la **Figura 3.36** se presentan los mismos espectros FTIR en la región de $840\text{-}710\text{ cm}^{-1}$. En esta figura se remarca la absorción correspondiente al CHCl_3 centrada en 773 cm^{-1} , que se observó solamente cuando el rango de irradiación fue acotado.

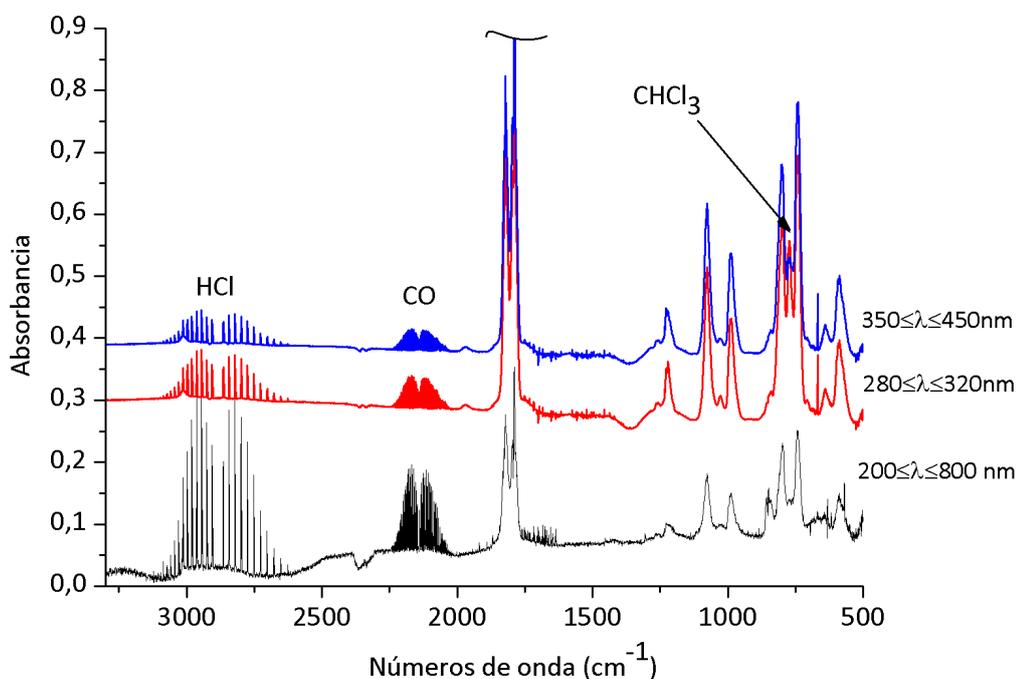


Figura 3.35 Espectros FTIR del CDA en fase gaseosa después de la irradiación. En la figura se indica el rango de luz empleado y los productos obtenidos.

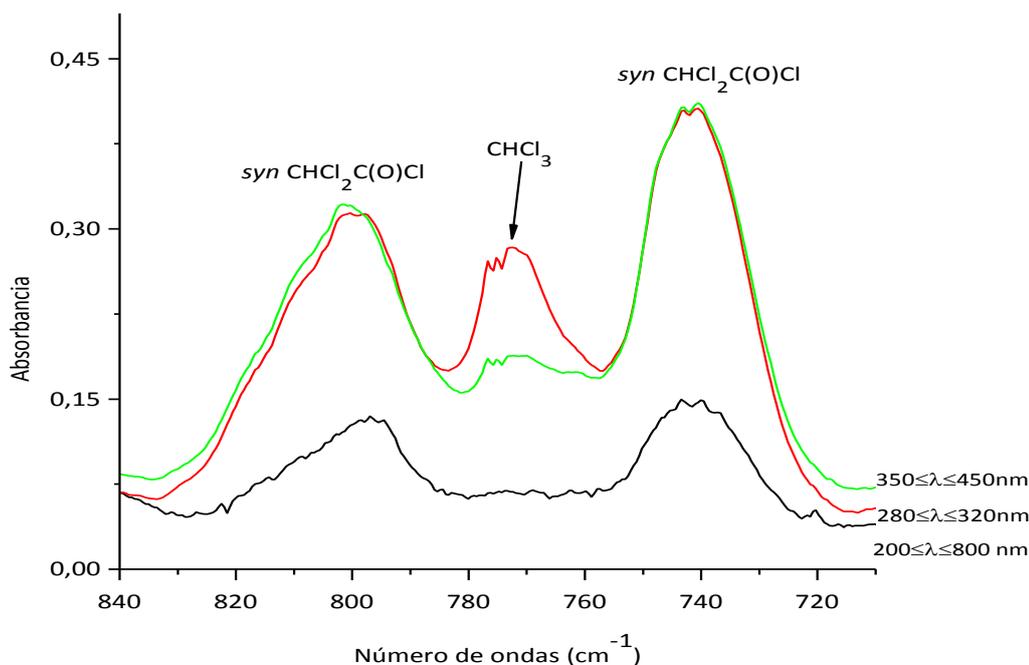


Figura 3.36 Espectros FTIR en la región 840-710 cm⁻¹ del CDA en fase gaseosa después de la irradiación. En la figura se indica el rango de luz empleado para la irradiación y la absorción del CHCl₃ ubicada en 773 cm⁻¹.

Con el empleo de irradiación de diferentes rangos de energía se observó que la absorción correspondiente al CHCl₃ aumenta su intensidad. Esto explica, como se enunció anteriormente, el aumento en la importancia relativa del mecanismo unimolecular concertado propuesto para el CDA en fase gas.

3.6.1 Fotólisis del CDA en condiciones de matriz

Como se mencionó en la Sección 3.4, se realizaron 3 experiencias en condiciones de matriz de argón del CDA (proporción 1:1000). En dos de las experiencias la radiación utilizada fue de amplio espectro y en la tercera el rango fue acotado a través del empleo de los espejos dicróicos antes descritos. Del análisis de los espectros colectados durante los primeros tiempos de

irradiación fue posible la confirmación de algunas de las absorciones correspondientes al conformero *gauche*, menos estable. A mayores tiempos de irradiación se observó en los espectros la aparición de nuevas absorciones además de la disminución en intensidad de las bandas asignadas al CDA. En la **Tabla 3.26** se listan todas las absorciones observadas durante la fotólisis del CDA en condiciones de matriz junto con las asignaciones y en la **Tabla 3.27** se presentan los números de ondas experimentales, calculados y reportados para los complejos moleculares formados entre CO y CHCl₃. Los valores de los complejos moleculares provenientes de cálculos teóricos y de bibliografía²⁷ permitieron completar el análisis de los productos formados en la matriz de CDA en argón.

Tabla 3.26 Números de ondas (cm⁻¹) experimentales de la matriz formada por el CDA y argón luego de la fotólisis empleando luz UV-Vis de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm).

Números de ondas experimentales (cm ⁻¹)	Molécula	Asignación	Números de ondas reportados (cm ⁻¹)
3059,5	Cl ₃ CH··CO	v C-H	3059 ^a
3053,7	Cl ₃ CH··OC	v C-H	3063 ^a
2156,4 } 2154,9 }	Cl ₂ C=C=O	v CO	2158 ^b
			2155/2151 ^c
2152,0 } 2149,4 }	Cl ₃ CH··CO	v CO	2149 ^a
2145,0 } 2142,0 }			Cl ₂ HCCl··CO

Cloruro de dicloroacetilo

2137,6	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\nu \text{ CO}$			
2101,8	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\nu \text{ }^{13}\text{CO}$			
2090,5	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\nu \text{ }^{13}\text{CO}$			
1292,8	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\nu \text{ C-C}$	1291 ^b 1293/1287 ^c		
1233,8	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\delta \text{ C-H}$	1236 ^a		
1223,2	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\delta \text{ C-H}$			
934,3	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}} \text{ C}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	936 ^{b,c}		
932,6	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}} \text{ C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	934 ^c		
930,9	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}} \text{ C}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$			
769,2 764,0 763,0	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\nu_{\text{as}} \text{ CCl}_2$			
767,0			$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\nu_{\text{as}} \text{ CCl}_2$	
673,5 672,0 670,7			$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{OC}$	$\nu_{\text{s}} \text{ CCl}_3$	
672,3 670,8 668,4	$\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$	$\nu_{\text{s}} \text{ CCl}_3$			
618			$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\delta_{\text{en-el-plano}} \text{ C}=\text{C}=\text{O}$	605 ^b
526,0	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{s}} \text{ CCl}_2$	529/520 ^b		
418	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\delta_{\text{fuera-del-plano}} \text{ C}=\text{C}=\text{O}$	441 ^b		

^aReferencia 27; ^bReferencia 30; ^cReferencia 1; ^d3:3:1 Intensidad relativa del modo vibracional que involucra 3 átomos de cloro.

Tabla 3.27 Números de ondas experimentales, calculados y reportados para los complejos moleculares formados entre CO y CHCl₃.

Modo Vibracional	Experimental (Matriz Ar)		Calculado ^a		Reportado de bibliografía ^b	
	v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹)
Cl₃CH ··· CO						
v C-H	3059,5	+6,5	3188,2	+5,2	3059	+6
v CO	2152,0}	+14,0}	2224,4	+12,6	2149	+11
	2149,4}	+11,4}				
v ¹³ CO	2101,8	+10,8	2174,7	+12,3		
δ C-H	1233,8	+10,8	1265,9	+20,8	1236	+13
Cl₃CH ··· OC						
v C-H	3053,7	+0,7	3182,0	-1,0		
v CO	2137,6	-0,4	2210,3	-1,5		
v ¹³ CO	2090,5	-0,5	2161,0	-1,4		
δ C-H	1223,2	-0,2	1245,4	+0,6		
Cl₂HCCL ··· CO						
v CO	2145,0}	+7,0}	2114,0	+2,2		
	2142,0}	+4,0}				

^a UB3LYP/6-311++G**. ^b referencia 27.

En la región comprendida entre 2160-2130 cm^{-1} (*Figura 3.37*) se observa la aparición de bandas con diferente comportamiento temporal (*Figura 3.38*). Las absorciones presentes a: 2149,4 cm^{-1} , 2145,0 cm^{-1} y 2137,6 cm^{-1} fueron asignadas al estiramiento CO de los complejos moleculares $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$, $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$, respectivamente. La banda situada a 2152,0 cm^{-1} fue asignada a un segundo sitio de matriz del complejo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$. Estas absorciones se incrementan a medida que aumenta el tiempo de irradiación. Para los complejos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$, presentes en mayor proporción, fue posible también observar otras bandas como las asignadas a $\nu^{13}\text{CO}$ y ν C-H. En el trabajo publicado por Ito,²⁷ como se enunció anteriormente, se estudiaron los complejos obtenidos por mezcla directa de las moléculas que los constituyen y fue factible observar solamente los aductos más estables, contrariamente a lo esperable cuando la formación de complejos se produce a través de la descomposición fotoquímica de una molécula aislada en condiciones de matriz. Por este motivo resulta muy interesante el hecho de haber podido aislar por fotólisis del CDA, además del complejo molecular reportado por Ito a partir de la mezcla directa, otros aductos de mayor energía. Las bandas a 2156,4 cm^{-1} y 2154,9 cm^{-1} presentan un comportamiento temporal diferente con respecto a las de los complejos moleculares, ya que al inicio aumentan con el tiempo de irradiación pero luego decaen. Estas absorciones se asignaron al estiramiento del CO de la diclorocetena (en dos sitios de matriz) que, como se mencionó, presenta un comportamiento de especie intermediaria. Inicialmente se tuvo en cuenta la posibilidad de que se formaran la diclorocetena, la monoclorocetena, o ambas. Además también se planteó la posibilidad de que se formaran complejos entre cloro molecular y monoclorocetena ($\text{Cl}_2\cdots\text{HC}(\text{Cl})=\text{C}=\text{O}$, $\text{HC}(\text{Cl})=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cl}_2$) o entre cloro y diclorocetena ($\text{Cl}_2\cdots\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cl}_2$). Estos complejos se descartaron debido a que se encontró que no existía una diferencia considerable con los valores de frecuencias obtenidas para las correspondientes cetenas libres, de acuerdo al modelo B3LYP/6-31+G*. El hecho de no observar en los espectros la formación de HCl hizo pensar que la cetena formada fuese la monoclorocetena.

Sin embargo, al analizar tanto los valores reportados y calculados para ambas cetenas se concluye que la cetena intermediaria es la diclorocetena, a pesar de no observarse la formación de HCl. Se pudo observar que, en la literatura, para la diclorocetena el estiramiento C=O es de 2155 cm^{-1} y el estiramiento C-C es 1293 cm^{-1} . Estos valores reportados resultaron muy cercanos a los observados para la monoclorocetena 2150 y 1297 cm^{-1} , respectivamente, por lo que no constituyen una herramienta definitiva para determinar la asignación.⁵ Por este motivo nos centramos en la zona de los estiramientos C-Cl, que son diferentes para ambas cetenas. Como se estudió en la Sección 3.3.1, los cálculos teóricos empleados predicen una absorción a aproximadamente 910 cm^{-1} para la diclorocetena con una contribución isotopológica 9:6:1 y con bandas separadas alrededor de $1,5\text{ cm}^{-1}$. Para la monoclorocetena se espera una absorción alrededor de 808 cm^{-1} con una contribución isotopológica 3:1 y una separación de bandas de alrededor de 3 cm^{-1} . En nuestros espectros se observan absorciones en $934,3\text{ cm}^{-1}$ y $932,6\text{ cm}^{-1}$ (*Figura 3.39*). No puede descartarse una tercera banda, a $\sim 930,9\text{ cm}^{-1}$, aunque se encuentra al nivel del ruido. Estas absorciones se corresponden con las reportadas por Tanaka¹ (936 y 934 cm^{-1}) y asignadas al estiramiento antisimétrico del grupo CCl_2 . Esta serie de bandas fueron por lo tanto asignadas a los diferentes isotopólogos de la diclorocetena, como se indica en la *Tabla 3.19*. En un trabajo publicado por Davidovics³⁰ se reportó el espectro IR de la monoclorocetena en matriz de xenón, con la absorción correspondiente a $\nu\text{ CCl}$ en $842,2\text{ cm}^{-1}$. Esto refuerza la propuesta de que la cetena observada en la fotólisis del CDA en matriz de Ar es la diclorocetena.

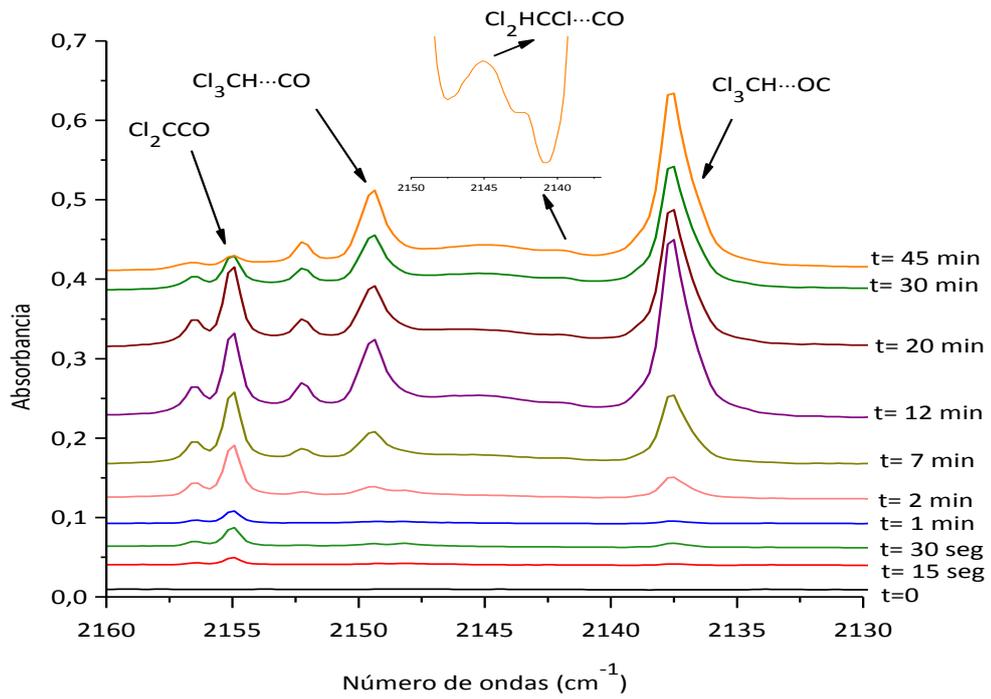
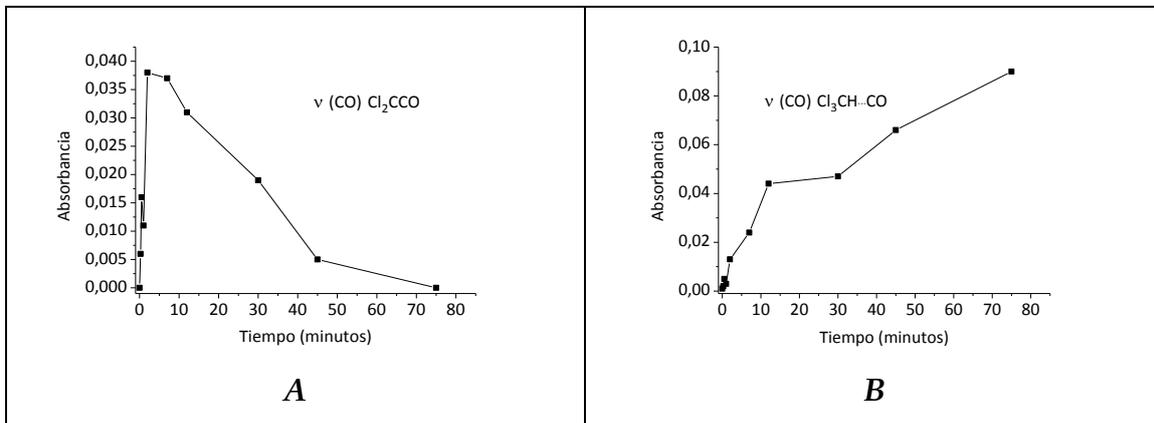


Figura 3.37 Espectros FTIR en la región 2160-2130 cm⁻¹ de la matriz formada por CDA y argón en proporción 1:1000 antes y a diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación y los productos propuestos.



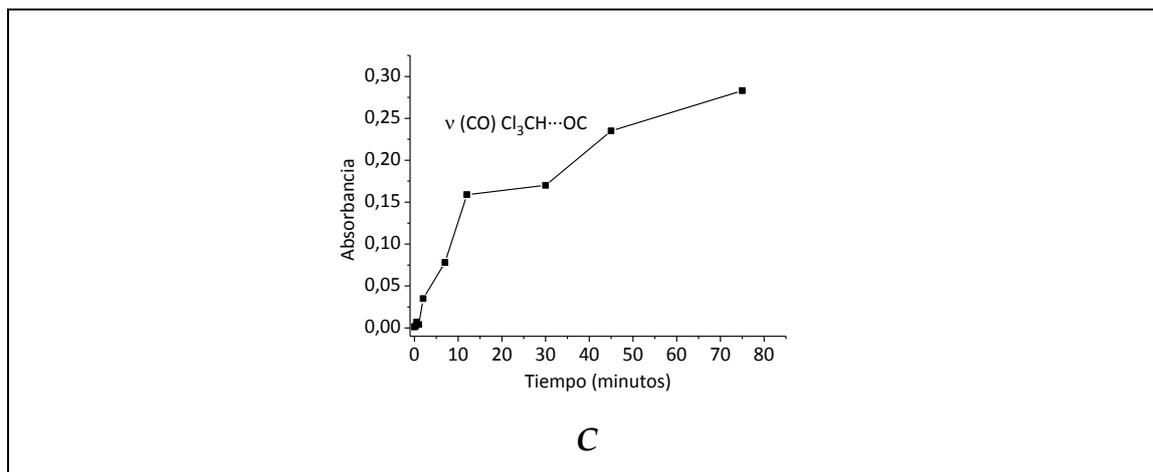
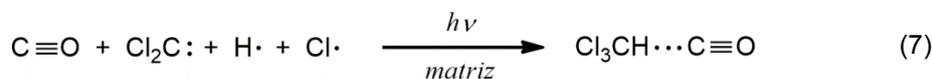
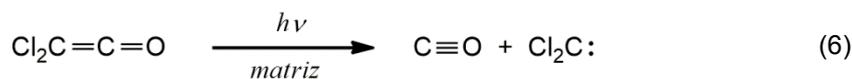
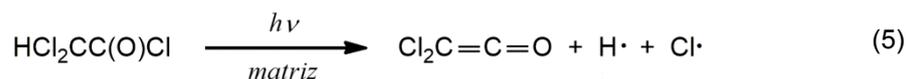


Figura 3.38 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en matrices de gases inertes de la mezcla gaseosa de CDA:Ar 1:1000 empleando luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm): **A:** $\nu_{(\text{CO})}$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ($2156,4$ y $2154,9$ cm^{-1}); **B:** $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ ($2152,0$ y $2149,4$ cm^{-1}); **C:** $\nu_{(\text{CO})}$ $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ ($2137,6$ cm^{-1}).

Luego del análisis completo de esta experiencia de fotólisis del CDA en matriz de argón fue posible proponer un posible mecanismo de reacción que se muestra en las ecuaciones 5, 6 y 7:



En un primer paso se forma dicloroaceteno. La ausencia en el espectro IR de señales que se puedan atribuirse al HCl o HCl complejo es consistente con la idea de que los átomos de hidrógeno y de cloro están asociados a la dicloroaceteno. Posteriormente, la dicloroaceteno se descompone en CO y el birradical carbeno. Esta especie, altamente reactiva, reacciona posteriormente

con los átomos de hidrógeno y cloro, que fueron producidos en el paso inicial (ecuación 5), para dar cloroformo, que forma diferentes complejos con CO. Como es esperable para una experiencia de matriz, en la que el CDA se encuentra aislado, la fotólisis transcurre a través de un mecanismo unimolecular.

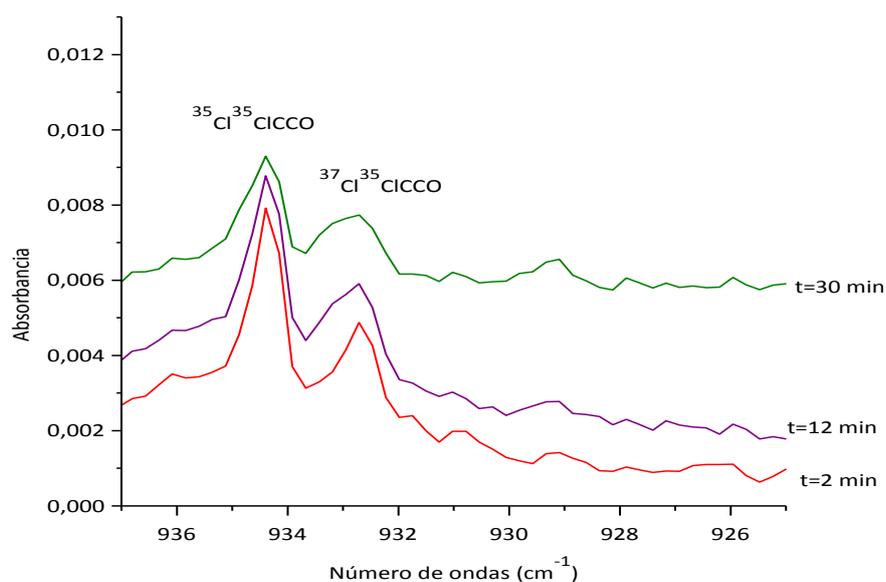


Figura 3.39 Espectros FTIR en la región 937-925 cm⁻¹ de la matriz formada por CDA y argón en proporción 1:1000 después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación y el producto obtenido.

3.6.2 Fotólisis del CDA en condiciones de matriz empleando rangos acotados de longitudes de ondas

Con el fin de evaluar la incidencia de la energía de la radiación en los mecanismos de fotólisis, se realizaron diferentes experiencias acotando el rango de longitudes de ondas de la luz incidente. En primer lugar se irradió la matriz con luz de longitudes de onda mayores a 400 nm. No se observaron cambios en los espectros, lo que permite concluir que el CDA aislado en matriz de Ar es estable en estas condiciones. Esto es consistente con la ausencia de bandas de

absorción en la región visible del espectro electrónico de CDA (Ver Figura **Figura 3.29**).

Se realizaron otras dos experiencias depositando la mezcla gaseosa de CDA y argón (1:1000) sobre una ventana de CsI. La primer experiencia se realizó empleando el equipo de matrices de 10 K con una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y la segunda experiencia empleando el equipo de matrices de 4 K, con una resolución de 1 cm^{-1} . Este último equipamiento se puso a punto durante el transcurso de la Tesis Doctoral. En los dos casos se realizaron 12 depósitos antes de la irradiación. En la primer experiencia se fotolizó empleando luz en la región de 350 a 450 nm durante lapsos de tiempos crecientes, que fueron seleccionados según el análisis de los espectros obtenidos: 15 y 30 segundos, 1, 2, y 4 minutos. Durante la experiencia, se observaron las principales absorciones correspondientes a la diclorocetena, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, en la zona $2160\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 3.40**). Cabe remarcar que, a largos tiempos de irradiación comienza a ser evidente que los espejos dicroicos empleados no filtran completamente, ya que puede observarse en el espectro la aparición de otras absorciones, como en este caso la de uno de los complejos formados entre cloroformo y monóxido de carbono. La fotólisis empleando luz en la región de 280 a 320 nm se realizó durante lapsos de tiempos crecientes, 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12 y 20 minutos. Se observó la formación de diclorocetena y la aparición de señales de muy baja intensidad correspondientes al complejo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ debido a que los espejos dicroicos no filtran completamente la radiación, como se mencionó anteriormente (**Figura 3.41**). Se determinó por lo tanto que irradiando con luz con estos dos intervalos de longitudes de onda, 350-450 nm y 280-320 nm, el producto mayoritario fue la diclorocetena. En la última instancia de la experiencia se irradió con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) durante 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12 y 20 minutos. En la **Figura 3.42** pueden observarse los cambios producidos en los espectros a diferentes tiempos de irradiación de la muestra de CDA y argón en la región $2160\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$. Además, las bandas correspondientes al CDA decrecen como consecuencia de la fotólisis del compuesto. En la **Figura 3.43** se muestra el

comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes al CDA y las bandas asignadas a diferentes productos de la fotólisis cuando se empleó luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm). Con el objeto de determinar el intervalo de longitudes de onda donde la dicloroaceteno fotoliza se diseñó una nueva experiencia. En esta experiencia se fotolizó en primer lugar la muestra aislada en la matriz de Ar empleando luz en la región de 280 a 320 nm, con el objetivo de generar la dicloroaceteno. Los tiempos de fotólisis empleados fueron 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 8 y 16 minutos. Luego de obtener una considerable cantidad de dicloroaceteno se empleó luz en la región de 400 a 800 nm, colocando un vidrio entre la lámpara UV-Vis y la ventana de cuarzo de la matriz enfriada a 4 K. Los tiempos de fotólisis empleados fueron 15 y 30 segundos, 1, 2, 4 y 8 minutos. Durante esta experiencia no se observaron cambios en el espectro. Finalmente se empleó luz de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y se observó que la dicloroaceteno fotoliza. Por lo tanto, la realización de esta serie de experiencias permitió determinar que la dicloroaceteno fotoliza en los intervalos de 200–280 nm y/o 320–350 nm. Con el aporte de los cálculos computacionales (Sección 3.3.5.1) se presume que la dicloroaceteno fotoliza en el intervalo 200–280 nm. En la *Figura 3.44* se pueden observar los espectros correspondientes al último tiempo de irradiación empleado con luz en el rango de 280–320 nm, luz de longitud de onda mayor a 400 nm y luz de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm).

Por otro lado, como se enunció en la Sección 3.4, se realizó una experiencia saturando el espectro IR, para poder observar señales de productos que se forman en baja proporción o bandas poco intensas. En particular, se buscó aumentar la intensidad de las bandas de menor intensidad de la dicloroaceteno. Lamentable, no se observó una mejora sustancial en los espectros. Cabe mencionar que no conviene realizar un número muy elevado de depósitos sobre la ventana fría, ya que al aumentar el espesor de la matriz aumenta la temperatura en la región más alejada de la ventana, esto es se produce un gradiente de temperatura, y pueden llegar a ocurrir fenómenos de difusión, que se quieren evitar en este tipo de experiencias.

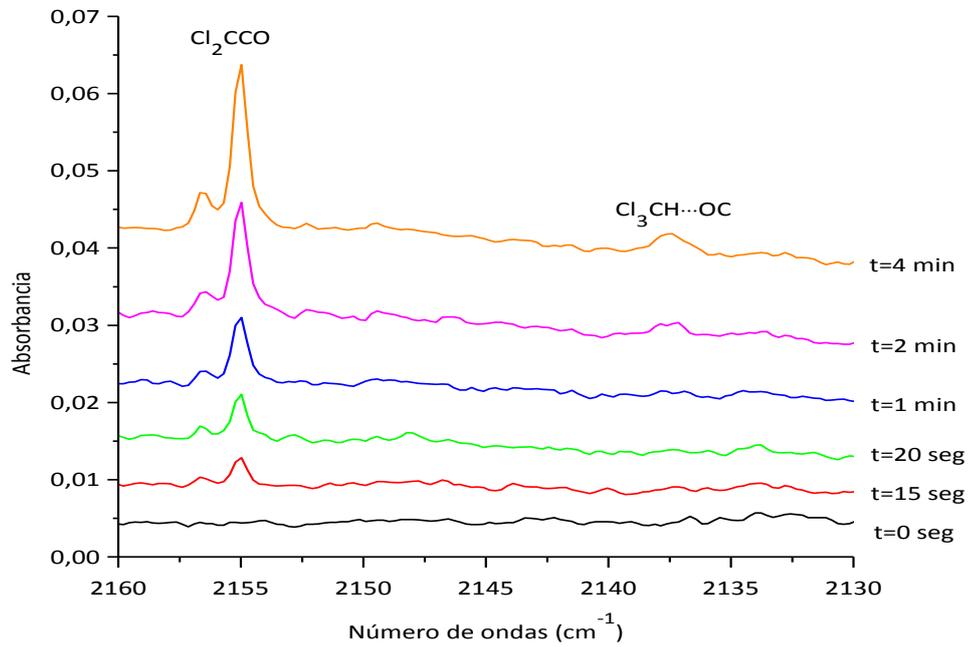


Figura 3.40 Espectros FTIR en la región 2160-2130 cm⁻¹ de la matriz formada por CDA y argón (1:1000), empleando luz en la región de 350 a 450 nm, antes y después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación y los productos propuestos.

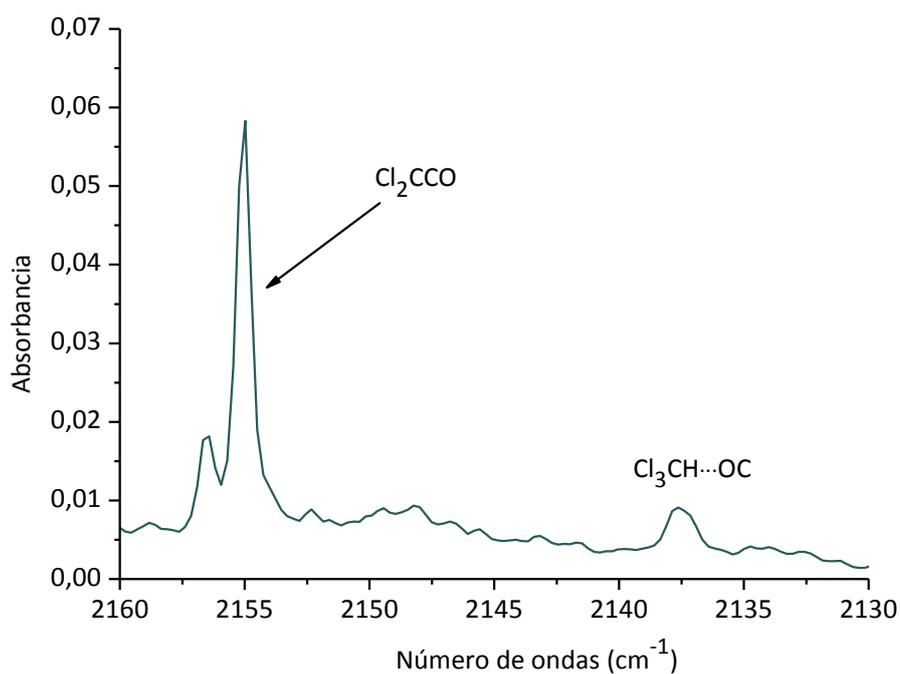


Figura 3.41 Espectro FTIR en la región 2160-2130 cm⁻¹ de la matriz formada por CDA y argón (1:1000) luego de 20 minutos de irradiación con luz en la región de 280 a 320 nm.

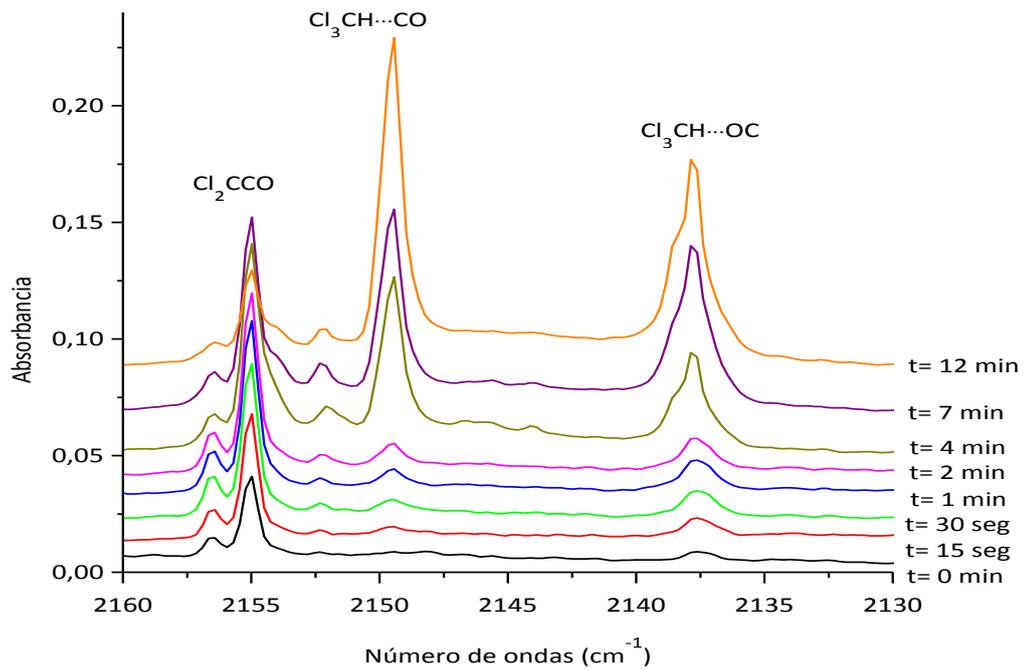
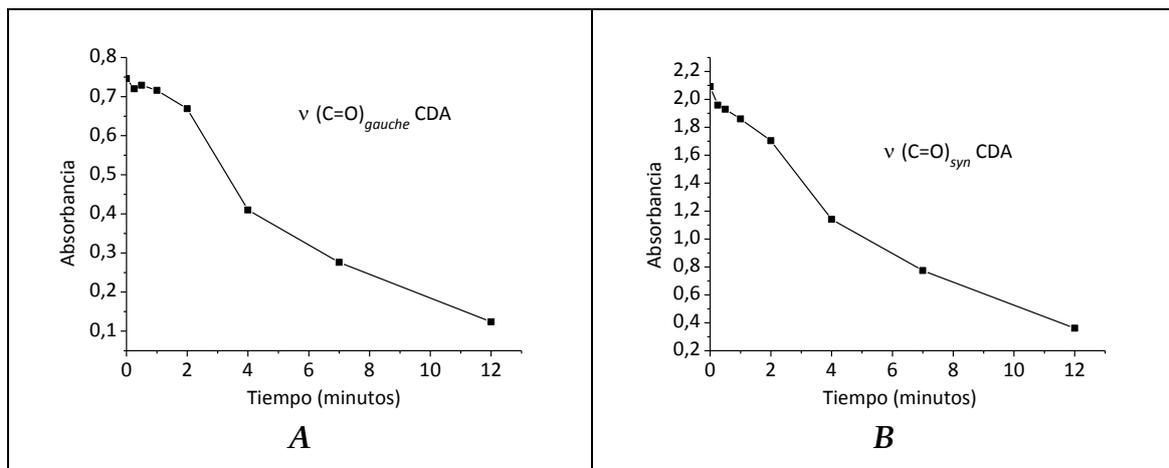


Figura 3.42 Espectros FTIR en la región 2160-2130 cm^{-1} de la matriz formada por CDA y argón (1:1000) e irradiada con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) por diferentes períodos de tiempo, partiendo de la muestra que había sido sometida a 20 minutos de fotólisis con luz de 280-320 nm (indicado como $t = 0$).



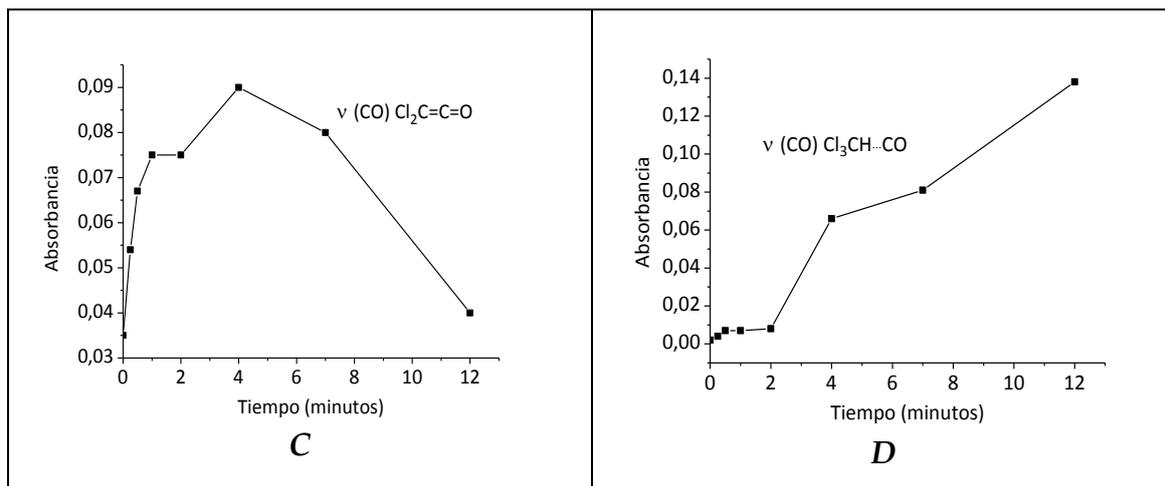


Figura 3.43 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en matrices de gases inertes de la mezcla gaseosa de CDA:Ar empleando luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$): **A:** $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{gauche}}$ CDA; **B:** $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{syn}}$ CDA; **C:** $\nu(\text{CO}) \text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$; **D:** $\nu(\text{CO}) \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$.

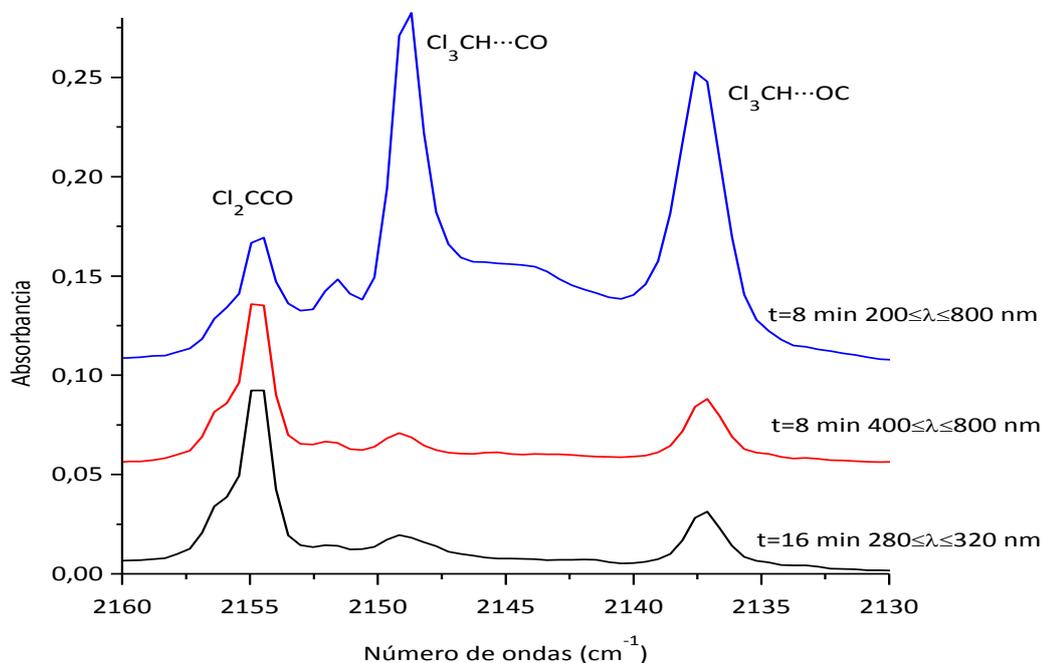


Figura 3.44 Espectros FTIR en la región $2160\text{-}2130 \text{ cm}^{-1}$ de la matriz formada por CDA y argón 1:1000 después de irradiar 16 minutos con luz en la región $280 \leq \lambda$

≤ 320 nm, a continuación 8 minutos con luz en la región $400 \leq \lambda \leq 800$ nm, y finalmente 8 minutos más con luz de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm).

3.6.3 Fotólisis del CDA en matriz de argón a 30 Kelvin

Se realizó una experiencia de matrices de CDA en argón a 30 K, en la proporción 2:1000, empleando la técnica de deposición por pulsos. Se realizaron 20 pulsos en total ya que se pretendió la saturación del espectro IR con la finalidad de observar la posible formación de determinados productos que completarían una asignación clara de todas las absorciones correspondientes a las especies formadas. En la **Figura 3.45** puede observarse el incremento de la intensidad relativa de las absorciones asignadas a las especies diméricas. Esto es esperable al aumentar la temperatura de la matriz ya que se favorece la difusión de las moléculas en la matriz.

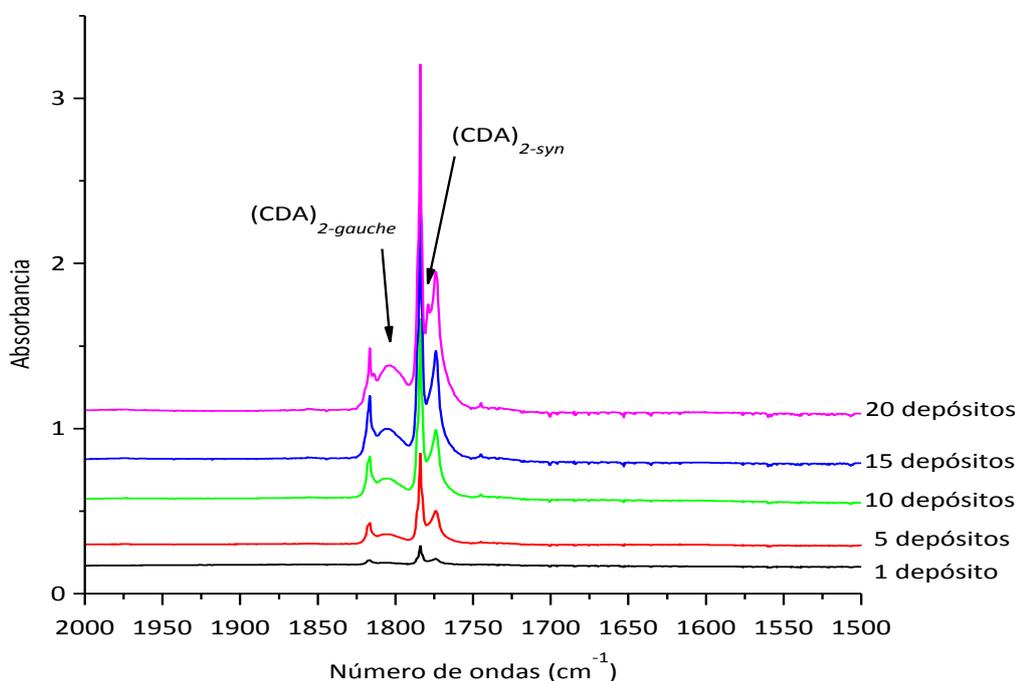


Figura 3.45 Espectros FTIR en la región $1850-1730$ cm^{-1} de la matriz formada por los diferentes depósitos de CDA y Ar en proporción 2:1000 a 30 K. En la figura se indican las dos absorciones que aparecen luego de 20 depósitos.

3.7.1 Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el CDA y oxígeno molecular

No se han reportado estudios fotoquímicos del CDA y oxígeno molecular en fase gaseosa. En la bibliografía puede encontrarse una investigación acerca de la reacción fotoquímica de CDA y oxígeno molecular utilizando TiO_2 como fotocatalizador.^{43,2}

De la misma manera a lo enunciado en la Sección 3.4 de este Capítulo se utilizó una celda en forma de cruz para irradiar y coleccionar espectros de forma simultánea. La celda se cargó con la mezcla gaseosa de CDA y oxígeno, 16 y 40 mbar respectivamente, utilizando la línea de vacío. Luego se colocó en un porta celda (diseñado en el CEQUINOR) para lograr ubicarlo correctamente en una posición reproducible dentro del equipo FTIR y se coleccionó el espectro inicial. Posteriormente se comenzó la irradiación empleando luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) y simultáneamente se coleccionaron 16 espectros empleando una resolución de 1 cm^{-1} y 4 barridos, de manera de poder seguir los cambios producidos durante la irradiación. En la **Figura 3.46** se muestran los espectros FTIR antes de irradiar para la muestra gaseosa de CDA y de CDA y oxígeno. No se observaron diferencias en los espectros FTIR antes de irradiar, lo que demuestra que en las condiciones del experimento no existe reacción química (al menos en los tiempos transcurridos entre la mezcla y el inicio de la irradiación). En la **Figura 3.47** se grafican los espectros FTIR coleccionados antes y después de la irradiación. Luego de 13 minutos de irradiación el consumo del CDA fue total. Como se mencionó en la Sección 3.4 en el espectro inicial puede observarse la presencia de HCl (banda centrada en 2884 cm^{-1}) y fosgeno (banda a $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, asignada a $\nu_{\text{as}} \text{ CCl}_2$), ambos en muy baja proporción, que se incrementa notablemente durante la irradiación. Además, se observó la formación fotoquímica de monóxido de carbono, banda vibrorotacional centrada en $2143,3 \text{ cm}^{-1}$ (valor que coincide con el valor de la sustancia pura medido en este trabajo) y de dióxido de carbono.

En la **Figura 3.48** se muestra el comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes al CDA y las bandas correspondientes

a diferentes productos de la reacción fotoquímica. En esta figura puede observarse el decaimiento de una de las principales absorciones del CDA, correspondiente al estiramiento C-C. Cabe resaltar que no se graficó la absorción correspondiente al estiramiento C=O debido a que solapa con la absorción correspondiente al fosgeno (1827 cm^{-1}), que como se mencionó anteriormente es uno de los productos. Además, puede verse en el espectro el incremento de la intensidad de la banda con estructura vibrorotacional centrada en 2884 cm^{-1} correspondiente al HCl, así como también la aparición en los espectros de la banda vibrorotacional centrada en 2144 cm^{-1} del monóxido de carbono.

La detección de fosgeno como uno de los productos de la reacción fotoquímica ente CDA y O_2 confirma la hipótesis de que muy pequeñas cantidades de este fotoproducto observado en la fotólisis del CDA puedan deberse a su reacción con trazas de oxígeno molecular en el sistema. Esto fue discutido en la Sección 3.4.

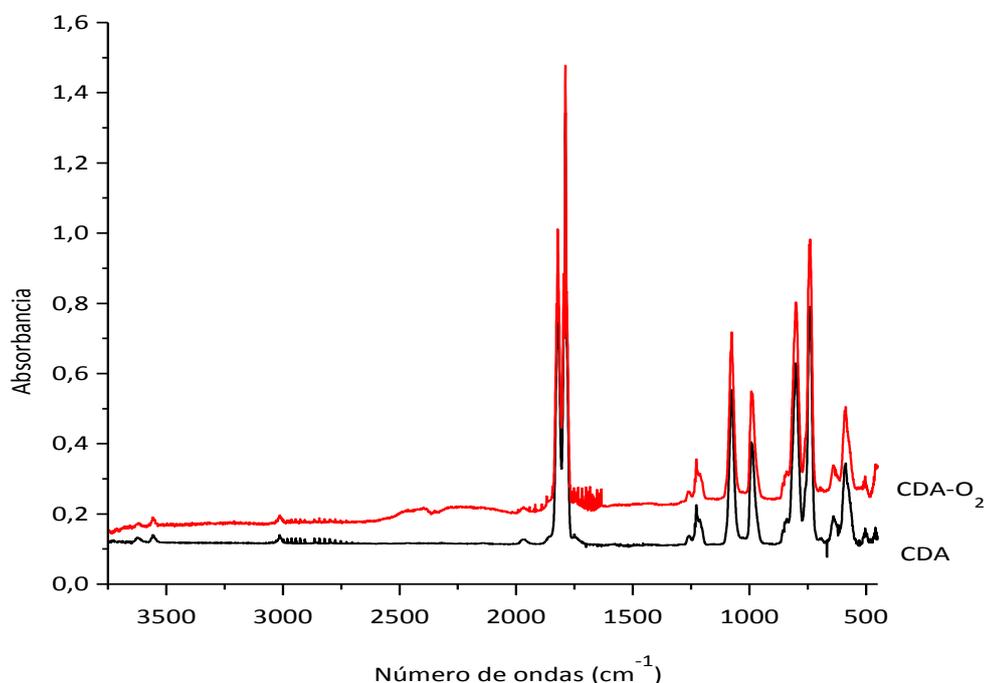


Figura 3.46 Espectro FTIR en la región $3750\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ de CDA (20 mbar) y CDA (16 mbar) con oxígeno (40 mbar) en fase gaseosa antes de la irradiación.

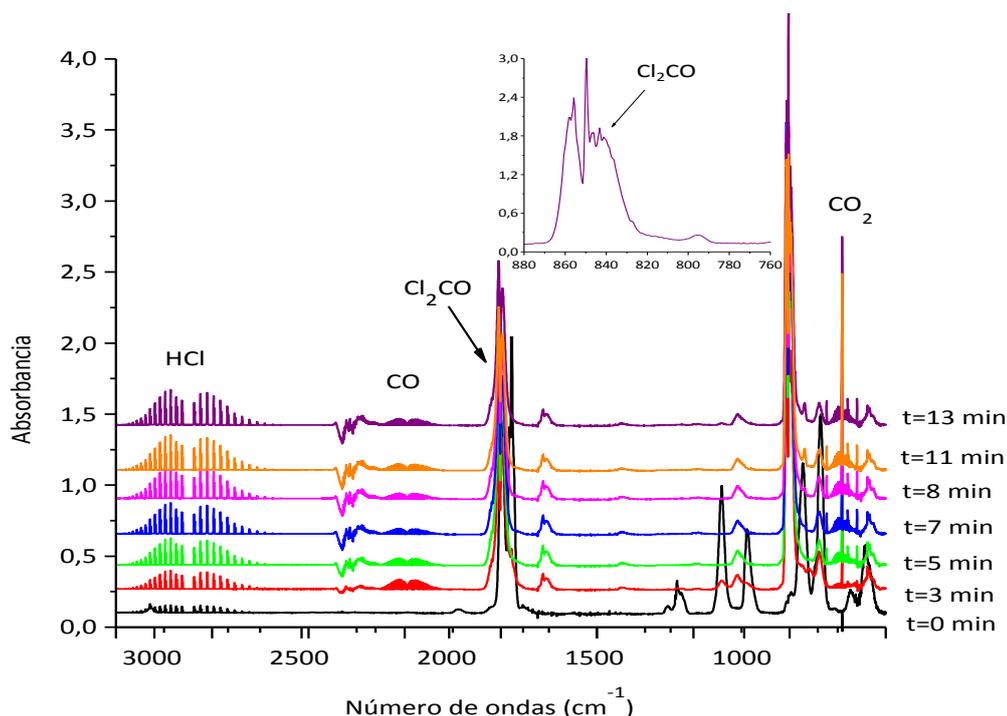


Figura 3.47 Espectros FTIR del CDA y oxígeno (16 y 40 mbar, respectivamente) en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los productos obtenidos.

Debido a la supresión automática de la banda más intensa del dióxido de carbono (correspondiente al estiramiento OCO antisimétrico) realizada por el OMNIC, programa utilizado para la toma de espectros, no fue posible observar esta absorción en el espectro. Sin embargo, tanto el modo de deformación (δ) como dos modos de combinación típicos del CO_2 ($(\nu_s + \delta)$ y $(2\nu_{as} + \delta)$) fueron detectados en los espectros. La **Figura 3.48** muestra el gráfico de la banda de deformación OCO, a 660 cm^{-1} , en función del tiempo de irradiación. Puede observarse claramente que el CO_2 sigue un comportamiento cinético similar al HCl, sugiriendo que estos productos podrían formarse a partir de la misma reacción fotoquímica.

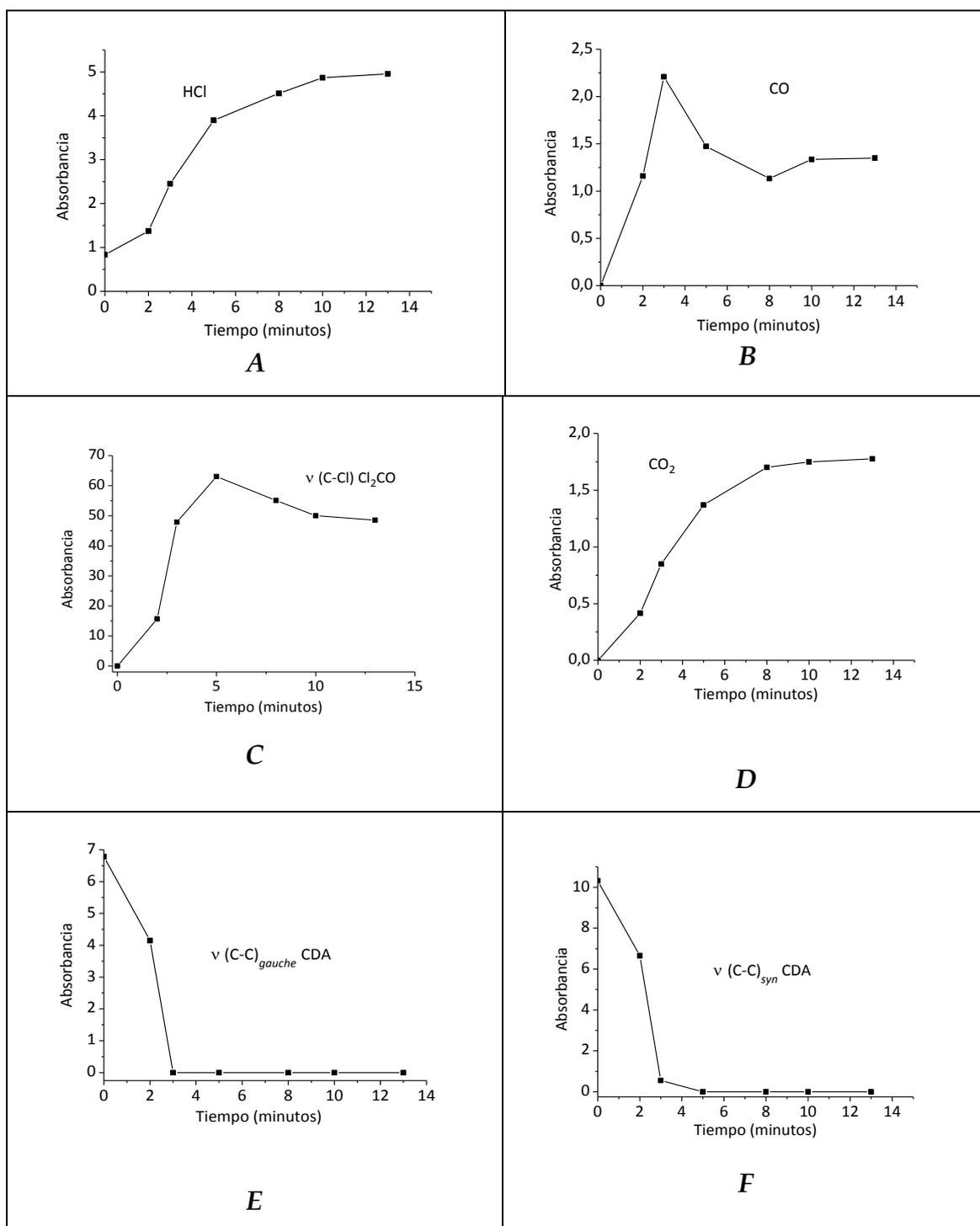
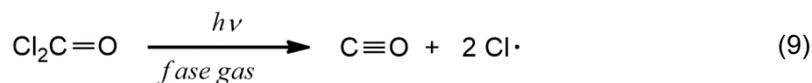
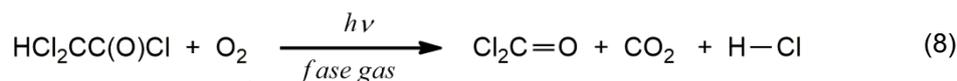


Figura 3.48 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en fase gaseosa: **A**: HCl (2884 cm^{-1}); **B**: CO (2144 cm^{-1}); **C**: $\nu(\text{C-Cl})\text{ Cl}_2\text{CO}$ ($849,6\text{ cm}^{-1}$); **D**: CO₂ (660 cm^{-1}); **E**: $\nu(\text{C-C})_{\text{gauche}}\text{ CDA}$ (989 cm^{-1}); **F**: $\nu(\text{C-C})_{\text{syn}}\text{ CDA}$ (1076 cm^{-1}).

En la ecuación 8, se describe el mecanismo principal de la reacción fotoquímica entre CDA y oxígeno molecular, teniendo en cuenta que el HCl y

CO₂ se forman simultáneamente, como se mencionó anteriormente. Además, el crecimiento de las bandas asignadas al fosgeno en los primeros tiempos de irradiación acompaña la formación de HCl y CO₂, como puede verse en la **Figura 3.48**. El fosgeno, luego de alcanzar un máximo, comienza a decrecer. Esto está de acuerdo con el comportamiento reportado para el Cl₂CO,⁴⁴ que fotoliza dando monóxido de carbono y átomos de cloro (ecuación 9).



El comportamiento particular de la absorción IR del CO con el tiempo de irradiación es consistente con su formación y consumo por más de un mecanismo. Debido a la detección de las bandas asignadas al CTP, se propone que los fotocanales descritos por las ecuaciones 1 a 4, que corresponden a los productos de fotólisis del CDA en ausencia de oxígeno, también contribuyen a completar los mecanismos fotoquímicos. El incremento de la proporción de oxígeno molecular en las mezclas favorece el mecanismo descrito por la ecuación 8, por sobre los productos de fotólisis del CDA.

3.7.2 Fotoquímica del CDA y oxígeno molecular en fase gaseosa empleando rangos acotados de longitudes de ondas

De igual manera a lo mencionado anteriormente en este Capítulo (Sección 3.4.1), se realizaron dos experiencias de fotoquímica en fase gaseosa con CDA y oxígeno molecular empleando radiación en los rangos de 350-450 nm y 280-320 nm. Para ambas experiencias se empleó la celda en cruz con ventanas de KBr y cuarzo. En la primera experiencia, con radiación en la que se irradió con luz en el rango de 350-450 nm se cargaron 14 mbar de CDA y 24

mbar de oxígeno empleando la línea de vacío. En total se tomaron 56 espectros durante 36 minutos de irradiación y un espectro después de irradiar.

En la segunda experiencia se empleó radiación en el rango de 280-320 nm. Se cargaron 14 mbar de CDA y 20 mbar de oxígeno empleando la línea de vacío. En total se tomaron 20 espectros durante 11 minutos de irradiación y un espectro después de irradiar.

En ambas experiencias se observaron las absorciones correspondientes a los productos: CO, HCl, CO₂, Cl₂CO. Se detectó además, la absorción correspondiente al 2,2,3,3-tetracloropropilo, CTP.

En la **Figura 3.49** se muestran los espectros correspondientes a la reacción fotoquímica del CDA con oxígeno molecular empleando radiación en el rango de 200-800, 350-450 y 280-320 nm, mientras que en la **Figura 3.50** se presenta una ampliación de los espectros FTIR en la región 820-735 cm⁻¹. En esta figura se remarca la absorción debida al ClC(O)CCl₂CCl₂H, CTP, correspondiente a 780/777/774 (tipo A).

Además en la **Figura 3.51** y la **Figura 3.52** se muestra el comportamiento temporal de la absorción correspondiente al conformero *syn* del CDA y las absorciones correspondientes a diferentes productos de la reacción fotoquímica empleando radiación en el rango de 350-450 nm y 280-320 nm, respectivamente. Cabe destacar que no se muestra el comportamiento temporal del conformero *gauche* debido a que la banda carbonílica se superpone con la absorción correspondiente al fosgeno (1827,2 cm⁻¹).

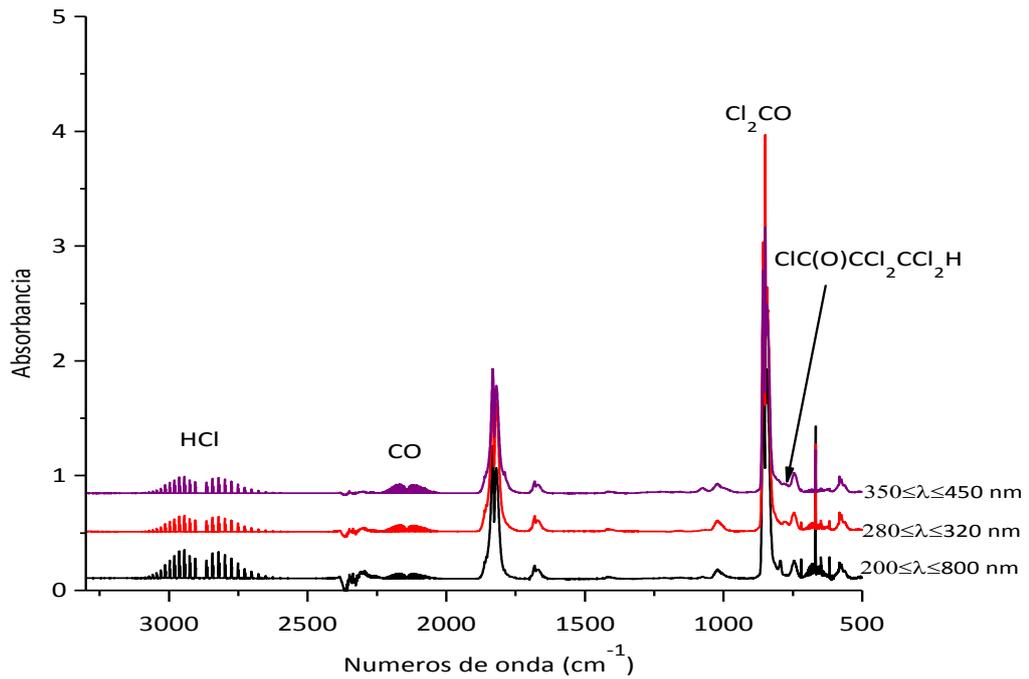


Figura 3.49 Espectros FTIR en fase gaseosa de CDA (20 mbar), CDA: O₂ (14:24 mbar) empleando luz en el rango de 280-320 nm y CDA:O₂ (14:20 mbar) empleando luz en el rango de 350-450 nm. En la figura se indican los productos obtenidos.

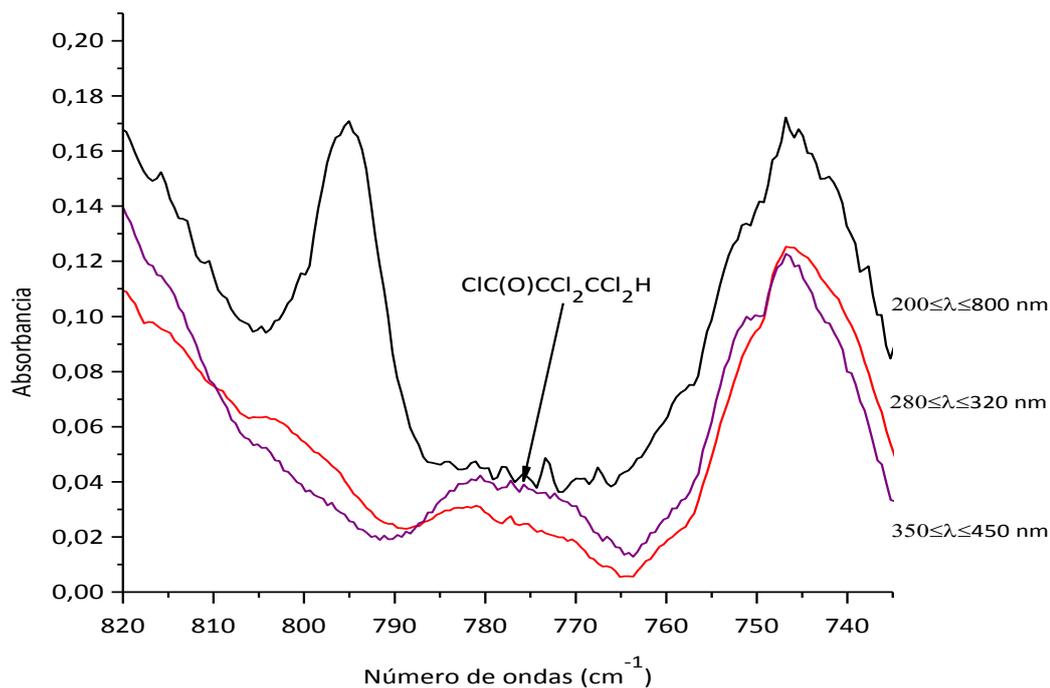
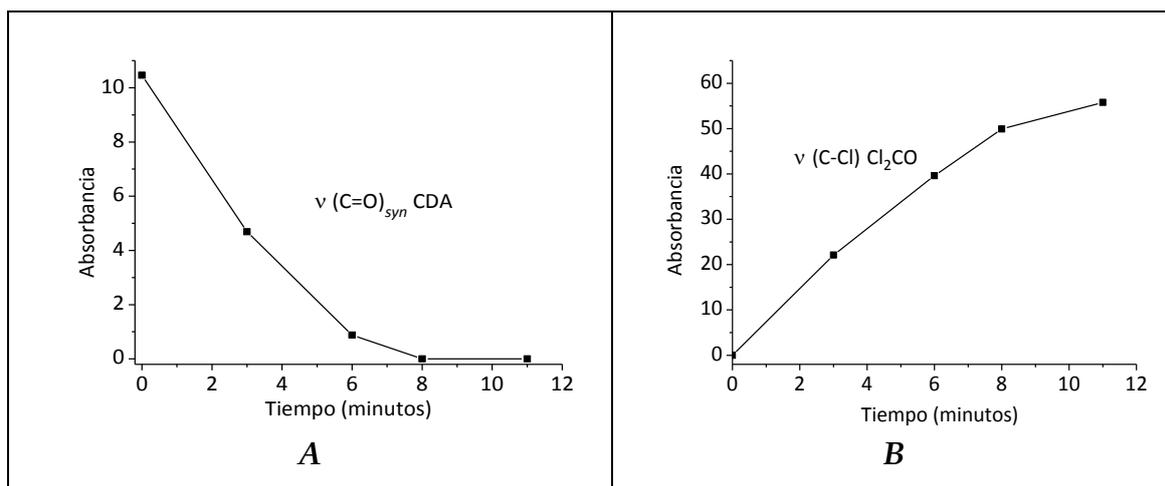


Figura 3.50 Espectros FTIR en fase gaseosa, en la región 820-735 cm⁻¹, de CDA (20 mbar), CDA:O₂ (14:24 mbar) empleando luz en el rango de 280-320 nm y CDA: O₂ (14:20 mbar) empleando luz en el rango de 350-450 nm. En la figura se indica la absorción del CTP a 780/777/774 (tipo A).



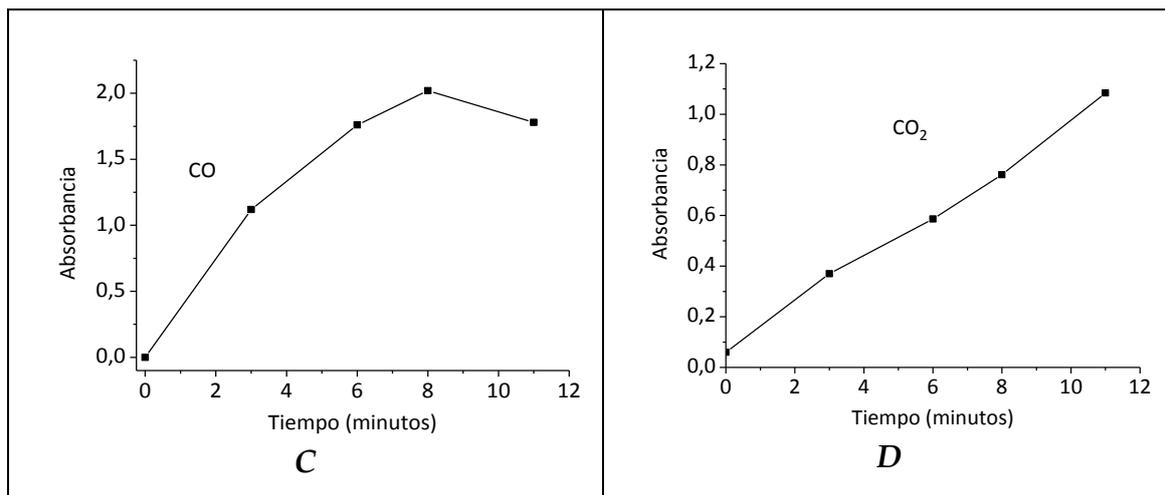
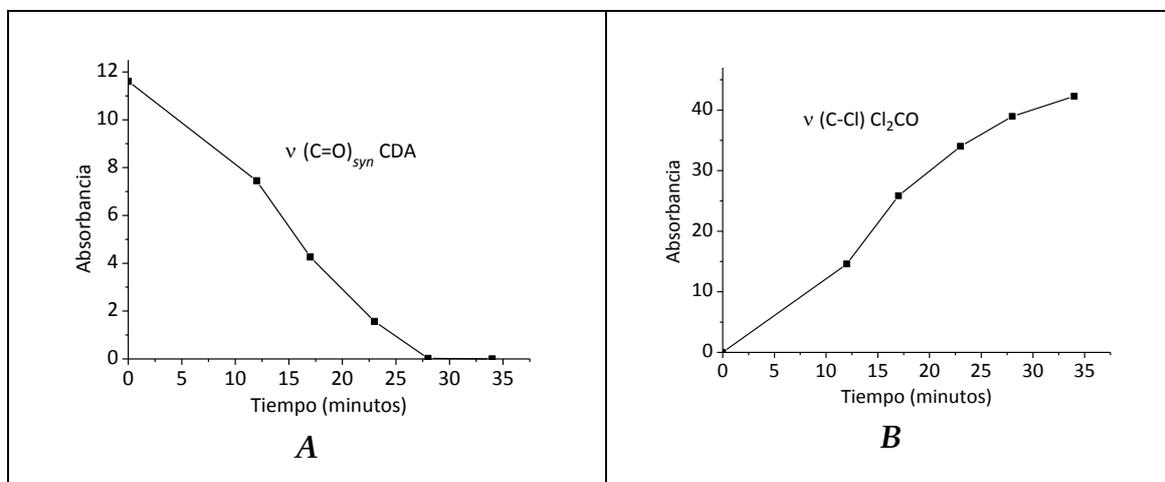


Figura 3.51 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a los siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en fase gaseosa de CDA:O₂ (14:24 mbar) empleando luz en el rango de 280-320 nm: **A:** $\nu_{(C=O)_{syn}}$ CDA (1789 cm⁻¹); **B:** $\nu_{(C-Cl)}$ Cl₂CO (849,6 cm⁻¹), **C:** CO (2144 cm⁻¹) y **D:** CO₂ (668 cm⁻¹).



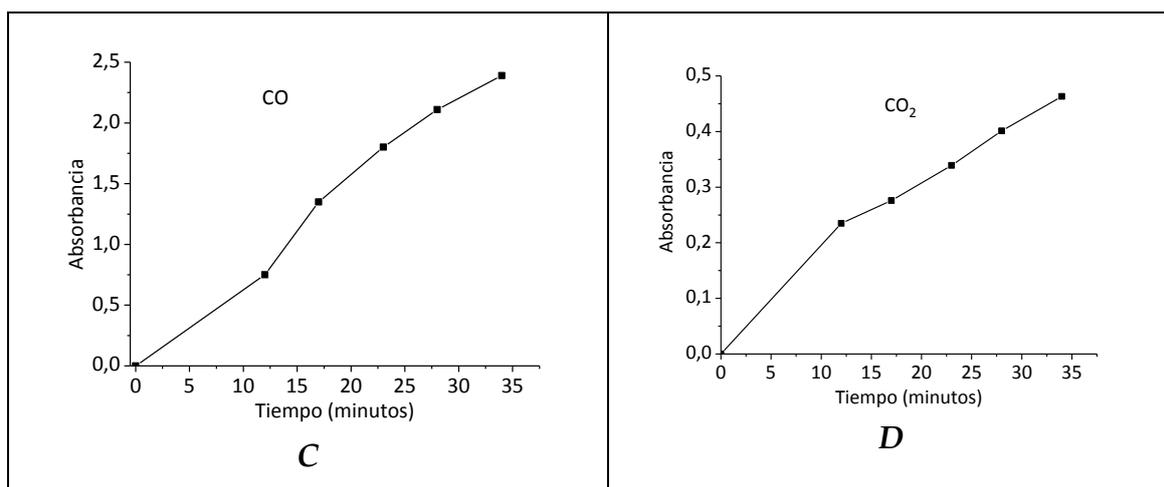


Figura 3.52 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a los siguientes sustancias involucradas en la fotólisis en fase gaseosa empleando luz en el rango de 350-450 nm: **A:** $\nu_{(C=O)_{syn}}$ CDA (1789 cm^{-1}); **B:** $\nu_{(C-Cl)}$ Cl_2CO ($849,6\text{ cm}^{-1}$); **C:** CO (2144 cm^{-1}) y **D:** CO_2 (668 cm^{-1}).

A partir del análisis de las gráficas de las **Figura 3.51** y **Figura 3.52** puede concluirse que cuando se irradia la mezcla de CDA y O_2 con luz en los rangos 350-450 y 280-320 nm, los mecanismos de reacción pueden describirse mediante la ecuación 8. Una diferencia importante es que el fosgeno no se consume, como sí lo hace al exponer la muestra a radiación de amplio espectro (200-800 nm). Esto también se ve reflejado cambio en el comportamiento del CO, lo que permite corroborar que el aumento de este producto al final de la fotólisis con luz de amplio espectro se debe a la descomposición del fosgeno. En las experiencias fotoquímicas con rangos acotados de energía también se observa la formación de CTP, proveniente de la fotólisis del CDA.

3.8 Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el CDA y oxígeno molecular

Se realizaron dos experiencias mezclando CDA, O_2 y Ar de manera que las relaciones finales en las mezclas fueron 1:10:200 y 1:20:200. Se utilizó para la mezcla gaseosa un balón de 1 litro provisto de un dedo frío. Se efectuaron 4 depósitos (1:10:200) y 3 depósitos (1:20:200) totales sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K y las condiciones de medida fueron de $0,5\text{ cm}^{-1}$ de resolución y

64 barridos. Las matrices se formaron con una proporción considerable de oxígeno molecular, es decir dopadas con O₂ debido a que si la proporción es baja, la probabilidad de encuentro de dos moléculas también es baja y la interacción entre ellas es menor en comparación a cuando se tiene una mayor proporción de oxígeno. En la **Figura 3.53** se pueden apreciar los espectros FTIR a tiempo cero del CDA y del CDA con O₂ (1:10:200 y 1:20:200). Para las matrices dopadas con oxígeno los espectros FTIR obtenidos resultaron en un aumento en el ancho de las bandas a mayor cantidad de O₂. En la **Figura 3.54** se observan los espectros FTIR de la región comprendida entre 1840 cm⁻¹ y 1740 cm⁻¹. Dicha región corresponde al estiramiento del enlace C=O de los conformeros *gauche* y *syn*. Además en la misma figura se puede observar que hay un aumento de las bandas asignadas a las especies diméricas del CDA, lo que se explica por la mayor proporción CDA:Ar en la mezcla.

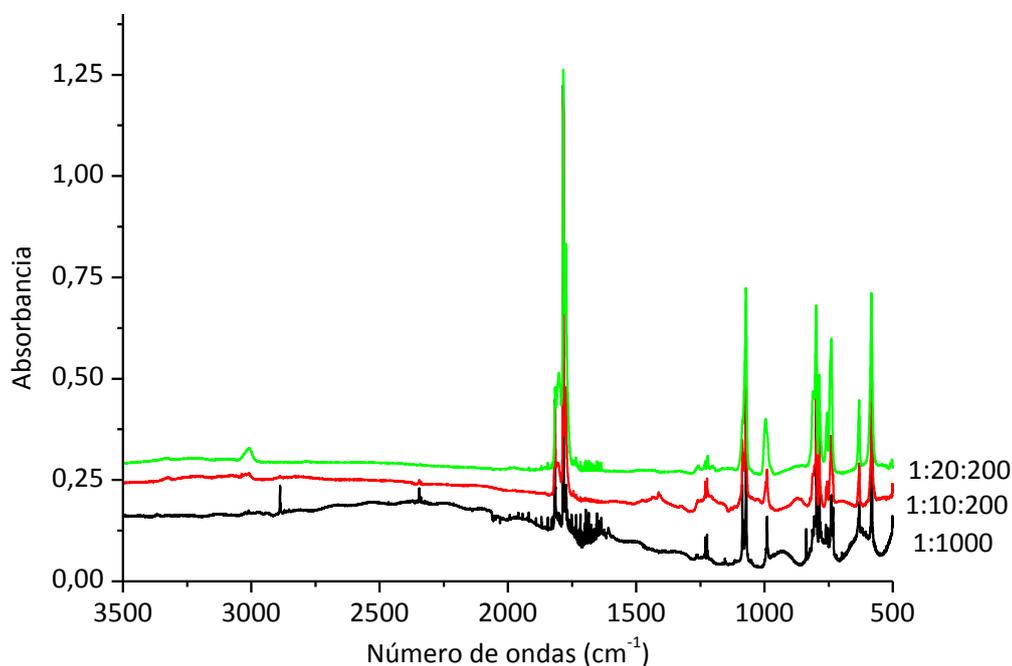


Figura 3.53 Espectros FTIR de las matrices formadas por el depósito de CDA y Ar (1:1000) y CDA, oxígeno molecular y Ar (1:10:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

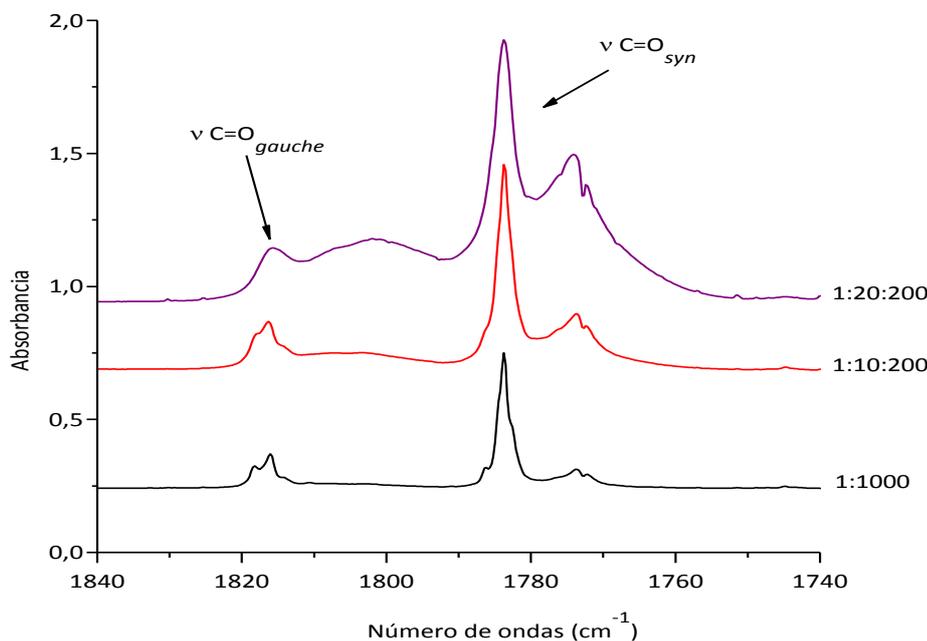


Figura 3.54 Espectros FTIR en la región comprendida entre 1840-1740 cm^{-1} de las matrices formadas por el depósito de CDA y Ar (1:1000), y CDA, oxígeno molecular y Ar (1:10:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

Cabe destacar, que ambas matrices se irradiaron con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) y con los siguientes tiempos de irradiación: 15 y 30 segundos, 1, 2, 4, 7, 12, 20, 30, 50 y 90 minutos. En la **Figura 3.55** se muestran los espectros FTIR en la región comprendida entre 2180 y 2110 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA, oxígeno molecular y Ar (CDA:O₂:Ar 1:20:200) después de la irradiación. Para la asignación de las absorciones observadas en estas experiencias se tuvo en cuenta la información de la **Tabla 3.24** correspondiente a los productos de la fotólisis del CDA en matriz de Ar. La absorción en 2154,9 cm^{-1} apareció, con baja intensidad, después de 1 minuto de irradiación y continuó prácticamente constante hasta el final de la experiencia, disminuyendo luego de los 90 minutos de irradiación. Esta banda se asignó al CO de la dicloroaceteno, en acuerdo con lo reportado por Tanaka.⁵ Las absorciones en 2149,4 cm^{-1} , 2145,0 cm^{-1} y 2137,6 cm^{-1} fueron

asignadas a los complejos moleculares formados por CHCl_3 y CO , $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$, $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ y $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$, respectivamente.

Los principales productos de la reacción fotoquímica entre CDA y O_2 en matriz de Ar son fosgeno, Cl_2CO , y dióxido de carbono, como puede observarse en la **Figura 3.56**. No se detectó en los espectros FTIR de la matriz sometida a la radiación ninguna señal que pueda ser asignada a HCl o algún complejo que involucre a esta especie. La **Figura 3.57** muestra el comportamiento temporal de las absorciones de los productos principales de la reacción fotoquímica.

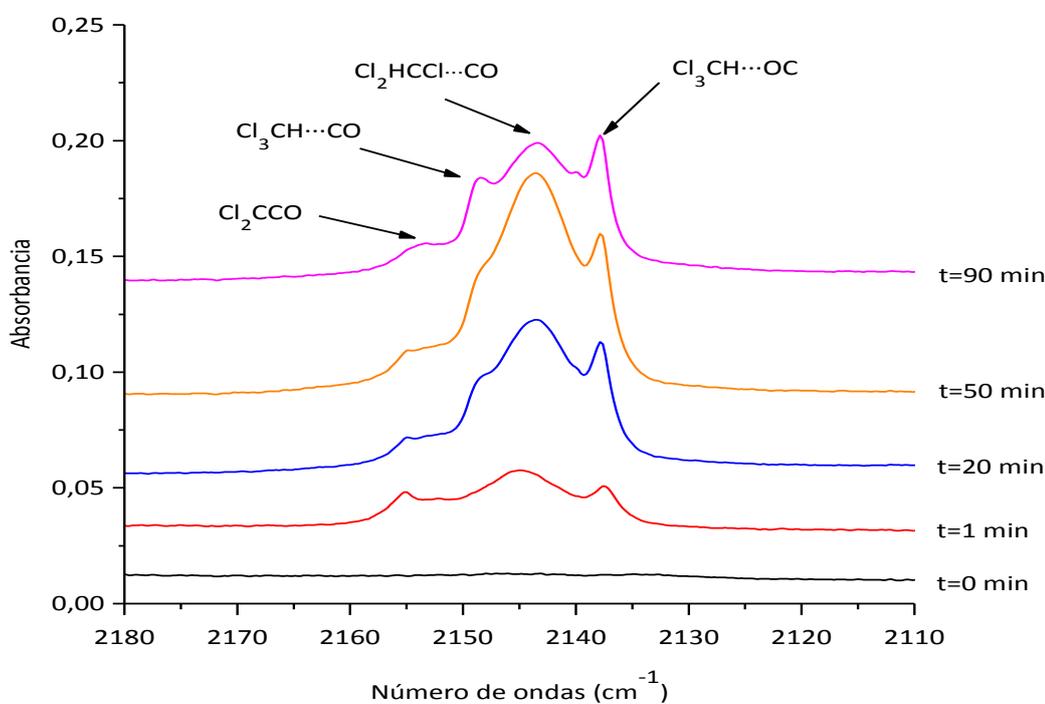


Figura 3.55 Espectros FTIR en la región comprendida entre 2180-2110 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA, oxígeno molecular y Ar (CDA: O_2 :Ar), con la proporción 1:20:200, después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de irradiación y los productos.

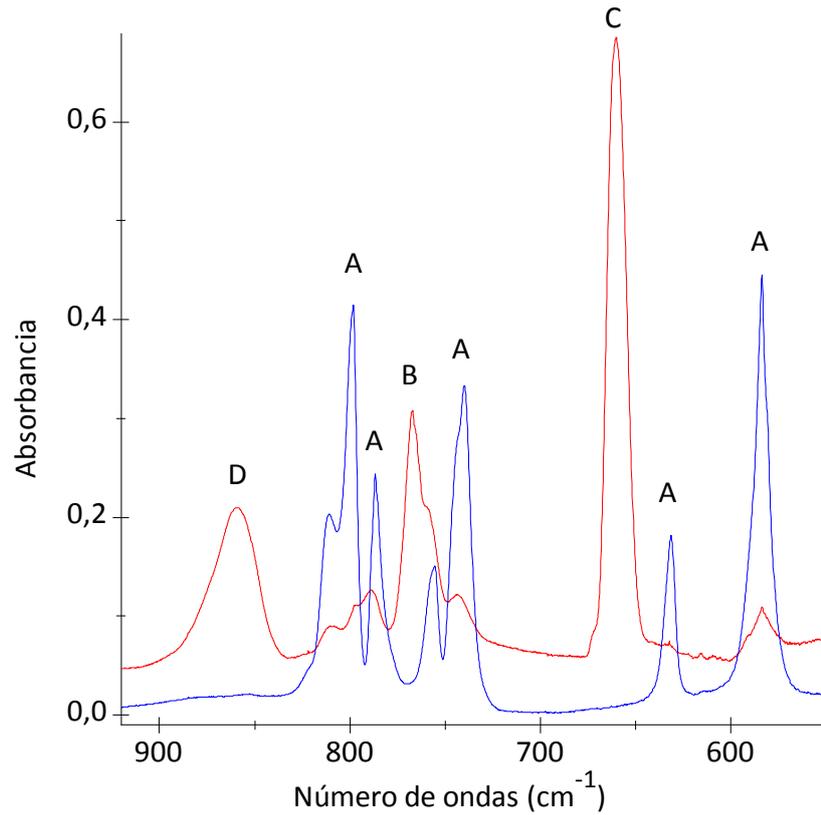


Figura 3.56 Espectros FTIR en la región comprendida entre 920 y 550 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de CDA, oxígeno molecular y Ar (CDA:O₂:Ar), con la proporción 1:20:200, antes (línea azul) y después de 50 minutos de irradiación (línea roja). El espectro fue tomado con una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 scans. En la figura se indica: A) CDA; B) CHCl₃:CO; C) CO₂ D) Cl₂CO.

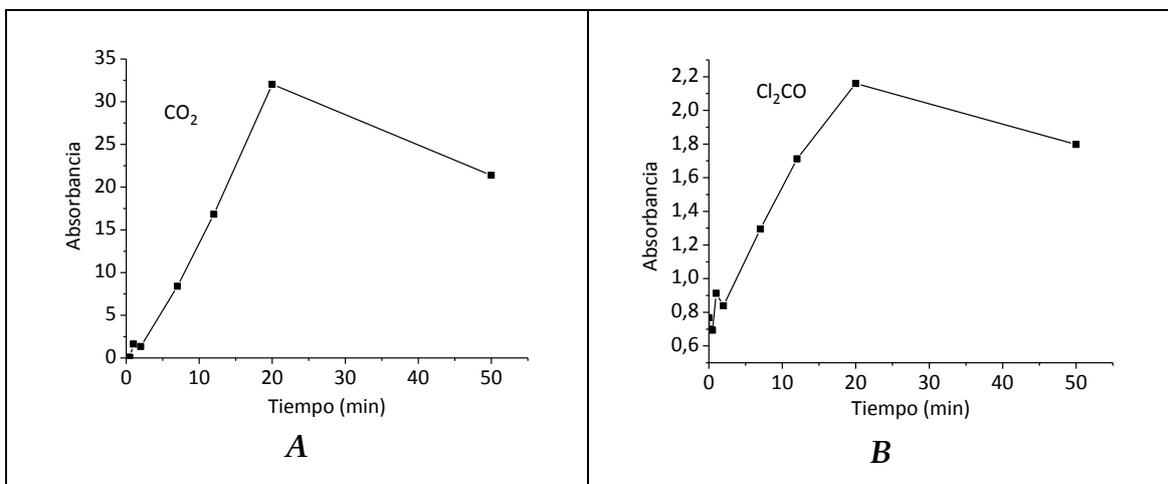
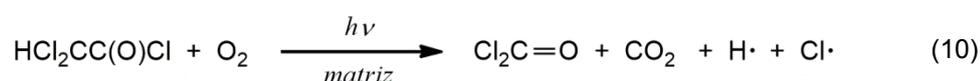


Figura 3.57 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a los productos de la reacción fotoquímica entre CDA y oxígeno molecular aislados en matriz de Ar (CDA:O₂:Ar 1:20:200). **A:** CO₂ (2342,2 cm⁻¹); **B:** Cl₂CO (858,3 cm⁻¹).

En la ecuación 10 se presenta el mecanismo principal propuesto para la reacción fotoquímica entre CDA y oxígeno molecular aislado en matriz de Ar:



Los espectros IR de una mezcla de dos componentes aislados en una matriz rígida pueden ser interpretados como compuestos por señales provenientes de diferentes sitios de matriz, algunos de los cuales contienen a cada uno de los componentes individuales y otros alojando dos moléculas (que pueden ser dos moléculas de la misma especie, o uno de cada uno de los componentes que forman la mezcla). Durante la irradiación, las especies en cada uno de los sitios de matriz evolucionarán en forma independiente. Por esta razón, además de los productos de la reacción fotoquímica entre CDA y O₂, también se observan en el espectro los productos de la fotólisis del CDA, proveniente de los sitios de matriz que solo contienen CDA. Por esta razón se observa dicloroaceteno como compuesto intermediario (**Figura 3.55**), y los complejos 1:1 formados entre CO y CHCl₃ (**Figura 3.55** y **Figura 3.56**). A medida que la relación O₂:CDA en la matriz aumenta, se incrementa la intensidad relativa de las absorciones debidas a CO₂ y Cl₂CO, con respecto a las de Cl₂CCO y de los complejos CHCl₃:CO. Esta observación confirma la hipótesis de que el mecanismo descrito por la Ecuación 10 corresponde a la reacción fotoquímica CDA/O₂, y que el resto de los productos proviene del CDA aislado en sitios que no contienen O₂. Por este motivo es muy importante, siempre que se quiera estudiar una reacción fotoquímica en condiciones de matriz, realizar en primer lugar un estudio de los reactantes aislados en las mismas condiciones, de

manera de poder distinguir qué productos provienen de la reacción y cuáles de los reactantes individuales.

3.9 Estudio del CDA en fase gaseosa en presencia de un campo eléctrico

Como se mencionó en la introducción de este Capítulo, se estudió el comportamiento del CDA cuando es sometido a un campo eléctrico variable. Para ello se empleó una celda provista de electrodos que fue totalmente diseñada y confeccionada en el CEQUINOR por el Ing. Pedro Molina junto con el grupo del taller del Centro. Para poder utilizarla fue necesario disponer de una fuente de 10000 V de voltaje máximo, que fue controlada mediante un variac y un multímetro digital (tester). Este equipamiento también fue desarrollado por el grupo de ingenieros del CEQUINOR, permitiendo de esta manera la realización de las experiencias que a continuación se detallan.

Además, como punto de partida, se tuvo en cuenta la ecuación de *Paschen*,⁴⁵ que permite calcular la tensión necesaria para crear un arco eléctrico entre dos láminas paralelas entre las que se encuentra un gas, como función de la presión del gas y la distancia entre las placas:

$$V = \frac{apd}{\ln(pd) + b}$$

V: tensión en Voltios.

p: presión (mbar).

d: distancia entre láminas (cm).

a y b: constantes que dependen de la composición del gas.

Se plantearon los siguientes objetivos iniciales:

- Observar si se produce algún cambio conformacional al aplicar un campo eléctrico.
- Identificar los productos obtenidos cuando se produce una descarga eléctrica.

3.9.1 Experiencias de CDA en fase gaseosa sometido a un campo eléctrico variable

Inicialmente, se procedió a cargar el vapor de CDA y aplicar un campo eléctrico de 1000 V, debido a que se estaba explorando la respuesta de la muestra al voltaje empleado, utilizando la fuente, el variac y el multímetro digital que fueron conectados a la celda con electrodos. Durante la aplicación del campo eléctrico se observó la formación de la chispa en la celda con electrodos y se procedió a interrumpir la aplicación del mismo y a tomar un espectro FTIR. Posteriormente, y con el fin de explorar el voltaje al cual comienza a generarse la chispa, se fue variando el voltaje aplicado desde 100 V e incrementándolo aproximadamente en 100 V cada vez. Se aplicaron los siguientes voltajes: 100, 200, 300, 500, 600 y 700 V. Se tomó a continuación de cada aplicación un espectro FTIR. Cuando la muestra contenida en la celda se expuso a un campo eléctrico de 700 V se observó nuevamente la chispa eléctrica, con lo cual, se procedió a desconectar los electrodos de la fuente y se tomó el último espectro FTIR de la celda con electrodos sin la aplicación de campo eléctrico.

En la **Figura 3.58** se pueden observar los espectros FTIR obtenidos durante las experiencias. En la misma se señalan los distintos valores de campo eléctrico aplicados para cada espectro. Se identificaron las absorciones correspondientes al CO y HCl, así como también algunas de las bandas más intensas del fosgeno, particularmente la correspondiente al estiramiento antisimétrico CCl_2 del fosgeno, ya que la banda carbonílica queda solapada con la del confórmero *gauche* del CDA.

Uno de los objetivos iniciales de estas experiencias fue explorar la posible interconversión conformacional en presencia de un campo eléctrico. Lamentablemente, las bandas características y más intensas de los rotámeros del CDA solapan con las del fosgeno, que se va formando como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico. Esto dificulta la medición de las áreas de las bandas. Por lo que puede observarse a partir de la inspección de los espectros, no se detecta un cambio drástico en las intensidades, por lo que

cualquier variación queda enmascarada por la superposición antes mencionada.

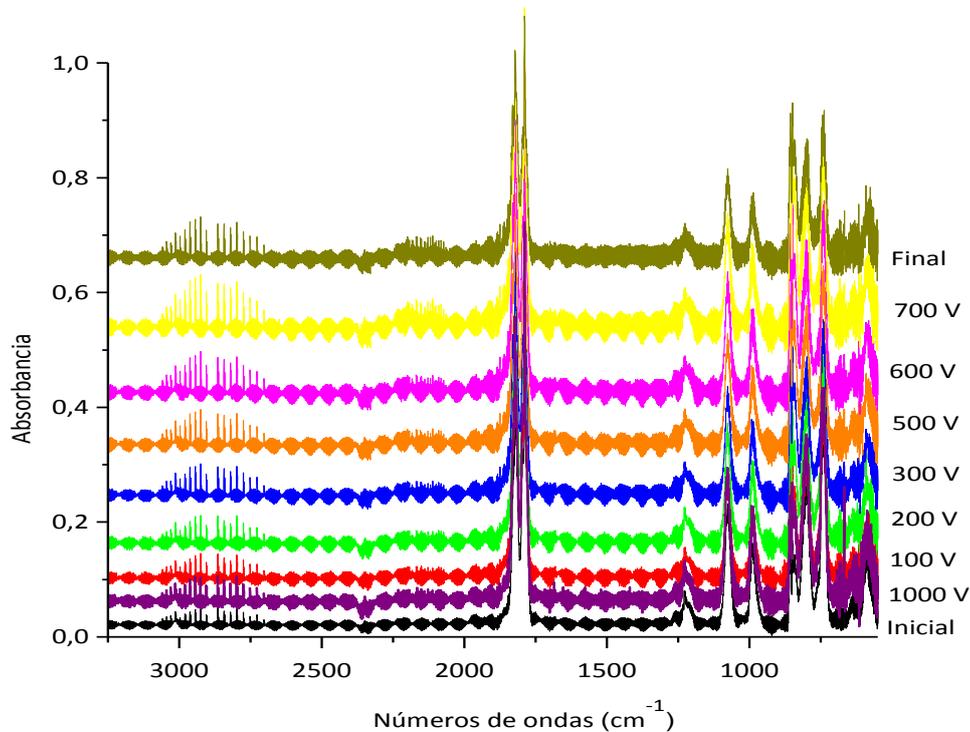


Figura 3.58 Espectros FTIR en la región 3250-550 cm^{-1} correspondientes al CDA en la celda con electrodos ($P = 30,5 \text{ mbar}$) sin y con aplicación de un campo eléctrico. Se indican los valores del campo eléctrico aplicado para cada espectro FTIR. Los espectros inicial y final corresponden a la muestra antes y después de la aplicación del campo eléctrico.

A continuación, y teniendo en cuenta los resultados descritos anteriormente, se perfeccionó el diseño de esta experiencia. Se comenzó con la aplicación de valores menores de campos eléctricos, lo que permitió dilucidar más específicamente el comportamiento del CDA como consecuencia del campo eléctrico aplicado a un valor de potencial inferior al necesario para la generación de chispa y determinar, con el análisis correspondiente de los espectros obtenidos, si hay cambio conformacional en el CDA.

Durante la experiencia se aplicaron diferentes campos eléctricos al CDA contenido en la celda con electrodos y luego se tomaron los correspondientes espectros para cada campo eléctrico en cuestión. Cabe mencionar, que se utilizó la fuente, variac y multímetro digital que se mencionaron al inicio de esta Sección y los mismos fueron conectados a la celda con electrodos. Se tomaron espectros luego de la aplicación de los siguientes valores de campo eléctrico: 260, 410, 620, 750, 980, 1240, 1500, 1910, 2300, 2500, 2000, sin aplicación de campo eléctrico, 2650, sin aplicación de campo eléctrico, 3000, 2610, 3200 y 3200 V.

A partir de un campo eléctrico de 2500 V se observó la chispa eléctrica dentro de la celda con electrodos. El potencial de 3200 V se mantuvo durante 10 minutos, que es el límite permitido para el uso de la fuente, dos veces consecutivas. En la **Figura 3.59** se encuentran representados algunos de los espectros FTIR sin y con campo eléctrico aplicado seleccionados, de un total de 20 espectros tomados.

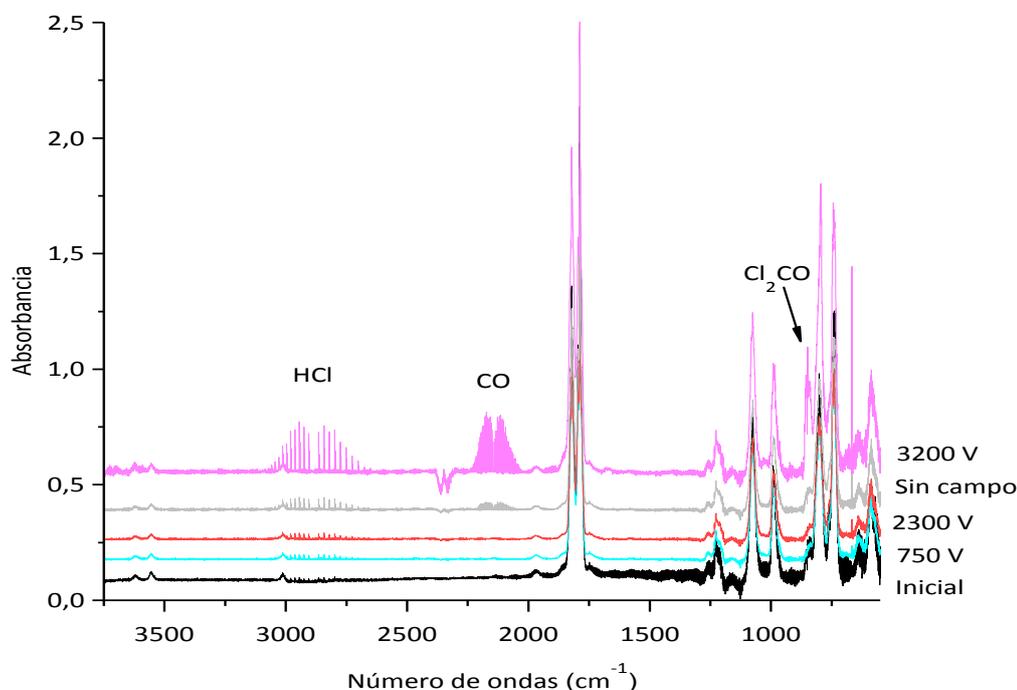


Figura 3.59 Espectros FTIR correspondientes al CDA en fase gaseosa (P = 30,5 mbar) contenido en la celda con electrodos sin y con un campo eléctrico. Se

indican los valores del campo eléctrico aplicado para cada espectro FTIR y los productos obtenidos se indican en la figura.

Durante la realización de la experiencia se consumió aproximadamente el 50 % del CDA. Este valor se determinó utilizando la absorción correspondiente al estiramiento C=O del conformero *syn* del CDA (1789 cm^{-1}), ya que como se mencionó anteriormente la absorción carbonílica del conformero *gauche* solapa con la del fosgeno.

Se concluye entonces que el CDA se descompone, cuando es sometido a una descarga eléctrica, en Cl_2CO , HCl y CO. Debido a la relativamente baja calidad de los espectros no resultó posible detectar otros productos y por lo tanto plantear un mecanismo.

3.9.2 Experiencias de CDA en fase gaseosa diluida en Ar sometido a un campo eléctrico variable

Con la finalidad de lograr el retardo en la aparición de la chispa eléctrica dentro de la celda con electrodos, se diluyeron 30,5 mbar de CDA con 440 mbar de Ar. Esto es debido a que el voltaje necesario para producir la chispa eléctrica depende de la presión (ecuación de *Paschen*).

Durante la experiencia se aplicaron los siguientes voltajes al CDA contenido en la celda con electrodos y luego se tomaron los correspondientes espectros FTIR: sin voltaje aplicado, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2600, 3400, 3800, 4200, 3600, y finalmente un último espectro sin voltaje aplicado.

En esta experiencia la chispa eléctrica se observó a partir de la aplicación de 4200 V. Además, se aplicó 21 veces el campo eléctrico de 3600 V en la celda con electrodos con la finalidad de consumir el CDA utilizando un valor de campo eléctrico menor al generador de la chispa. Este procedimiento resultaría ser más rápido con un valor mayor de campo de eléctrico aplicado (4000 V) pero la fuente que fue utilizada en la experiencia no fue preparada para tal fin.

En la **Figura 3.60** se encuentran representados algunos de los espectros FTIR sin y con campo eléctrico aplicado. Se observa la generación de CO y HCl. En comparación con las experiencias sin Ar, la producción de fosgeno fue mucho menos eficiente.

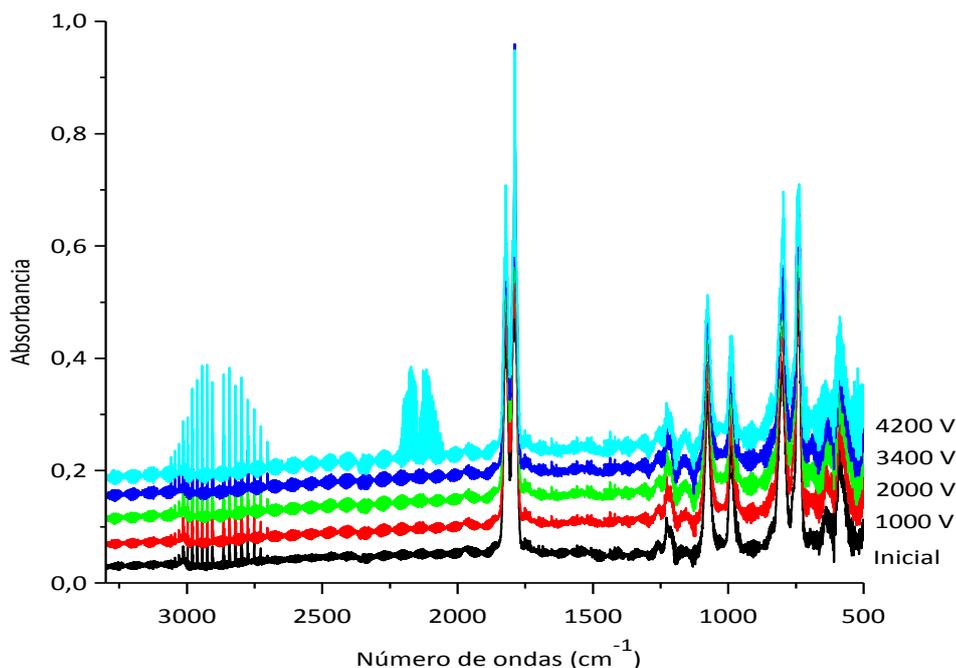


Figura 3.60 Espectros FTIR correspondientes a una mezcla gaseosa de CDA (30,5 mbar) y Ar (440 mbar) contenidos en la celda con electrodos sin y con campo eléctrico. Los valores del campo eléctrico aplicado para cada espectro FTIR se indican en la figura. El espectro inicial corresponde al vapor de CDA antes de la aplicación del campo eléctrico.

En la **Figura 3.61** se representan las intensidades de las absorciones asignadas al estiramiento C=O de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA con argón en función del campo eléctrico aplicado. Como se mencionó anteriormente en esta Sección se pudieron tomar mayor cantidad de espectros FTIR, 40 espectros en total, antes de la aparición de la chispa eléctrica. Se concluye que no se encuentran indicios perceptibles en los espectros que

muestran una diferencia en las proporciones relativas de los conformeros en función del campo eléctrico aplicado.

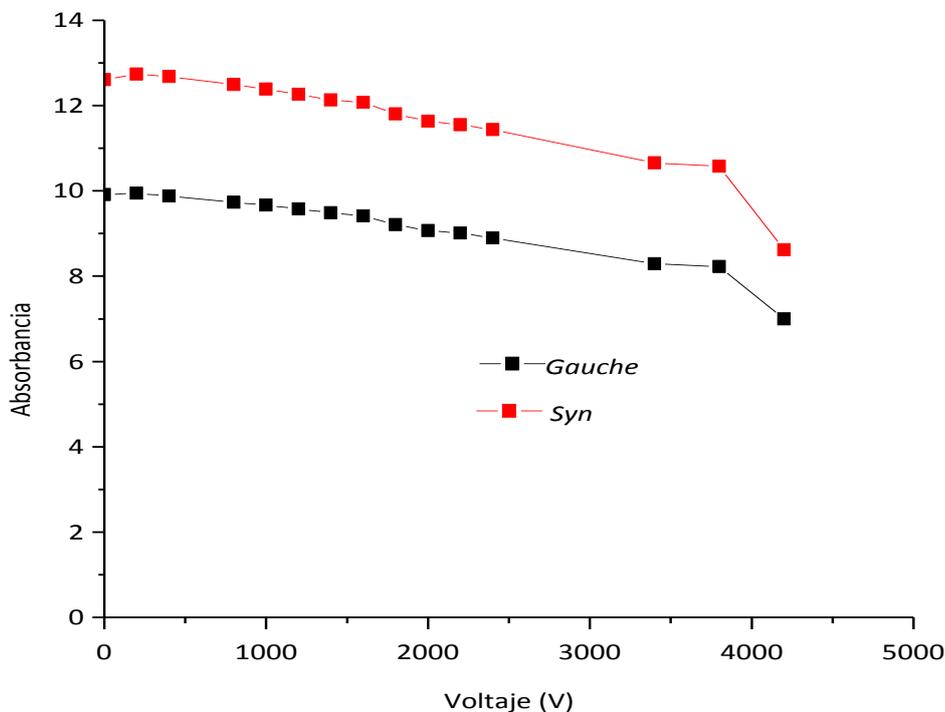


Figura 3.61 Curvas de intensidad en función del campo eléctrico aplicado de las absorciones correspondientes al estiramiento C=O de los conformeros *syn* y *gauche* del CDA en una mezcla gaseosa de CDA (30,5 mbar) y Ar (440 mbar).

3.10 Conclusiones

El espectro FTIR del cloruro de dicloroacetilo (CDA) fue interpretado completamente en término de dos conformeros en equilibrio, *syn* (el enlace H-C *syn* con respecto al enlace C=O), y la forma *gauche*, y al menos una, o probablemente dos, formas diméricas. Se realizó la asignación completa de las absorciones IR de cada uno de los rotámeros, de acuerdo al comportamiento de las bandas como consecuencia de la exposición a la radiación UV-visible de amplio espectro. Esto es debido a que las absorciones del conformero *gauche* incrementan su intensidad relativa a expensas de las de la forma *syn*, en un proceso conocido como randomización conformacional. Otro criterio utilizado para la asignación fue la comparación con los espectros simulados teóricamente

para cada uno de los confórmeros. Las bandas de las formas diméricas fueron identificadas por el aumento de la intensidad de las mismas a medida que se incrementa la proporción CDA:Ar en la matriz. El dímero más estable, (DCAC)_{2-syn}, está compuesto por dos moléculas de CDA con conformación *syn*, que interactúan a través de dos enlaces puente de H formados entre el átomo de hidrógeno de una de las subunidades con el átomo de oxígeno de la otra subunidad, formando una estructura con simetría C_i .

La fotólisis del CDA aislado en matriz de Ar da lugar a la formación de diclorocetena, probablemente coordinada a átomos de H y Cl, como un producto intermediario, que posteriormente evoluciona a medida que transcurre la fotólisis para dar diferentes complejos moleculares CHCl₃:CO con estequiometrías 1:1. La ausencia de HCl y del radical ClCO en los espectros tomados luego de la irradiación constituye una diferencia con respecto al estudio reportado previamente.⁵ Los complejos moleculares Cl₃CH··CO y Cl₃CH··OC fueron estudiados previamente, aislados a partir de la mezcla de cloroformo y monóxido de carbono en matriz de Ar.²⁷ En esta Tesis se propone también la formación de una tercera estructura, de mayor energía, Cl₂HCCL··CO, que no fue previamente reportada. Esto está de acuerdo con la estabilidad calculada teóricamente para esta especie, según la cual no se espera que pueda ser observada a partir de la mezcla directa de los componentes. Si la longitud de onda de la radiación incidente se limita a los rangos de 350–450 ó 280–320 nm, la diclorocetena es el único producto observado. Por otra parte, el CDA aislado en matriz de Ar es estable a la radiación visible.

Los productos de la fotólisis del CDA en fase gaseosa no fueron estudiados con anterioridad. En este trabajo se detectaron HCl, CO y CHCl₃. Adicionalmente, una especie no identificada fue asociada tentativamente a la molécula ClC(O)CCl₂CCl₂H, sobre la base de las señales IR que aparecen en el espectro como consecuencia de la fotólisis. El mecanismo propuesto comienza con la formación de cloruro de hidrógeno y diclorocetena, Cl₂C=C=O, que inmediatamente se descompone en CO y el radical diclorocarbeno. Subsecuentemente se produce la inserción de este birradical en el enlace C–C de

otra molécula de CDA para dar $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$. También se propone un segundo mecanismo concertado que da origen a la formación de cloroformo y monóxido de carbono, aunque menos importante.

Las diferencias en los mecanismos de fotólisis del CDA en matriz de Ar y en fase gaseosa pueden ser fácilmente explicables. Por un lado, los experimentos de matrices se realizan a partir de muestras altamente diluidas y están restringidos fundamentalmente a mecanismos unimoleculares. Adicionalmente, es posible aislar especies poco estables o formas de mayor energía. Por otra parte, en las experiencias en fase gaseosa pueden existir mecanismos con una molecularidad mayor, como en el caso de la formación de $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, que involucran necesariamente dos moléculas de CDA.

La reacción fotoquímica de CDA y oxígeno molecular genera fosgeno y dióxido de carbono, tanto en matriz como en fase gaseosa. La mayor diferencia es la formación de HCl en fase gaseosa, y la ausencia de este fotoproducto en matriz de Ar. La formación de CO en fase gaseosa puede ser atribuida fundamentalmente a la conocida descomposición fotoquímica del fosgeno. En la **Figura 3.62** se presenta un resumen esquemático de los diferentes mecanismos en las diferentes fases estudiadas.

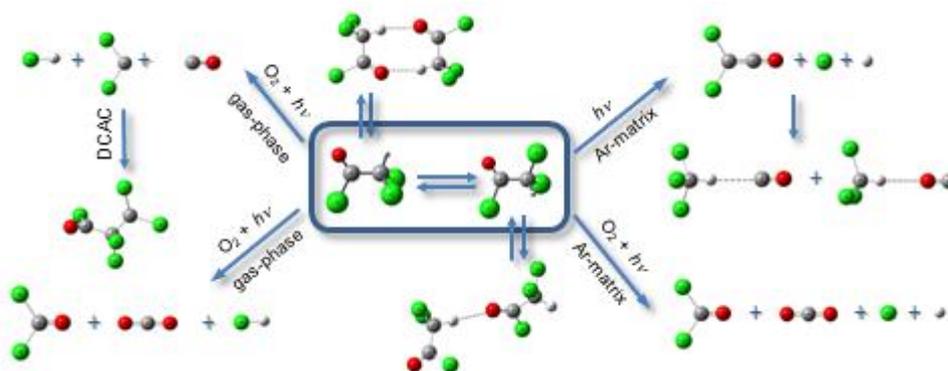


Figura 3.62 Representación esquemática de los mecanismos fotoquímicos del CDA en ausencia y en presencia de O_2 , en fase gaseosa y en matriz de Ar.

Referencias Bibliográficas

-
- 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.
- ⁴ Wiltshire, K.; Almond, M. y Mitchell, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 58.
- ⁵ Tanaka, N. *Open. J. Phys. Chem.* **2014**, 4, 117.
- ⁶ Seth-Paul, W. A. *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, 403.
- ⁷ Shen, Q. y Hilderbrandt, R. *J. Mol. Struct.* **1980**, 70, 161.
- ⁸ Miyake, A., Nakagawa, I., Miyazawa, T., Ichishima, I., Shimanouchi, T. y Mizushima, S. *Spectrochim. Acta.* **1958**, 13, 161.
- ⁹ Woodward, A. J. y Jonathan, N. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 798.
- ¹⁰ Fausto, R. y Teixeira-Dias, C. *J. Mol. Struct.* **1986**, 144, 241.
- ¹¹ Durig, J.; Bergana, M. y Phan, H. *J. Mol. Struct.* **1991**, 242, 179.
- ¹² Soifer, G. B. y Feshin, V. P. *J. Struct. Chem.* **2006**, 47, 371.
- ¹³ Kogure, N.; Ono, T.; Suzuki, E. y Watari, F. *J. Mol. Struct.* **1993**, 296, 1.
- ¹⁴ Rowland, B. y Hess, W. P. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, 101, 8049.
- ¹⁵ Tanaka, N y Nakata, M. *IRJPAC.* **2014**, 6, 762.
- ¹⁶ Christiansen, C. y Francisco, J. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 9163.
- ¹⁷ Colman Lerner, J. E.; Muller, A.; Aguilar, M.; Matamoros, N.; Sanchez, E. Y.; Ditondo, J.; Herbarth, O.; Massolo, L.; Wichmann, G. y Porta, A. *Segundas Jornadas de investigación y transferencia 2013.* Departamento de Hidráulica, Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata. **2013**.
- ¹⁸ Ficha de datos de seguridad. Sigma-Aldrich de Argentina S.R.L. **2019**, 1.
- ¹⁹ Perutz, R. y Turner, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 462.
- ²⁰ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.;

Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. y Pople, J. A. Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

²¹ GaussView 4.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

²² Cotton, A. *La Teoría de grupos aplicada a la Química*. 1991, México, DF, México, Editorial Limusa.

²³ Scott, A. y Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.

²⁴ Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of standards and technology. <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

²⁵ Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

²⁶ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 486.

²⁷ Ito, F. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014505-1.

²⁸ Romano, R. M. y Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 5298.

²⁹ Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P. y Bahuo, M. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 2624.

³⁰ Davidovics, G.; Monnier, M. y Allouche, A. *Chem. Phys.* **1991**, *150*, 395.

³¹ Theobald, C. W. y Hundred, C. Process for making polyhalogenated straight-chain aliphatic carboxylic acid halides, United States Patent office, serial No 565571. **1946** cl. 260.

³² Korhonen, I. O. O. *J. Chromatogr.* **1981**, *213*, 63.

³³ Laato, H. y Hautoniemi, L. *Suomen Kem.* **1968**, *41*, 266.

- ³⁴ Romano R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. y Greene, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5794.
- ³⁵ Romano, R. M.; Della Védova, C. O. y Downs, A. J. *Chem. – E.J.*, **2007**, 13, 8185.
- ³⁶ Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S. y Smith, C. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 514.
- ³⁷ Catalano, E. y Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 80, 1054.
- ³⁸ Overend, J. y Evans, J. C. *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1817.
- ³⁹ Tipler, P. A. y Llewellyn, R. A. **2008**. *Modern Physics*. New York, Unit States of America. W. H. Freeman and Company.
- ⁴⁰ Theobald, C. W.; Hundred, C. Process for making polyhalogenated straight-chain aliphatic carboxylic acid halides, United States Patent office, 2411982, **1946**.
- ⁴¹ Korhonen, I.O.O. *J. Chromatogr.* **1981**, 213, 63.
- ⁴² Ruoff, A. y Bürger, H. *Spectrochim. Acta.* **1970**, 26A, 989.
- ⁴³ Lukaski, A. C. y Muggli, D. S. *Catal. Lett.* **2003**, 89, 129.
- ⁴⁴ Babad, H. y Zeiler, A. G. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 75.
- ⁴⁵ Paschen, F. A. *D. P.* **1889**, 273, 69.

4.1 Introducción

Como se mencionó en la introducción general de esta Tesis, los compuestos orgánicos volátiles (COV) son importantes desde el punto de vista medioambiental debido a que pueden influir en la destrucción de la capa de ozono y como precursores del ozono troposférico.¹ Los COV clorados, como el tricloroetileno (TCE), son ampliamente usados como desengrasantes de metales, disolventes de adhesivos, fabricación de textiles, decapado de pintura, limpieza en seco, fumigantes y desinfectantes.²

En un trabajo de Ta-You Wu³ se reportaron las bandas de absorción infrarroja del TCE y Bernstein⁴ investigó el espectro infrarrojo del TCE en fase gaseosa y su correspondiente asignación. Además, Shimoszawa *et al.*⁵ determinaron el espectro del TCE en solución de CCl₄ y que la absorción IR asignada al estiramiento C-H (3099 cm⁻¹) en el espectro en fase gaseosa presenta un contorno tipo A. Whiltshire *et al.*,⁶ reportaron las principales absorciones del TCE en condiciones de matriz de Ar junto con las asignaciones.

La fotoquímica del TCE fue estudiada por diferentes autores. En primer lugar, el trabajo de Li *et al.*⁷ consistió en investigar el mecanismo de degradación e identificar los posibles subproductos nocivos en el proceso de fotólisis de TCE en solución acuosa. Para la irradiación se empleó una lámpara de Hg de luz UV (200-300 nm). Además, plantearon mecanismos de reacción y un modelo cinético que permitió la determinación de parámetros tales como rendimientos cuánticos y constantes de velocidad de reacción. La irradiación UV se realizó en un reactor de acero inoxidable y para determinar las concentraciones de TCE y otros intermediarios orgánicos volátiles se empleó cromatografía gaseosa (HP6890). Además para obtener los espectros de absorción del TCE y ácidos orgánicos en concentraciones conocidas se empleó un espectrofotómetro UV-Vis. El TCE a los 10 minutos de irradiación se consume y se generan diferentes productos, mono y dicloroacetileno, formaldehído, mono y dicloroacetaldehído, iones cloruro, ácido dicloroacético, 1,2 dicloroetileno, glioxal, ácido oxálico y ácido glicólico. A partir

del análisis de las gráficas obtenidas (concentración en función del tiempo de irradiación) plantean un mecanismo de reacción para la fotólisis del TCE en fase acuosa. En el mecanismo propuesto tienen en cuenta que una ruptura homolítica de un enlace C-Cl genera un radical clorovinílico y un radical cloruro. En un trabajo posterior publicado en el año 2014, Dobaradaran, *et al.*⁸ informaron que la solución acuosa de TCE produce intermediarios de reacción como cloroacetaldehído, ácido cloroacético y cloroformo cuando es expuesta a luz UV. Además mencionan que el cloruro es el producto final mayoritario. El interés principal en este trabajo es evaluar la eficiencia del proceso de eliminación y degradación del TCE y PCE (policloroetileno) en concentraciones milimolares de muestras de aguas contaminadas. Para ello emplean fotólisis UV y UV/H₂O₂. Ambas técnicas se llevaron a cabo en un reactor a 25 °C y se emplea una lámpara de Hg para irradiar con 60,1 μ Einstein/m.seg a 254 nm. Para determinar TCE, PCE, cloroformo, cloroacetaldehído y dicloroacetaldehído se empleó GS-MS (Shimadzu-QP2010). Como conclusión, según los datos obtenidos enuncian que los ácidos haloacéticos que son productos de la fotólisis UV del TCE y PCE no serían un problema en el agua potable (considerando que están en bajos niveles de impacto ambiental). Cuando se emplean concentraciones mayores a 1 mg/l es más favorable emplear UV/H₂O₂ para la degradación de TCE y PCE por su mayor eficiencia de degradación y menor riesgo de formación de intermediarios nocivos. Blystone *et al.*⁹ estudiaron el TCE empleando un equipo formado por un reactor cilíndrico con una lámpara de Xe en el medio. La muestra es inyectada y le dan un tiempo considerable para evaporado y mezclado. Las condiciones son presión atmosférica y la temperatura del gas es de 300 a 340 K. Además, emplean cromatografía gaseosa (HP5890 modelo 2) para analizar los reactivos que se extraen del reactor luego que apagan la lámpara. Observan que el TCE muestra un decaimiento de su concentración con el tiempo de irradiación siguiendo una cinética de fotooxidación no logarítmica lineal y rendimientos cuánticos aparentes mayores que la unidad. A continuación, proponen un mecanismo de reacción

basado en la fotooxidación inducida por cadena de átomos de cloro. Los productos de fotólisis fueron cloruro de dicloroacetilo, fosgeno, dióxido de carbono y iones cloruro que aparecen luego de la hidrólisis de los productos gaseosos. Haag *et al.*¹⁰ reportaron el estudio del TCE luego de colocar muestras líquidas en un reactor a escala piloto. Para la irradiación se emplearon lámparas de Xe con una potencia de 3,7 kW a 5 Hz y 30 Hz. El reactor consiste en un cilindro de acero inoxidable de 0,5 m de diámetro y 1 m de largo. Se inyectaron volúmenes conocidos de las muestras y se esperó a que evaporen y se mezclen. Luego de irradiar a 1 atm y entre 298 y 338K, proceden a tomar muestras para análisis de TCE y CHCl₃ a diferentes tiempos de reacción. Además emplearon otro reactor para estudios de muestras en campo (Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (LLNL) en Livermore). Este reactor es de acero inoxidable y tiene 1,1 m de diámetro y 15,5 cm de altura. Las muestras que fueron extraídas de ambos reactores se analizaron mediante cromatografía de gases (Hewlett-Packard 5890 Serie II equipado con una columna capilar J&W 624 de 30 m). En este trabajo observaron que los productos de fotooxidación del TCE eran cloruro de dicloroacetilo principalmente y monóxido de carbono lo cual concuerda con el mecanismo de reacción que plantean dónde muestran que los compuestos que reaccionan con Cl por adición o abstracción del átomo de H para producir un radical centrado en el carbono al que se une un cloro sufrirá una fotooxidación en cadena. Por otro lado, Waters *et al.*¹¹ publicaron que, en presencia de humedad, el TCE se descompone para generar productos ácidos, como el cloruro de hidrógeno y ácido tricloroacético.

En un trabajo publicado por Den *et al.*¹² presentan resultados provenientes del estudio fotoquímico del TCE en fase gaseosa y proponen mecanismos de reacción. Para realizar esta investigación se emplea un sistema integrado en el que la fotooxidación ultravioleta (UV) es seguida por filtración por bioperfusión (BTF). Este método para la purificación de corrientes de gas contaminadas con TCE o PCE es conocido como UV-BTF. Los estudios de fotooxidación UV se realizaron en un reactor de flujo pistón para evaluar la cinética de descomposición en fase gaseosa

de TCE y PCE, la estimación de las constantes de velocidad y determinar los productos de reacción. Además, emplearon cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GS-MS) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para determinar los productos generados por la fotooxidación ultravioleta. En este trabajo reportaron que los productos de fotooxidación del TCE obtenidos fueron CDA, Cl_2CO , CO_2 , HCl y CO. El mecanismo propuesto considera que la formación y propagación del radical cloro, que es un potente oxidante, es responsable de la fotooxidación del TCE y PCE.

En bibliografía se encontraron reportes del estudio de la oxidación fotocatalítica del TCE empleando TiO_2 como catalizador^{13,14,15,16}. En estos trabajos el TiO_2 es usado para estudios medioambientales debido a que es estable, de bajo costo y tiene una absorción ultravioleta que solapa parcialmente el espectro solar.⁹

En este trabajo se presentan estudios fotoquímicos del TCE y mezclas de TCE con oxígeno molecular, en fase gaseosa y en matrices criogénicas. El seguimiento de la evolución de estos sistemas se realizó mediante espectroscopia FTIR, con especial atención a la detección de especies intermediarias que posibiliten el planteo de los mecanismos de reacción. La diferencia fundamental con las investigaciones previas es que las experiencias presentadas en esta Tesis se realizaron en condiciones de vacío, es decir en ausencia de aire y humedad ambiente. Esto posibilita identificar los productos de la fotólisis o de la reacción fotoquímica bajo estudio, sin la intervención de otras especies, ya sea como reactantes o como catalizadores. Por ejemplo en algunos de los trabajos descritos anteriormente no mencionan si existe oxígeno en la mezcla de reacción, pero luego plantean mecanismos donde el TCE reacciona en presencia de oxígeno mediante una fotooxidación. En los estudios fotoquímicos realizados entre el TCE y O_2 , tanto en fase gaseosa como aislados en matrices, se varió la cantidad relativa de cada sustancia inicial (TCE: O_2), con el objetivo de analizar la incidencia de estos cambios en los productos formados.

Previo al estudio fotoquímico, se analizaron los espectros FTIR del TCE y del TCE deuterado, sintetizado en este trabajo de Tesis, tanto en fase gaseosa como aislado en matrices de gases inertes, teniendo en cuenta las asignaciones reportadas. Se prestó especial atención a la asignación de las bandas de los diferentes isotopólogos/isotopómeros del TCE y del *d*-TCE, distinguibles en los espectros de matrices debido a la drástica disminución de los anchos de bandas. Los espectros IR experimentales, en especial aquellos correspondientes a especies intermediarias reactivas o complejos moleculares, fueron comparados con los simulados con métodos teóricos, lo que resultó de gran ayuda para la asignación de los mismos.

Además, se realizó el estudio de la reacción fotoquímica entre TCE y SO₂ en fase gaseosa y en matrices de argón. El SO₂ se genera por la emisión volcánica, la actividad biogénica, que es la principal fuente natural de azufre atmosférico, y por la combustión de carbón y petróleo que representa alrededor del 90 % del total de azufre emitido por el hombre.^{17,18}

En este Capítulo se presentan además los resultados obtenidos cuando se expuso al TCE y a la mezcla gaseosa TCE y H₂O a diferentes campos eléctricos. La celda para gases con campo eléctrico variable fue descrita en el Capítulo 2 Sección 2.3. De forma semejante al CDA, el TCE se encuentra en la atmósfera,¹⁹ con lo cual se realizaron dichas experiencias teniendo especial atención en los productos generados. Estas experiencias pretenden simular en el Laboratorio los rayos producidos por las tormentas eléctricas. Además, se realizaron experiencias con la mezcla gaseosa de TCE y H₂O en la celda para gases con campo eléctrico variable, con el objetivo de generar el radical hidroxilo y estudiar su reacción con el TCE. Como es sabido, el hidroxilo es un componente de la atmósfera que reacciona con impurezas antropogénicas y naturales, considerado como el “detergente” atmosférico.²⁰ Lamentablemente, por problemas experimentales relacionados con el diseño y materiales empleados para la construcción de la celda, se obtuvieron impurezas que no permitieron sacar conclusiones confiables sobre estas reacciones.

4.2 Metodología experimental

4.2.1 CCl_2CClH , TCE

Se utilizó una muestra de TCE comercial marca Cicarelli de 99,5 % de pureza. El TCE es un líquido incoloro cuya presión de vapor a 20 °C es 81,3 mbar.²¹ La pureza del reactivo fue controlada, antes de cada una de las experiencias, a través de espectros FTIR en fase gaseosa por comparación con el espectro reportado en bibliografía.⁴ En la **Figura 4.1** se muestra el espectro FTIR del vapor de TCE. El espectro FTIR se midió en la celda de gases de 10 cm de camino óptico que fue descrita en el Capítulo 2 Sección 2.2 empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 barridos. A partir del análisis del espectro IR se determinó que correspondía a una muestra en estado vapor pura, por lo cual no fue necesario realizar una purificación posterior.

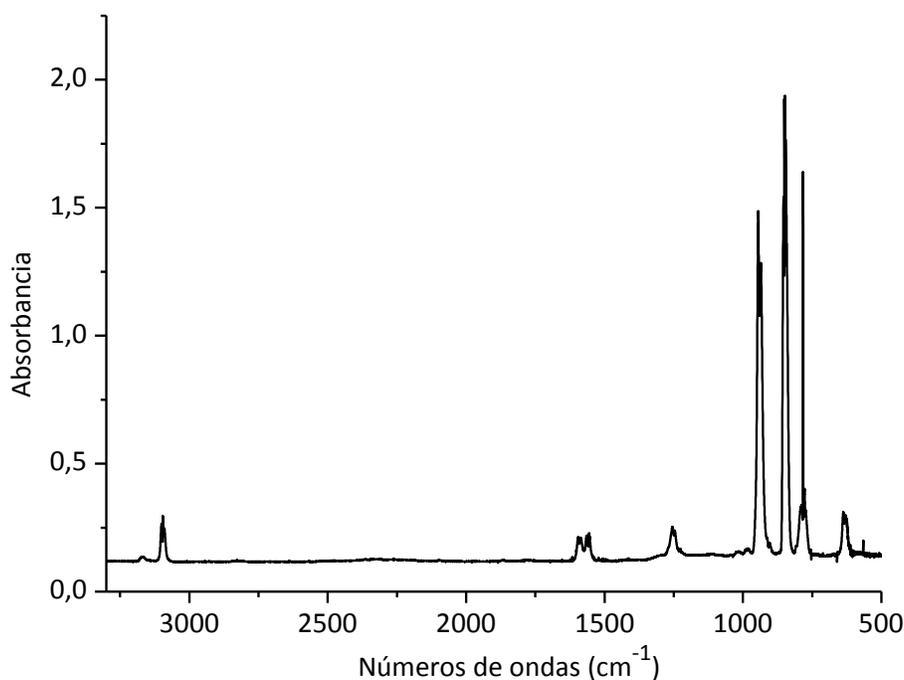


Figura 4.1 Espectro FTIR en la región 3300-500 cm^{-1} en fase gaseosa correspondiente a 27 mbar de la muestra de TCE. Se empleó una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 barridos empleando la celda de gases con 10 cm de camino óptico a 24 °C.

4.2.2 Obtención del TCE deuterado, *d*-TCE

Como se mencionó en el Capítulo 2 Sección 2.9, se llevó a cabo la obtención del TCE deuterado (*d*-TCE) por una reacción de intercambio con D_2O reportada por Francis *et al.*²² Para el intercambio se utilizó un equipo de reflujo y el aislamiento y purificación se llevó a cabo mediante una destilación fraccionada a presión normal.

La experiencia consistió en tres intercambios entre hidrógeno y deuterio. Se utilizaron como muestras para el segundo y tercer intercambio, el destilado obtenido del primer y segundo intercambio, respectivamente. A todos los destilados se les tomó el correspondiente espectro FTIR, siguiendo de esta manera la experiencia y determinando el grado de deuteración alcanzado. Luego de los tres intercambios sucesivos se logró un 92 % de intercambio entre hidrógeno y deuterio para el TCE. El porcentaje de deuteración (suponiendo que los coeficientes de absorptividad son iguales) fue calculado considerando el valor de las áreas correspondientes a las bandas IR asignadas a los estiramientos C–H y C–D, a 3095,2 y 2310,8 cm^{-1} , respectivamente. Los valores obtenidos en cada intercambio fueron 46 %, 83 % y 92 %, respectivamente. En la **Figura 4.2** se muestran los espectros FTIR obtenidos luego de cada uno de los intercambios y el espectro FTIR correspondiente al TCE sin deuterar.

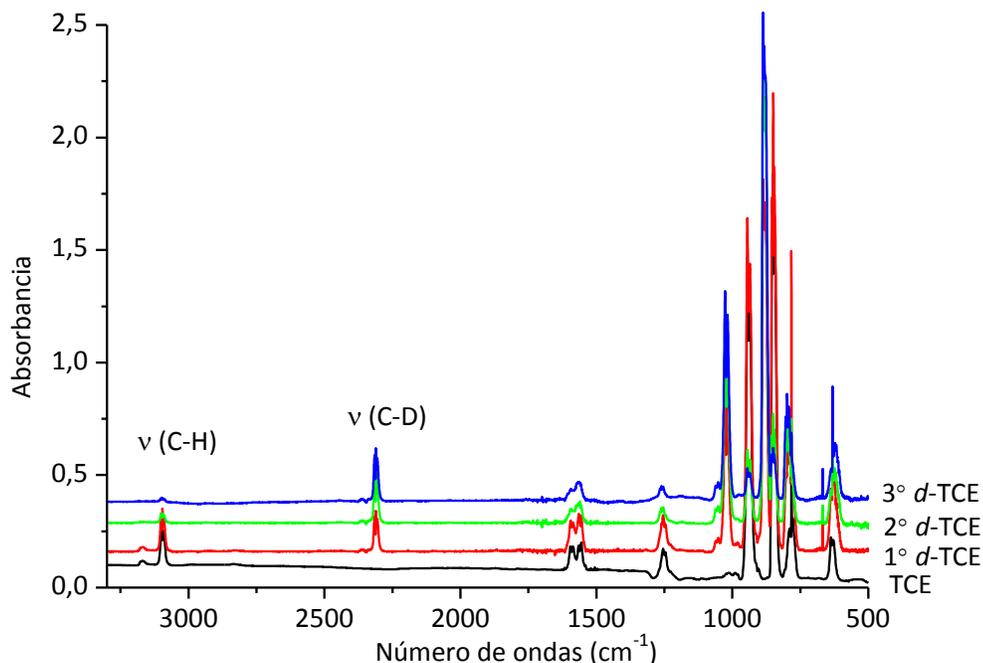


Figura 4.2 Espectros FTIR en fase gaseosa correspondientes a 22 mbar de la muestra de TCE y de los destilados obtenidos durante la deuteración luego de cada intercambio (1°, 2° y 3° intercambio). Además, se indican las absorciones correspondientes a los estiramientos ν (C-H) del TCE y ν (C-D) del *d*-TCE. Se empleó una resolución de 1 cm^{-1} y 32 barridos empleando la celda de gases con 10 cm de camino óptico a $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3 Preparación de las muestras

Se realizaron diferentes experiencias utilizando TCE teniendo como objetivos estudios fotoquímicos en fase gaseosa del compuesto puro, en presencia de oxígeno molecular y en presencia de dióxido de azufre. Además se realizaron estudios fotoquímicos de TCE y *d*-TCE en condiciones de matriz de argón y de nitrógeno, y en presencia de oxígeno molecular y de dióxido de azufre en matriz de argón. También se estudió la descomposición del TCE y de la mezcla gaseosa de TCE y agua mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Todas las muestras de TCE utilizadas en las experiencias fueron gaseosas por lo cual se manipularon en línea de vacío. Para las experiencias en fase gaseosa se utilizó una celda para gases en forma de cruz (descrita en el Capítulo 2 Sección 2.2). Esta celda permite irradiar y coleccionar simultáneamente espectros FTIR ya que posee dos ventanas de KBr, de CsI o de silicio (transparentes al IR) y dos ventanas de cuarzo. En una experiencia típica de fotoquímica en fase gaseosa se coleccionan los espectros blanco (*background*) de la celda vacía con igual resolución y número de barridos que se utilizarán para coleccionar los espectros de la muestra. Una vez coleccionados los blancos se procede a cargar en la línea de vacío la celda con el vapor de TCE o las mezclas de TCE ya sea con oxígeno molecular o con dióxido de azufre. Posteriormente se toman los espectros IR del TCE o de la mezcla antes de irradiar. Estos espectros iniciales permiten verificar la pureza de los reactivos y evaluar la posibilidad de que haya ocurrido una reacción química en el intervalo de tiempo entre que se carga la celda y se inicia la irradiación de la muestra. Luego se comienza la irradiación al mismo tiempo que se van coleccionando espectros para poder seguir los cambios de la reacción *in-situ*. La irradiación se realizó empleando un lámpara UV-Vis de Hg-Xe de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm), la cual fue detallada en el Capítulo 2 Sección 2.6. A la salida de la lámpara se colocó un filtro de agua, que permite filtrar la radiación infrarroja y minimizar los efectos de calentamiento. La potencia empleada para la irradiación fue de 800 W. Una vez finalizada la irradiación se continuaron tomando espectros por un lapso de tiempo. Los espectros FTIR se coleccionaron empleando un espectrofotómetro Nexus Nicolet descrito en el Capítulo 2 Sección 2.4 en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Se empleó una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 barridos cuando se midieron espectros antes y después de irradiar, mientras que durante la irradiación la resolución empleada fue de 1 cm^{-1} y el número de barridos de 4 cm^{-1} . La elección de estos parámetros para coleccionar los espectros IR durante la irradiación es debido al hecho de intentar seguir los cambios producidos en la reacción al mismo tiempo que se

colecta un espectro razonable, lo cual resulta en un compromiso entre el tiempo de medida y la calidad del espectro.

Para las experiencias fotoquímicas en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas se utilizó el equipo descrito en el Capítulo 2 Sección 2.5. Se prepararon mezclas gaseosas de diferentes proporciones conteniendo el TCE o *d*-TCE, el gas inerte y en algunos casos oxígeno molecular o dióxido de azufre cuando se utilizó TCE. Estas mezclas fueron preparadas en un balón con llave *Young* conectado a una línea de vacío y empleando métodos manométricos estándares. Luego el balón conteniendo la mezcla se conectó al equipo de matrices y la mezcla fue depositada sobre la ventana de CsI enfriada a aproximadamente 10 K. El método empleado para la formación de la matriz fue la técnica de depósitos por pulsos.²³ Una vez realizado el primer depósito se procede a coleccionar un espectro IR y decidir el número total de depósitos a realizar. En general, lo que se busca es depositar la mayor cantidad de muestra evitando la saturación del espectro IR. Una vez formada la matriz y registrado los espectros FTIR correspondientes se realiza la irradiación empleando para ello la misma lámpara de Hg-Xe descrita anteriormente con 800 W de potencia y colocando el filtro de agua entre la lámpara y la matriz. Se registran espectros FTIR luego de irradiar durante diferentes lapsos de tiempo. Las resoluciones empleadas en estas experiencias fueron de 0,125 y 0,5 cm^{-1} , utilizando generalmente un número de barridos de 256 y 64, respectivamente. Se utilizó un espectrofotómetro FTIR Nicolet Nexus equipado con detectores MCTB y DTGS (4000-400 y 600-180 cm^{-1} , respectivamente).

Para las experiencias realizadas aplicando un campo eléctrico se utilizó la celda con campo eléctrico variable descrita en el Capítulo 2 Sección 2.2 y Sección 2.3. En las mismas se coleccionaron los espectros blanco (*background*) de la celda con campo eléctrico variable vacía con igual resolución y número de barridos que se utilizaron para coleccionar los espectros de la muestra, de la misma manera que se realizó para las experiencias típicas fotoquímicas utilizando la celda en cruz.

Luego, se procedió a cargar la celda con campo eléctrico variable con el vapor de TCE o con la mezcla gaseosa de TCE y agua. A continuación, se realizó un espectro FTIR de la celda con campo eléctrico variable conteniendo TCE o la mezcla gaseosa antes de comenzar con la aplicación del campo eléctrico, cuyo motivo fue el mismo al explicado para el caso de los estudios fotoquímicos. La experiencia consistió en la aplicación de un determinado campo eléctrico entre los electrodos mediante el empleo de una fuente de 1000 V y un variac; el potencial aplicado fue monitoreado por un multímetro digital. Los espectros FTIR se pudieron tomar luego de la aplicación del voltaje (que no debe durar más de diez minutos debido a que la fuente está preparada hasta ese límite de tiempo). Los espectros FTIR se colectaron empleando un espectrofotómetro Nicolet 6700 descrito en el Capítulo 2 Sección 4 en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 0,5 cm^{-1} y 32 barridos.

4.3 Cálculos computacionales

Se realizaron cálculos computacionales empleando el programa *Gaussian 03*²⁴ bajo Windows, usando métodos DFT. En primer lugar, se modelaron los espectros vibracionales correspondientes a los isotopólogos e isotopómeros naturales del TCE originados en los dos isótopos estables del átomo de cloro. Estos cálculos se realizaron para poder interpretar detalladamente los espectros de matrices, que se tomaron con resoluciones que permiten resolver las absorciones de los isotopólogos e isotopómeros, y debido a que los espectros de matrices reportados no describen este análisis. Cabe destacar que a lo largo de este capítulo se emplearán los términos isotopólogo e isotopómero. El término isotopómero alude a las diferentes ubicaciones del mismo elemento isotópicamente modificado y es análogo a los isómeros isotópicos, mientras que el término isotopólogo se refiere a moléculas que difieren solo en su composición isotópica. Este estudio se realizó empleando los siguientes niveles de aproximación: B3LYP/6-31+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVTZ. Se decidió incluir los métodos

B3LYP/aug-cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVTZ porque tienen en cuenta las funciones difusas para los átomos del primer período y como la molécula de TCE presenta un átomo de hidrógeno se pensó que resultaría interesante estudiar los resultados teóricos que se obtuvieran de este análisis en particular.²⁵ La molécula de TCE presenta tres átomos de cloro distinguibles que pueden combinarse para dar ocho isotopólogos/isotopómeros diferentes. Cabe destacar, que el átomo de cloro se encuentra presente en la naturaleza con la siguiente abundancia relativa para cada isótopo: ^{35}Cl con 75,77 % y ^{37}Cl con 24,23 %.²⁶

Con el objetivo de interpretar los resultados obtenidos del estudio fotoquímico del TCE se estudiaron los complejos moleculares formados entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno. El estudio de este sistema se presentará detallado en la Sección 4.3.2. Se realizaron cálculos computacionales empleando diferentes niveles de aproximación: B3LYP/6-31+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVTZ. Además, se emplearon los mismos cálculos computacionales para los isotopólogos/isotopómeros del complejo molecular. Por otro lado, se estudiaron los complejos moleculares formados por TCE y dióxido de azufre, para poder interpretar los espectros de las matrices formadas a partir de la mezcla gaseosa de TCE y SO_2 aislados en Ar. El estudio detallado de este sistema se presentará en la Sección 4.3.3. Se realizaron cálculos computacionales empleando diferentes niveles de aproximación: B3LYP/6-31+G* y B3LYP/aug-cc-pVDZ. Las optimizaciones geométricas se realizaron usando técnicas de gradientes estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos.

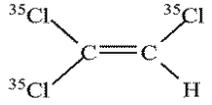
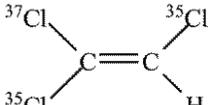
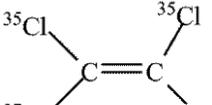
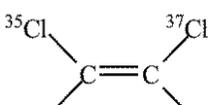
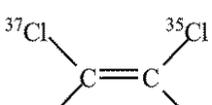
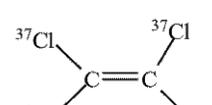
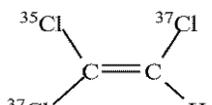
Los resultados provenientes de los cálculos vibracionales de todas las especies estudiadas fueron visualizados a través de la animación empleando el programa *Gauss View*²⁷.

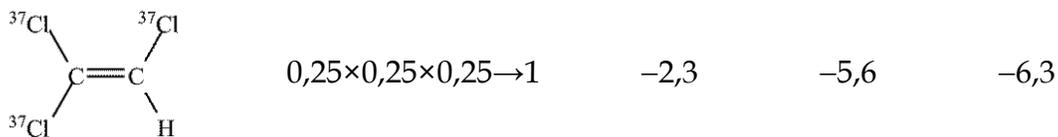
4.3.1 Isotopólogos/isotopómeros del CCl_2CCH

Como se enunció anteriormente, el átomo de cloro se encuentra presente en la naturaleza como ^{35}Cl y ^{37}Cl con 75,77 % y 24,23 % de abundancia relativa,

respectivamente, lo que corresponde a una relación aproximada 3:1.²⁶ Debido a que la molécula de TCE presenta tres átomos de cloro distinguibles, existen naturalmente ocho isotopólogos/isotopómeros diferentes, como se describe en la **Tabla 4.1**, junto con sus abundancias relativas.

Tabla 4.1 Isotopólogos/isotopómeros del TCE con sus abundancias relativas. Corrimientos (en cm^{-1}), calculados con el modelo B3LYP/6-31+G*, para modos vibracionales seleccionados de cada uno de los isotopólogos/isotopólogos con respecto al isotopólogo más abundante.

Isotopólogo	Abundancia relativa ^a	$\Delta v_{as} \text{ CCl}_2$	$\Delta v \text{ CCl}$	$\Delta v_s \text{ CCl}_2$
	$0,75 \times 0,75 \times 0,75 \rightarrow 27$	–	–	–
	$0,25 \times 0,75 \times 0,75 \rightarrow 9$	–0,8	–1,6	–0,7
	$0,25 \times 0,75 \times 0,75 \rightarrow 9$	–0,9	–0,1	–5,5
	$0,75 \times 0,75 \times 0,25 \rightarrow 9$	–0,5	–3,9	–0,1
	$0,25 \times 0,25 \times 0,75 \rightarrow 3$	–1,7	–1,7	–6,2
	$0,25 \times 0,75 \times 0,25 \rightarrow 3$	–1,4	–4,0	–5,6
	$0,75 \times 0,25 \times 0,25 \rightarrow 3$	–1,4	–5,5	–0,8



^a Se consideraron para el cálculo abundancias aproximadas: ³⁵Cl 75 % y ³⁷Cl 25 %

Los diferentes isotopólogos/isotopómeros del TCE fueron estudiados por el método B3LYP y las bases 6-31+G*, aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ, como se enunció anteriormente. Se realizaron cálculos con varios modelos pero los resultados obtenidos fueron similares y por eso se muestran solo los valores obtenidos con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En las **Figuras 4.3, 4.4 y 4.5** se muestran las regiones comprendidas entre 924 y 916 cm⁻¹, entre 840 y 820 cm⁻¹ y entre 635 y 613 cm⁻¹ de los espectros IR teóricos calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G* para los diferentes isotopólogos/isotopómeros del tricloroetileno. Estas regiones espectrales corresponden al estiramiento antisimétrico CCl₂, al estiramiento CCl y al estiramiento simétrico CCl₂, respectivamente. Para poder simular el aspecto que tendría un espectro experimental, los espectros teóricos presentados en las **Figuras 4.3, 4.4 y 4.5** fueron multiplicadas por un factor que tiene en cuenta la abundancia de cada isotopólogo/isotopómero, dando lugar a un patrón de intensidades específico para cada banda. En la **Tabla 4.1** se listan los corrimientos para estos tres modos normales de cada uno de los isotopólogos/isotopómeros con respecto al isotopólogo más abundante. Como se discutirá más adelante, los estudios computacionales brindaron información adicional que permitió definir las asignaciones correspondientes.

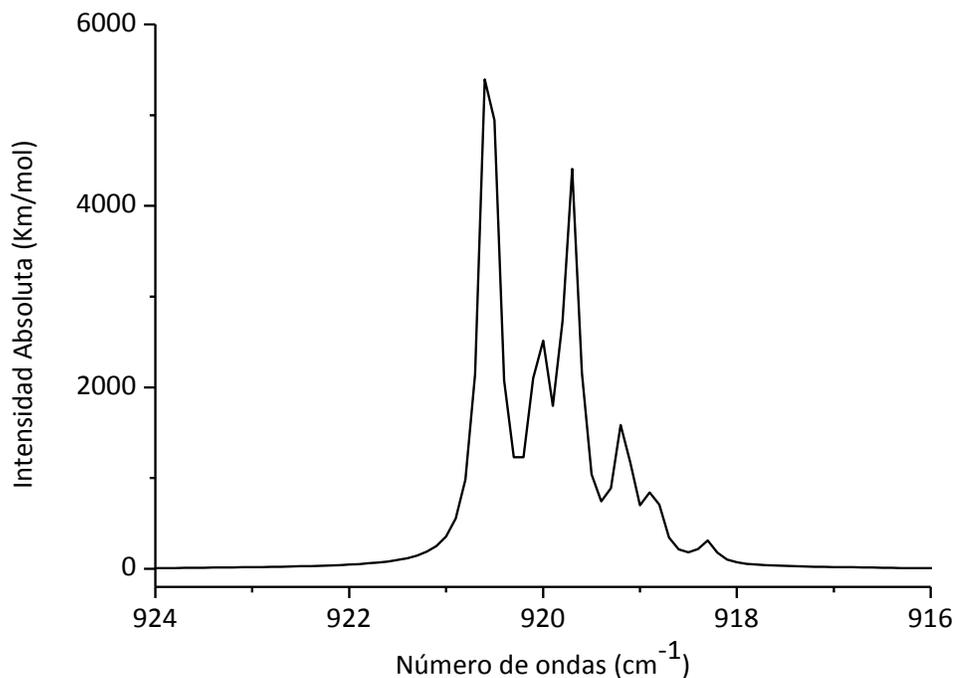


Figura 4.3 Espectros vibracionales calculados en la región 924-916 cm^{-1} para los isotopólogos/isotopómeros del tricloroetileno con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En esta figura los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta abundancia natural de cada isotopólogo/isotopómero y normalizados teniendo en cuenta el isotopólogo de mayor abundancia natural.

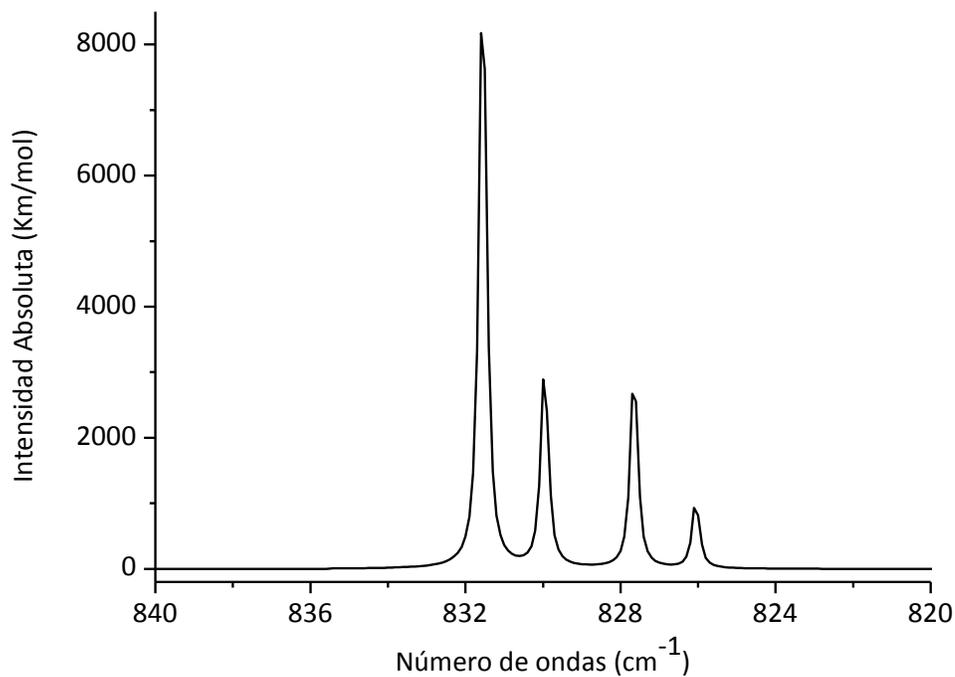


Figura 4.4 Espectros vibracionales calculados en la región 840-820 cm^{-1} para los isotopólogos/isotopómeros del tricloroetileno con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En esta figura los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta abundancia natural de cada isotopólogo/isotopómero y normalizados teniendo en cuenta el isotopólogo de mayor abundancia natural.

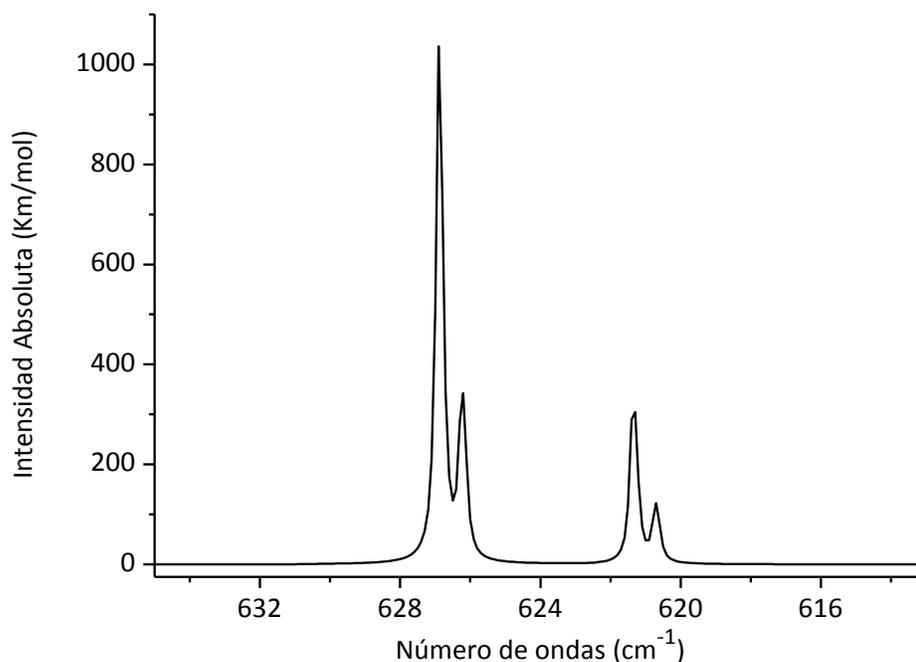


Figura 4.5 Espectros vibracionales calculados en la región 635-613 cm^{-1} para los isotópologos/isotópómeros del tricloroetileno con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En esta figura los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta abundancia natural de cada isotópologo/isotópómero y normalizados teniendo en cuenta el isotópologo de mayor abundancia natural.

4.3.2 Estudio de complejos moleculares

4.3.2.1 Complejos moleculares formados entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno

Los complejos moleculares 1:1 formados entre el $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl fueron estudiados en esta Tesis, debido a que la fotólisis del TCE en matrices de gases inertes fue interpretada en términos de un aducto entre estas dos especies. Los estudios se realizaron por el método B3LYP y las bases 6-31+G*, aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ como se describirá en la Sección 4.3.2. Se realizaron cálculos con varios modelos pero los resultados obtenidos fueron similares y por eso se

muestran solo los valores obtenidos con la aproximación B3LYP/6-31+G*. La molécula de HCl puede interactuar con la molécula de dicloroacetileno a través del átomo de H o del átomo de Cl formando aductos. Como se discutirá más adelante los complejos moleculares formados entre el $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl fueron estudiados por *Mc. Donalds et al.*,²⁸ realizando cálculos computacionales con el método semiempírico CNDO/2. Además, en bibliografía se encontraron algunos trabajos de complejos moleculares similares. En uno de ellos se realizaron estudios teóricos empleando los modelos: B3LYP/6-311++G**, MP2/6-311++G** y M05-2X/6-311++G** para el complejo formado entre acetileno y tetracloruro de carbono. Se optimizaron las estructuras y se determinaron las energías de interacción y los parámetros estructurales más relevantes de dos aductos, uno en el que la interacción se produce entre el enlace C-Cl y el orbital π del acetileno, y el otro con una interacción C-H...Cl. Los autores concluyen que los dos complejos moleculares son isoenergéticos, aunque a partir del análisis NBO encuentran que el primer aducto, que presenta el puente halógeno (C-Cl... π), es estabilizado simultáneamente por orbitales sigma y pi, lo que proporciona una interacción más fuerte que en el aducto C-H...Cl. En este trabajo se describe además el estudio de complejos de estequiometría 2:1, $(\text{C}_2\text{H}_2)_2 \cdots \text{CCl}_4$ y $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots (\text{CCl}_4)_2$, que resultaron mínimos de energía potencial.¹⁴ En una segunda publicación se reportaron cálculos teóricos empleando el modelo B3LYP/6-311++G** para complejos formado entre acetileno y fluoruro de hidrógeno, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots n (\text{HF})$ en donde n puede ser 1, 2, 3 ó 4. En dicho trabajo, se determinaron los valores teóricos de longitudes de enlace y ángulos diedros, la energía de interacción, los momentos dipolares y también el análisis NBO para interpretar las interacciones orbitales.¹⁵ Se concluye que el complejo 1:1 presenta forma de T, con el HF perpendicular al triple enlace del acetileno. Los autores encuentran además que la estabilidad de los aductos con mayor número de moléculas de HF aumenta a medida que se incrementa el número de puentes de hidrógeno. Paolucci *et al.*²⁹ estudiaron la fotólisis del bromuro de vinilo y del yoduro de vinilo en matriz de kriptón y argón a 10 K,

respectivamente. En este trabajo, los autores observaron que los complejos formados entre haluros de hidrógeno y acetileno presentan geometrías en forma de T, con el átomo de hidrógeno perpendicular al triple enlace del acetileno.

Debido a que no se encontraron estudios teóricos completos para el complejo molecular formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl en este trabajo de Tesis se estudiaron empleando diferentes modelos. Como se discutirá más adelante, se eligió el método B3LYP debido a que en nuestro grupo se ha encontrado que para este tipo de complejos es uno de los métodos computacionales accesibles que presenta un mejor acuerdo con los resultados vibracionales experimentales.

4.3.2.1.1 Geometrías de equilibrio del complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno

Para encontrar la geometría de los aductos se propusieron geometrías de partida teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos descritos en la sección anterior.

Se plantearon cuatro posibles geometrías de partida. Por un lado se optimizaron estructuras lineales, en donde uno de los átomos de cloro de la molécula de $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ interacciona con el átomo de hidrógeno o con el de cloro de la molécula de HCl . Estos aductos no corresponden a mínimos de energía potencial ya que presentaron frecuencias imaginarias en el cálculo vibracional. Otro tipo de geometrías que se plantearon fueron aductos en forma de T, en donde la molécula de HCl es perpendicular a la de $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, interaccionando a través del átomo de H o del átomo de Cl. El aducto en donde la molécula de HCl interacciona con el $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ a través del átomo de Cl no corresponde a un mínimo de energía potencial debido a que se encontraron dos frecuencias imaginarias en el cálculo de frecuencias vibracionales. En la **Figura 4.6** se muestra la estructura optimizada para el complejo molecular formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl obtenido con el método B3LYP y la base 6-31+G*. Como puede observarse en la Figura el complejo tiene una geometría en forma de T, la interacción se produce a través del átomo de H y

pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} . En la **Tabla 4.2** se presentan los parámetros geométricos obtenidos mediante esta aproximación. Estos parámetros se definen en la **Figura 4.6**. Debido a que la distancia intermolecular (r_{eq}) está definida entre el enlace de los átomos de carbono del dicloroacetileno y el átomo de hidrógeno del cloruro de hidrógeno se obtuvo el valor de esa distancia utilizando el Teorema de Pitágoras. Para calcular la distancia r_{eq} se utilizó el valor de la distancia intermolecular entre uno de los átomos de Cl del dicloroacetileno y el átomo de H del cloruro de hidrógeno y la mitad del valor de la distancia r_3 , que corresponde a la distancia $C\equiv C$. En la Tabla 4.2 se incluyen las distancias de enlace de los monómeros, calculados con la misma aproximación teórica. Como puede apreciarse en la Tabla, la distancia que se ve más afectada por la formación del complejo es la que corresponde al enlace Cl–H, que se incrementa en aproximadamente 0,006 Å como consecuencia de la formación del complejo.

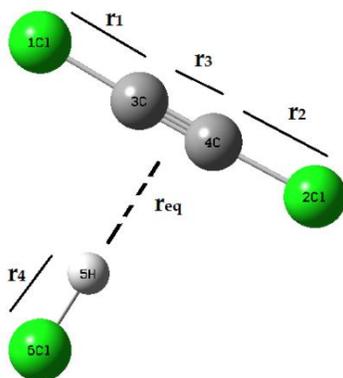


Figura 4.6 Estructura optimizada del complejo molecular 1:1 formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno obtenida mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*. Definición de los parámetros geométricos: r_1 y r_2 : distancias C–Cl, r_3 : distancia $C\equiv C$, r_4 : distancia H–Cl y r_{eq} : distancia intermolecular

Tabla 4.2 Distancias de enlace y distancia intermolecular (r_{eq}) para el complejo 1:1 formado entre $ClC\equiv CCl$ y HCl y para los monómeros obtenidas empleando la aproximación B3LYP/6-31+G*. Las distancias están dadas en Å. La definición de estas distancias se presenta en la **Figura 4.3**.

Complejo molecular	r_{C-Cl}	r_{C-Cl}	$r_{C=C}$	r_{H-Cl}	r_{eq}
$\begin{array}{c} Cl-C \equiv C-Cl \\ \vdots \\ H \\ \\ Cl \end{array}$	1,6488	1,6488	1,2093	1,2961	2,5000
$Cl-C \equiv C-Cl$	1,6498	1,6498	1,2071	-	-
$H-Cl$	-	-	-	1,2900	-

4.3.2.1.2 Espectros vibracionales

El complejo molecular estudiado en esta sección presenta doce modos normales de vibración. Siete de estos modos vibracionales pertenecen a la molécula de $ClC \equiv CCl$, uno a la molécula de HCl y las cuatro vibraciones restantes a modos intermoleculares. Estos últimos presentan valores bajos de números de ondas y por lo tanto fuera del rango de las medidas experimentales.

La formación de complejos moleculares produce cambios significativos en los espectros vibracionales. Por un lado la aparición de modos propios del complejo molecular que para este sistema no se espera observar por encontrarse a números de ondas muy bajos, como ya se mencionó, y por otro lado el hecho de que las absorciones correspondientes a las subunidades del complejo aparecen a números de ondas diferentes respecto a las moléculas libres. Además, en el caso de la molécula de dicloroacetileno, la formación del complejo rompe la degeneración de los dos modos normales de menor energía. En la **Tabla 4.3** se listan los números de ondas calculados para el complejo molecular formado entre las moléculas de $ClC \equiv CCl$ y HCl junto con los corrimientos esperados debido a la interacción, de acuerdo al modelo B3LYP/6-31+G*. El modo vibracional correspondiente a la molécula de HCl presenta el mayor valor de diferencia de número de ondas ($\Delta\nu=$

-86,6 cm⁻¹). Para los modos vibracionales asociados a la molécula de ClC≡CCl se predicen diferencias en los números de ondas ($\Delta\nu$) entre $-1,4 \leq \Delta\nu \leq +14,0$ cm⁻¹.

Tabla 4.3 Números de ondas (cm⁻¹) calculados para el complejo molecular 1:1 formado entre ClC≡CCl y HCl mediante el método B3LYP y la base 6-31+G*.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Asignación	Diferencia de número de ondas ($\Delta\nu$, cm ⁻¹) ^a
2836,2	ν HCl	-86,6
2318,7	ν C≡C	-14,0
988,6	ν CCl <i>fuera de fase</i>	-1,4
476,8	ν CCl <i>en fase</i>	+0,8
304,2	δ (C ⋯ HCl) <i>en el plano</i>	-
282,4	δ (ClCC) <i>fuera de fase - en el plano</i>	+4,5
280,3	δ (ClCC) <i>fuera de fase - fuera del plano</i>	+2,4
255,7	δ (C ⋯ HCl) <i>fuera del plano</i>	-
185,9	τ (ClCCCl) <i>en el plano</i>	+11,3
174,2	τ (ClCCCl) <i>fuera del plano</i>	-0,4
57,6	ν (H ⋯ (C≡C))	-
28,1	τ (ClC ⋯ HCl) <i>en el plano</i>	-

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{monómero}}$

4.3.2.1.3 Energías de interacción

Se calcularon las energías de interacción para el complejo molecular formado entre ClC≡CCl y HCl como se especificó en el Capítulo 2 Sección 8.2.1. En la **Tabla 4.4** se presentan las energías de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}) y las energías de interacción definida por Nagy *et al.* (ΔE)³⁰ para el complejo molecular calculadas empleando el método B3LYP y la base 6-31+G*. Como puede

observarse en la tabla el complejo resulta más estable que los monómeros no interactuantes en aproximadamente 0,9 kcal/mol, de acuerdo a la aproximación utilizada.

4.3.2.1.4 Análisis NBO

En la **Tabla 4.4** se presentan los valores correspondientes a la energía de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) junto a la carga transferida (q) y los orbitales involucrados en la transferencia. En la **Figura 4.7** se muestra un esquema de la interacción orbital para el complejo formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl . La estabilización orbital proviene principalmente de la interacción entre un orbital π de la molécula de $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, que actúa como donador, y un orbital antienlazante (σ^*) de la molécula de HCl , que actúa como aceptor. Esta interacción determina la geometría del complejo, que queda definida por la óptima superposición de los orbitales que participan en la interacción, y que favorece la transferencia de densidad electrónica.

Tabla 4.4 Energías $\Delta E_{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para el complejo molecular 1:1 formado entre $ClC\equiv CCl$ y HCl obtenido mediante el modelo B3LYP/6-31+G*.

$\Delta E_{s/corr}$ (Kcal/mol)	ΔE^{CP} (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)	BSSE (Kcal/mol)	GEOM (Kcal/mol)	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
-1,20	-0,93	-0,89	-0,31	+0,04	0,01104	-2,89 $\pi (C\equiv C) \rightarrow \sigma^* (H-Cl)$

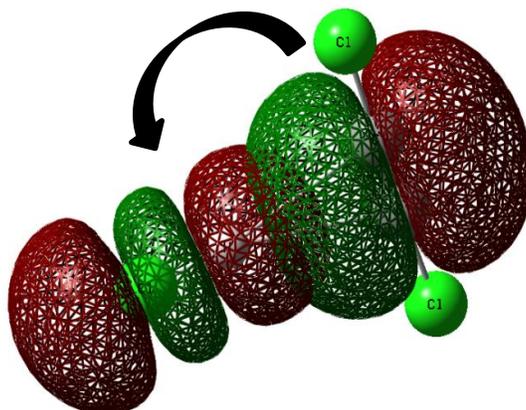


Figura 4.7 Representación esquemática de la interacción orbital entre un orbital π de la molécula de $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y un orbital antienlazante (σ^*) de la molécula de HCl .

4.3.2.2 Isotopólogos/isotopómeros del complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno

El complejo molecular formado por $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl presenta seis isotopólogos/isotopómeros originados en las posibles combinaciones de los dos isótopos de Cl presentes en una muestra natural, como se describe en la **Tabla 4.5**. Las abundancias relativas de cada isotopólogo/isotopómero se calcularon teniendo en cuenta una abundancia aproximada de 75 y 25 % para ^{35}Cl y ^{37}Cl , respectivamente, de la misma forma que se realizó para los isotopólogos/isotopómeros del TCE (Sección 4.3.1).

Tabla 4.5 Isotopólogos/isotopómeros del complejo molecular 1:1 formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl con sus abundancias relativas. Corrimientos (en cm^{-1}), calculados con el modelo B3LYP/6-31+G*, para modos vibracionales seleccionados de cada uno de los isotopólogos/isotopómeros con respecto al isotopólogo más abundante.

Isotopólogo/ isotopómero	Abundancia relativa	$\Delta\nu$ (H-Cl)	$\Delta\nu$ (C-Cl) _{fuera de fase}	$\Delta\nu$ (C-Cl) _{en fase}
$^{35}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ \vdots H $ $ ^{35}Cl	$0,75 \times 0,75 \times 0,75 \rightarrow 27$	-	-	-
$^{37}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ \vdots H $ $ ^{35}Cl	$2(0,25 \times 0,75 \times 0,75) \rightarrow 18$	-6,0	-3,0	-6,3
$^{35}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ \vdots H $ $ ^{37}Cl	$0,75 \times 0,75 \times 0,25 \rightarrow 9$	-8,2	+0,4	+0,2
$^{37}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$ \vdots H $ $ ^{35}Cl	$0,25 \times 0,25 \times 0,75 \rightarrow 3$	-6,0	-6,5	-12,8

Tricloroetileno

$ \begin{array}{c} {}^{37}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-{}^{35}\text{Cl} \\ \vdots \\ \text{H} \\ \\ {}^{37}\text{Cl} \end{array} $	$2(0,25 \times 0,75 \times 0,25) \rightarrow 6$	-8,2	-3,0	-6,3
$ \begin{array}{c} {}^{37}\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-{}^{37}\text{Cl} \\ \vdots \\ \text{H} \\ \\ {}^{37}\text{Cl} \end{array} $	$0,25 \times 0,25 \times 0,25 \rightarrow 1$	-8,2	-6,5	-12,8

Los espectros vibracionales de los diferentes isotopólogos/isotopómeros del complejo molecular 1:1 $\text{ClC}\equiv\text{CCl}:\text{HCl}$ fueron simulados usando el método B3LYP y las bases 6-31+G*, aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ, como se enunció anteriormente. Se realizaron cálculos con varios modelos pero los resultados obtenidos fueron similares y por eso se muestran solo los valores obtenidos con la aproximación B3LYP/6-31+G*. Los tres modos normales del complejo que se ven más afectados por la sustitución isotópica son: $\nu(\text{H}-\text{Cl})$, $\nu(\text{C}-\text{Cl})_{\text{fuera de fase}}$ y $\nu(\text{C}-\text{Cl})_{\text{en fase}}$. En la **Tabla 4.5** se listan los corrimientos de cada uno de estos modos para cada isotopólogo/isotopómero con respecto al isotopólogo más abundante. En las **Figuras 4.8** y **4.9** se muestra la simulación de un espectro IR considerando las abundancias relativas de cada isotopólogo/isotopómero y los corrimientos de cada modo normal en las regiones comprendidas entre 2845 cm^{-1} y 2830 cm^{-1} ($\nu(\text{H}-\text{Cl})$) y entre 992 y 980 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{Cl})_{\text{fuera de fase}}$), respectivamente. El objetivo de realizar esta simulación y obtener el patrón de intensidades para cada vibración es la posterior comparación con los resultados experimentales. Como se mencionó en reiteradas oportunidades, la resolución que se alcanza en los espectros de matrices permite, en algunos casos, la posibilidad de observar e identificar las señales correspondientes a los diferentes isotopólogos/isotopómeros. En la **Figura 4.8** se observan tres bandas. La primera, situada en $2841,2\text{ cm}^{-1}$, corresponde al estiramiento $\text{H}-\text{Cl}$ del isotopólogo más abundante, $\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{HCl}$. La banda a $2835,2\text{ cm}^{-1}$ es originada por $^{37}\text{ClC}=\text{C}^{37}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$ y $^{37}\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{HCl}$, mientras que la banda situada en $2833,0\text{ cm}^{-1}$ corresponde a $\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$, $^{37}\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ y $^{37}\text{ClC}=\text{C}^{37}\text{Cl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$. En la **Figura 4.9**, en la que se representa la simulación del espectro en la zona de los estiramientos $\text{Cl}-\text{C}$ fuera de fase, se predicen cuatro bandas. Las dos primeras, calculadas a $989,1$ y $988,8\text{ cm}^{-1}$, corresponden al $\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ y $\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{HCl}$, respectivamente. La banda en $987,7\text{ cm}^{-1}$ tiene su origen en $^{37}\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ y $^{37}\text{ClC}=\text{CCl}\cdots\text{HCl}$. Por último, la banda a $982,3\text{ cm}^{-1}$ corresponde a $^{37}\text{ClC}=\text{C}^{37}\text{Cl}\cdots\text{HCl}$ y $^{37}\text{ClC}=\text{C}^{37}\text{Cl}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$.

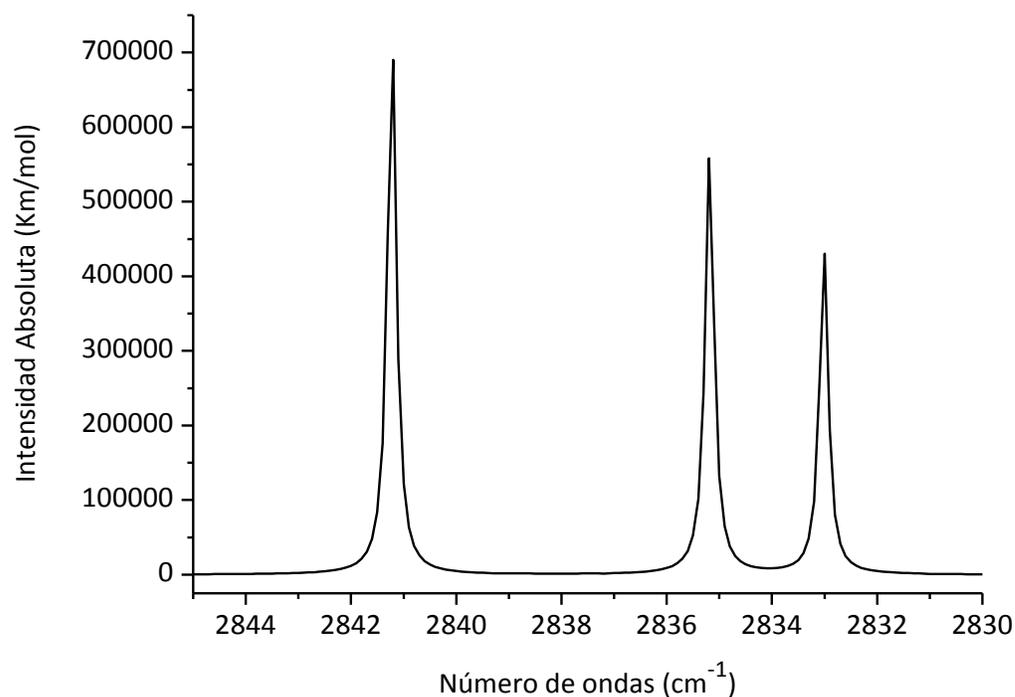


Figura 4.8 Espectros vibracionales en la región 2845-2830 cm^{-1} para los isotopólogos e isotómeros del complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En esta figura los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta la abundancia natural de cada isotopólogo/isotómero.

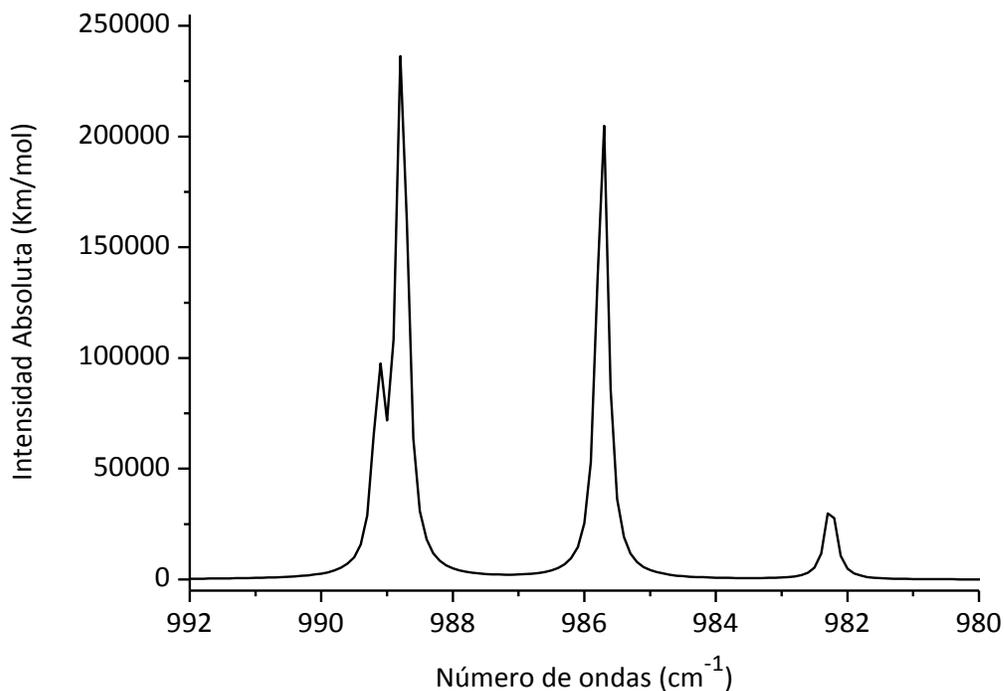


Figura 4.9 Espectros vibracionales en la región $992\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ para los isotopólogos e isotopómeros del complejo molecular formado por dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En esta figura los espectros han sido multiplicados por un factor que tiene en cuenta la abundancia natural de cada isotopólogo/isotopómero.

4.3.2.3 Estudio de complejos moleculares formados entre TCE y SO_2

Como se verá más adelante, en este trabajo se estudiaron las reacciones fotoquímicas entre TCE y SO_2 , tanto en fase gaseosa como en condiciones de matriz. Para poder interpretar los espectros IR de matrices de Ar formadas por la mezcla de TCE y SO_2 , se estudiaron teóricamente los complejos moleculares de estequiometría 1:1 empleando el método B3LYP y los conjuntos de funciones base 6-31+G* y aug-cc-pVDZ. Puede encontrarse en la literatura ejemplos de complejos de van der Waals en los que interviene el dióxido de azufre. El aducto 1:1 formado entre H_2O y O_2 fue estudiado por espectroscopia de microondas.³¹ El espectro

rotacional fue ajustado con una geometría en la que los planos de cada una de las moléculas se encuentran rotados 45° con respecto a la planaridad. En este complejo la interacción se produce entre el átomo de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de azufre de la molécula de dióxido de azufre, con una distancia O-S de 2,824(16) Å. Otro ejemplo de complejos moleculares con SO₂ lo constituye el formado con una molécula de HCN.³² El espectro de microondas fue interpretado a través de una estructura no planar de simetría C_s, con los átomos S, H, C y N en el plano de simetría. La molécula de HCN es prácticamente perpendicular al plano de la molécula de SO₂. En el caso de aductos con haluros de hidrógeno, SO₂··HF y SO₂··HCl,³³ se obtuvieron geometrías planas a partir del análisis de los espectros de microondas. En ambos casos la interacción se produce por un puente de hidrógeno entre la molécula de HX, X = F, Cl, y uno de los átomos de oxígeno del SO₂.

En un trabajo previo del grupo de investigación en el que se realizó esta Tesis, se estudiaron los productos y mecanismos de fotólisis de los compuestos ClSO₂NCO y FSO₂NCO aislados en matriz de argón a 10 K.³⁴ Como consecuencia de la fotólisis del ClSO₂NCO se obtuvo el complejo molecular 1:1 formado por SO₂ y CINCO, que fue estudiado teóricamente. En el trabajo se optimizó la estructura del complejo molecular y se interpretó la interacción entre las dos subunidades mediante una transferencia de densidad de carga electrónica desde el par libre de uno de los átomos de oxígeno de la molécula de SO₂ al orbital sigma antienlazante Cl-N de la molécula de CINCO. Por otro lado, la molécula de FSO₂NCO se mantuvo fotoestable cuando se expuso a las mismas condiciones experimentales que la especie ClSO₂NCO.

4.3.2.3.1 Geometrías de equilibrio

Para encontrar la geometría de los aductos se propusieron geometrías de partida, que fueron posteriormente optimizadas permitiendo la relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Teniendo en cuenta antecedentes

bibliográficos, así como también las posibilidades de interacción de cada una de las moléculas, se plantearon dos geometrías de partida en donde el átomo de hidrógeno de la molécula de CCl_2CClH pueda interactuar con el átomo de azufre o con el átomo de oxígeno de la molécula de SO_2 .

Las dos estructuras de partida convergieron a mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial, corroborado por la ausencia de frecuencias imaginarias en el cálculo vibracional. En la **Figura 4.10** se muestran las estructuras optimizadas con el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ de estos dos complejos. En la **Tabla 4.6** se presentan los parámetros geométricos calculados. Estos parámetros se definen en la **Figura 4.11**. Además, la **Tabla 4.6** incluye los valores de las distancias de penetración de van der Waals (d_p). Este parámetro, que fue discutido en el Capítulo 2 Sección 8.2.2, constituye un criterio para la evaluación del carácter donador-aceptor del enlace intermolecular. Para el complejo $\text{Cl}_2\text{CClH} \cdots \text{O}_2\text{S}$ la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ predice un valor de d_p de 0,30, mientras que para el complejo que liga por el átomo de azufre del SO_2 , $\text{Cl}_2\text{CClH} \cdots \text{SO}_2$, el valor calculado es de $-0,72 \text{ \AA}$. En este último aducto las interacciones intermoleculares no se pueden explicar satisfactoriamente a través del modelo “donador-aceptor”, ya que el valor de d_p es menor a 0,1. Además, los cálculos predicen una contracción de la distancia C=C como consecuencia de la formación de los complejos, y por lo tanto un refuerzo del enlace. Por el contrario, y como es esperable, el enlace C-H se debilita en los complejos.

4.3.2.3.2 Espectros vibracionales

Los complejos moleculares estudiados en esta sección presentan veintiún modos normales de vibración, de los cuales doce corresponden a la molécula de CCl_2CClH , cuatro a la molécula de SO_2 y los cinco restantes a vibraciones intermoleculares. Estos últimos modos presentan valores de números de ondas menores a 50 cm^{-1} a excepción de un modo vibracional.

La formación de complejos moleculares trae aparejado que se produzcan cambios relevantes en los espectros vibracionales debido a que aparecen modos específicos del complejo molecular y las absorciones correspondientes a las subunidades del complejo aparecen a números de ondas diferentes respecto a las moléculas libres. En la **Tabla 4.7** se muestran algunos números de ondas calculados para los complejos moleculares formados entre las moléculas de CCl_2CClH y SO_2 junto con los corrimientos debido a la interacción. En esta tabla solo fueron incluidos aquellos modos que por su intensidad y posición en el espectro se esperan observar.

4.3.2.3.3 Energías de interacción

Se calcularon las energías de interacción para los complejos moleculares formados entre CCl_2CClH y SO_2 como se especificó en el Capítulo 2 Sección 8.2.1. En la **Tabla 4.8** se presentan las energías de interacción corregida por el método CP (ΔE^{CP}) y las energías de interacción definida por Nagy *et al.* (ΔE)³⁰ para los complejos moleculares calculadas empleando el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.

Comparando las energías de interacción de los diferentes complejos moleculares formados entre la molécula de CCl_2CClH y SO_2 se observa que la interacción es más favorable a través del átomo de hidrógeno del CCl_2CClH y del átomo de oxígeno del SO_2 . Según la energía de interacción calculada la estabilidad de los complejos resulta: $\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{O}_2\text{S} > \text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{SO}_2$. De hecho, el complejo $\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{SO}_2$ presenta valor positivo para energía de interacción con el modelo B3LYP/aug-cc-pVDZ. Esto significa que el complejo resulta menos estable que las moléculas por separado.

4.3.2.3.4 Análisis NBO

En la **Tabla 4.8** se presentan los valores correspondientes a la energía de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) junto a la carga transferida (q) y los orbitales

involucrados en la transferencia. En la **Figura 4.12** se muestra la interacción orbital para el complejo $\text{CCl}_2\text{CClH}\cdots\text{O}_2\text{S}$. La estabilización orbital proviene principalmente de la interacción entre un par de electrones libres localizado en uno de los átomos de oxígeno del SO_2 y un orbital sigma antienlazante (σ^*) localizado en el enlace C–H de la molécula de CCl_2CClH .

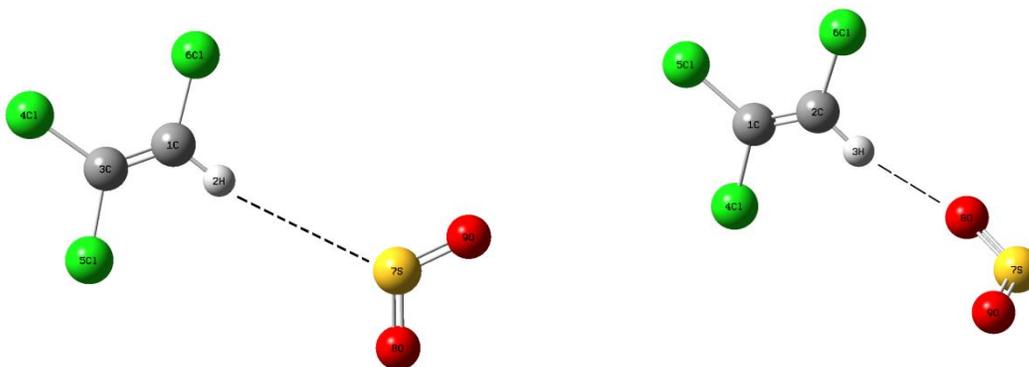


Figura 4.10 Estructuras optimizadas de los complejos moleculares 1:1 formados entre tricloroetileno y dióxido de azufre obtenidas mediante la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ.

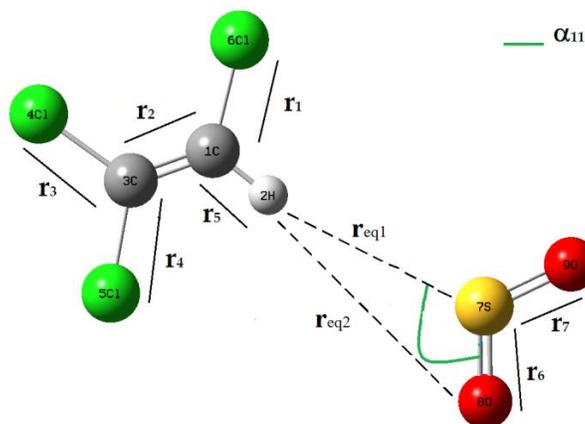


Figura 4.11 Definición de los parámetros geométricos para los complejos moleculares 1:1 formados entre tricloroetileno y dióxido de azufre: r_1 , r_3 y r_4 distancias correspondientes a los enlaces C–Cl, r_2 distancia correspondiente al enlace C=C, r_5 distancia correspondiente al enlace C–H, r_6 y r_7 distancias

correspondientes a los enlaces S–O, r_{eq} distancia intermolecular, α_{11} ángulo intermolecular.

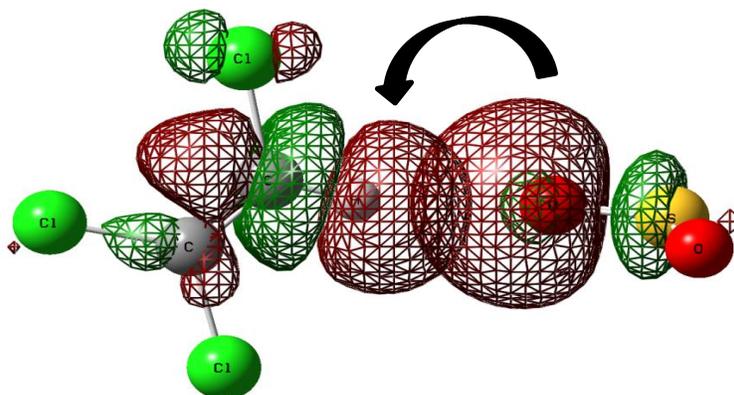


Figura 4.12 Representación esquemática de la interacción orbital entre un par de electrones libres localizado en uno de los átomos de oxígeno del SO_2 y un orbital sigma antienlazante (σ^*) localizado en el enlace C–H de la molécula de CCl_2CClH .

Tabla 4.6 Distancias de enlace, ángulo intermolecular (α_{11}), distancias de equilibrio (r_{eq1} y r_{eq2}), sumatoria de los radios de van der Waals (r_{vdW1} y r_{vdW2}) y distancias de penetración de van der Waals (d_{p1} y d_{p2}) para los monómeros y los complejos formados entre CClHCCl_2 y SO_2 obtenidos empleando la aproximación B3LYP/aug-cc-pVDZ. Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados. La definición de estas distancias se presenta en la **Figura 4.6**.

	$\text{Cl}_2\text{CCClH} \cdots \text{SO}_2$	$\text{Cl}_2\text{CCClH} \cdots \text{O}_2\text{S}$	Cl_2CCClH	SO_2
$r_{(1\text{C}-6\text{Cl})}$	1,7370	1,7358	1,7299	
$r_{(3\text{C}-1\text{C})}$	1,3369	1,3372	1,3376	
$r_{(3\text{C}-4\text{Cl})}$	1,7345	1,7332	1,7291	
$r_{(3\text{C}-5\text{Cl})}$	1,7457	1,7468	1,7424	
$r_{(1\text{C}-2\text{H})}$	1,0869	1,0877	1,0829	

Tricloroetileno

r (7S-8O)	1,4864	1,4859	1,485
r (7S-9O)	1,4863	1,4825	1,485
α_{11}	117,2	154,8	
r_{eq}	3,716	2,422	
r_{vdW}	3,00	2,72	
d_p	-0,72	0,30	

^a Suma de los radios de van der Waals tomados de la referencia bibliográfica³⁵; ^b d_p distancia de penetración de van der Waals; $d_p = r_{vdW} - r_{eq}$.

Tabla 4.7 Principales números de ondas (cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares formados entre CHClCCl_2 y SO_2 mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.

Complejo Molecular	$\nu(\text{CH})$	$\Delta\nu(\text{CH})^a$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\Delta\nu(\text{C}=\text{C})^b$	$\delta_{ip}(\text{CH})$	$\Delta\delta_{ip}(\text{CH})^c$	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	$\Delta\nu_{as}(\text{SO}_2)^d$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\Delta\nu_s(\text{SO}_2)^e$
$\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{SO}_2$	3238,6	+0,7	1651,2	+1,5	1248,4	-7,3	1245,6	-9,3	1096,8	-2,5
$\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{O}_2\text{S}$	3236,7	-1,2	1651,0	+1,3	1267,7	+12	1254,5	-0,5	1102,0	+2,7

^a $\Delta\nu(\text{CH}) = \nu(\text{CH})_{\text{complejo}} - \nu(\text{CH})_{\text{libre}}$; ^b $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}) = \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{complejo}} - \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{libre}}$; ^c $\delta_{ip}(\text{CH}) = \delta_{ip}(\text{CH})_{\text{complejo}} - \delta_{ip}(\text{CH})_{\text{libre}}$; ^d $\Delta\nu_{as}(\text{SO}_2) = \nu_{as}(\text{SO}_2)_{\text{complejo}} - \nu_{as}(\text{SO}_2)_{\text{libre}}$

^e $\Delta\nu_s(\text{SO}_2) = \nu_s(\text{SO}_2)_{\text{complejo}} - \nu_s(\text{SO}_2)_{\text{libre}}$

Tabla 4.7 (continuación) Principales números de ondas (cm^{-1}) calculados para los complejos moleculares formados entre CHClCCl_2 y SO_2 mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.

Complejo Molecular	$\nu_{as}(\text{CCl}_2)$	$\Delta\nu_{as}(\text{CCl}_2)^a$	$\delta_{oop}(\text{CH})$	$\Delta\delta_{oop}(\text{CH})^b$
$\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{SO}_2$	906,4	-5,3	797,3	-4,6
$\text{CCl}_2\text{CClH} \cdots \text{O}_2\text{S}$	908,3	-3,4	833,1	+31,2

^a $\Delta\nu_{as}(\text{CCl}_2) = \nu_{as}(\text{CCl}_2)_{\text{complejo}} - \nu_{as}(\text{CCl}_2)_{\text{libre}}$; ^b $\delta_{oop}(\text{CH}) = \delta_{oop}(\text{CH})_{\text{complejo}} - \delta_{oop}(\text{CH})_{\text{libre}}$

Tabla 4.8 Energías $\Delta E_{s/corr}$, ΔE^{CP} , ΔE , correcciones BSSE y GEOM, cargas transferidas (q), y energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) para los diferentes complejos moleculares formados entre CHCl_2 y SO_2 obtenidos mediante el método B3LYP y la base aug-cc-pVDZ.

Complejo Molecular	$\Delta E_{s/corr}$ (Kcal/mol)	ΔE^{CP} (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)	BSSE (Kcal/mol)	GEOM (Kcal/mol)	q (e)	$\Delta E^{(2)}$ (Kcal/mol)
$\text{CCl}_2\text{CCH} \cdots \text{SO}_2$	0,55	0,70	0,79	-0,24	0,09	0,00388	-0,39 σ^* ($\text{S}_7\text{-O}_9$) \rightarrow $\text{RY}^* \text{H}$
$\text{CCl}_2\text{CCH} \cdots \text{O}_2\text{S}$	-1,37	-1,05	-1,02	-0,35	0,025	0,00603	-2,27 lp $\text{O}_8 \rightarrow \sigma^*$ ($\text{C}_2\text{-H}$)

4.4 Estudio vibracional experimental del CCl_2CClH en fase gaseosa y aislado en matriz de argón

Las absorciones observadas en el espectro infrarrojo del TCE en fase gaseosa (*Figura 4.1*) están de acuerdo con los valores reportados⁴ y fueron incluidas en la *Tabla 4.9*. El TCE pertenece al grupo puntual de simetría C_s ,³⁶ por lo tanto los modos normales se clasifican en A' (en el plano) y A'' (fuera del plano).

Además se realizó la curva de calibración del TCE, con el objeto de poder estimar la presión de TCE en fase gaseosa durante las experiencias fotoquímicas. Se colectaron espectros FTIR, empleando una celda en cruz provista de ventanas de CsI (transparentes al IR) y de cuarzo para poder irradiar con luz UV-visible, con una resolución de 2 cm^{-1} y 8 barridos de TCE a diferentes presiones: 6, 15, 20 y 30 mbar (*Figura 4.13*). En la *Figura 4.14* se muestra la curva de calibración obtenida para el TCE a partir de la absorbancia integrada de la banda correspondiente al estiramiento C-H.

Respecto al estudio del TCE aislado en condiciones de matriz se encontró que en un trabajo publicado por Wiltshire *et al.*⁶ se presentan valores correspondientes a parte de las absorciones IR y su asignación. Se encontraron diferencias en algunas asignaciones con respecto a lo que se presenta en esta Tesis Doctoral, por lo cual se decidió hacer un estudio minucioso que permita una asignación completa del espectro. Además se interpretaron los espectros experimentales en matrices de gases inertes, particularmente los determinados con resolución $0,125\text{ cm}^{-1}$, en término de lo esperado considerando los diferentes isotopólogos/isotopómeros naturales del TCE, que se discutieron en la Sección 4.3.1.

Tabla 4.9 Números de ondas (cm^{-1}) experimentales observados en los espectros FTIR del TCE y *d*-TCE en matrices de gases inertes (1:200) y en fase gaseosa y calculados con el modelo B3LYP/6-31+G*.

TCE			<i>d</i> -TCE			Asignación Tentativa
Vapor	Matriz de Ar	B3LYP/ 6-31+G*	Vapor	Matriz de Ar	B3LYP/ 6-31+G*	
3169	3176,5					2 ν_2
3100,1 R) 3095,2 Q) A 3090,4 P)	3109,7) 3099,8)	3252,5	2315,8 R) 2311,0 Q) A 2305,9 P)	2320,2) 2318,5) 2312,8)	2404,4	ν_1 ν C-H (A')
			1604,6 R) 1594,0 Q) A 1584,5 P)	1604,6) 1592,8) 1590,4)		2 ν_5
1595,2 R) 1586,2 P) B	1595,5 h) 1593,7 1592,6 h) 1580,7)	1649,3	1570,7 R) 1563,6 P) B	1571,8) 1568,2)	1632,2	ν_2 ; ν C=C (A')
1564,9 R) 1560,6 Q) A 1555,6 P)	1559,5) 1558,5)		1265,4 R) 1261,0 Q) A 1254,6 P)	1259,0		2 ν_{10}

Tricloroetileno

			1061,2 R) 1057,5 Q) } A 1052,1 P)				v ₄ + v ₉ v ₅ + v ₈ 2 v ₆
1251							
1254,5 R) } B 1246,4 P)	1263,5) 1262,5 sh) 1255,4) 1250,4) 1247,8 sh)	1291,5	1027,1 R) } B 1017,7 P)	1018,8	1021,6		v ₃ ; δ _{ip} C-H (A')
988,5 R) } A 984,3 Q) } 980,0 P)							v ₁₀ + v ₁₂
944,7 R) } B 935,2 P)	937,2) 936,7) 936,4 sh) 935,7) 934,7) 934,3) 933,8)	920,7	886,8 R) } B 877,0 P)	880,7) } 878,8)	866,5		v ₄ ; v _{as} CCl ₂ (A')
912 R) } B 904 P)							v ₆ + v ₈

Tricloroetileno

853,3 R) 849,5 Q) A 845,5 P)	851,6 850,5 849,2 848,7 847,5 846,4 845,0 844,5	831,7	803,5 R) 798,9 Q) A 792,6 P)	800,8 797,7	800,0	ν_5 ; ν CCl (A')
788,3 R) 782,9 Q) C 777,1 P)	794,2 782,2 781,8 sh)	805,8	637,6 R) 630,0 Q) C 622,4 P)	635,0	649,8	ν_{10} ; δ_{oop} C-H (A'')
637,2 R) 629,0 P) B	632,1 631,8 631,4 626,8 626,0	627,0	614,7 R) 606,0 P) B	617,7 612,0	612,9	ν_6 ; ν_s CCl ₂ (A')
454,5 C	454,7	469,0	426,1 C	427,9	439,0	ν_{11} ; δ_{oop} CCl ₂ (A'')
		385,3			384,2	ν_7 ; δ ClCC (A')
		278,7			277,3	ν_8 ; δ ClCC (A')
		203,3			194,3	ν_{12} ; τ ClCCCl (A'')
		172,2			171,7	ν_9 ; δ ClCC (A')

A, B y C indican la forma de banda

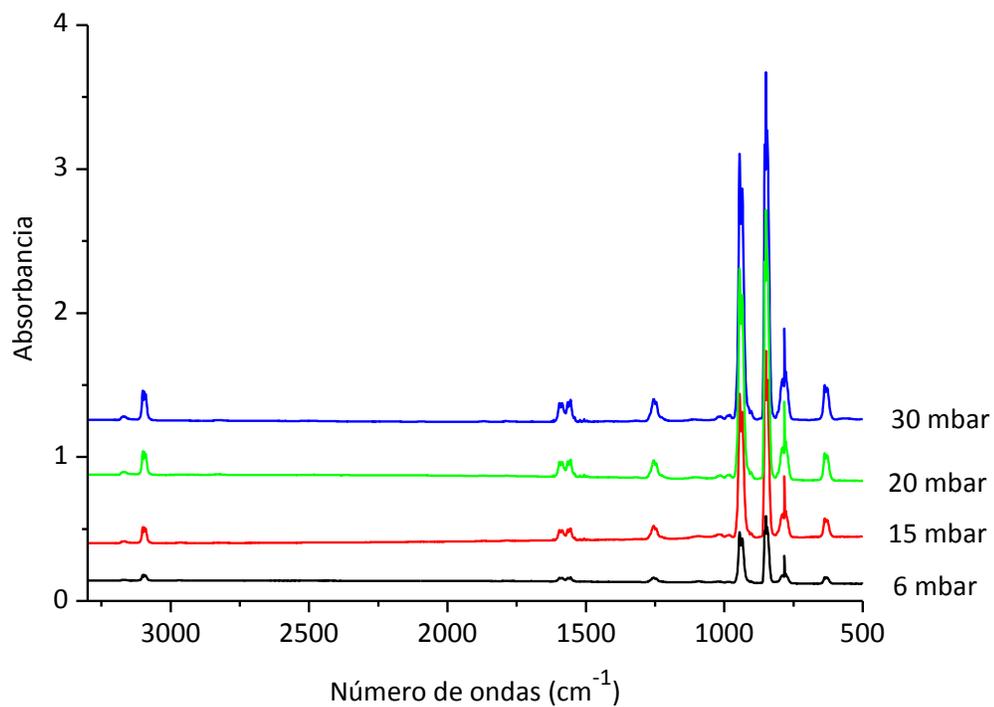


Figura 4.13 Espectros FTIR en la región de 3300-500 cm⁻¹ de TCE en fase gaseosa a diferentes presiones. Resolución 2 cm⁻¹ y 8 acumulaciones.

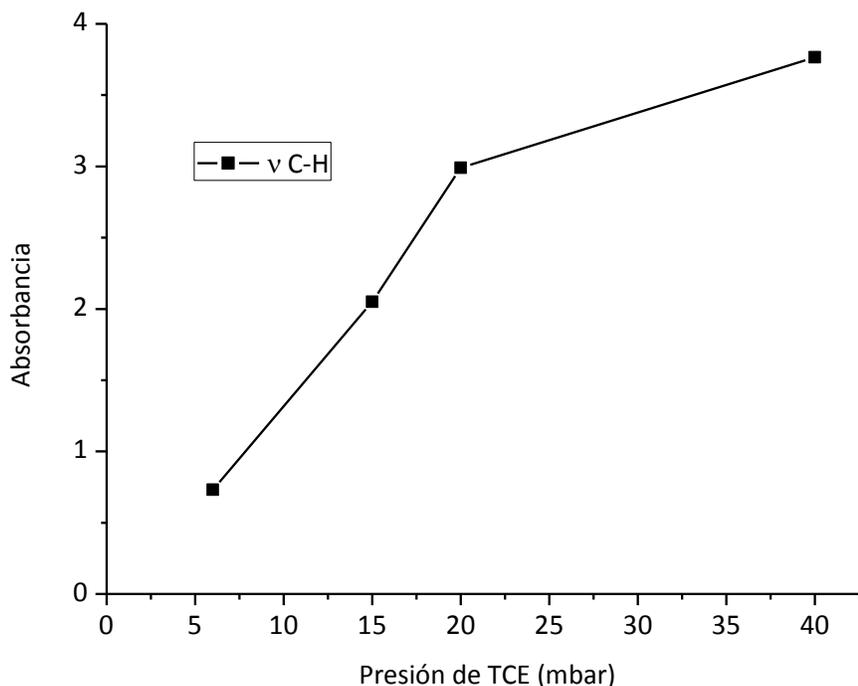


Figura 4.14 Curva de calibración del TCE en la que se grafica la absorbancia integrada de la banda correspondiente al estiramiento C–H ($3095,2\text{ cm}^{-1}$) en función de la presión de TCE.

En las **Figuras 4.15** y **4.16** se muestran los espectros FTIR obtenidos para el TCE aislado en matriz de argón en proporción 1:400 luego de realizar 6 depósitos. En la región comprendida entre 1000 y 700 cm^{-1} se encontraron las absorciones más intensas que fueron asignadas al estiramiento antisimétrico CCl_2 y al estiramiento CCl del TCE, en concordancia con lo reportado por Ta- You Wu³ y por Bernstein.⁴ Además, debido a la calidad del espectro FTIR obtenido se pudo determinar el espesor de la película depositada sobre la ventana de la matriz. Considerando una onda entre $724,1$ y $620,4\text{ cm}^{-1}$ y aplicando la ecuación descrita en el Capítulo 2 Sección 4, se obtuvo un espesor de matriz de $48\text{ }\mu\text{m}$.

En total se realizaron 3 experiencias en donde se modificaron las proporciones de la mezcla gaseosa TCE y argón. Las proporciones fueron 1:200,

1:400 y 1:1000. Además se realizaron experiencias en matrices de gases inertes en donde se empleó otro gas inerte, el nitrógeno, en proporciones 1:200 y 1:400 para la mezcla gaseosa de TCE y nitrógeno. Cabe remarcar que la experiencia utilizando la proporción 1:200 de la mezcla gaseosa de TCE:N₂ fue la primer experiencia realizada durante esta Tesis Doctoral. Por lo tanto resultó ser un punto de partida para chequear el funcionamiento del equipo de matrices de gases inertes. Se realizó con la finalidad de verificar la temperatura de la ventana de CsI del equipo. Como enuncié anteriormente se utilizó nitrógeno como gas inerte teniendo en cuenta sus propiedades térmicas, ya que la temperatura a la cual comienza a ser evidente el proceso de difusión es de 30 K mientras que para el argón es de 35 K.²⁵ Durante la experiencia se realizaron 15 depósitos y luego de analizar los espectros FTIR obtenidos se encontró que no había condición de matriz. Debido a este resultado se procedió a realizar tareas de mantenimiento en la matriz que involucraron el cambio del indio (In, elemento utilizado como semiconductor) y arreglo del sensor de temperatura (diodo semiconductor) que están en contacto con la ventana de CsI. Luego de estas tareas de mantenimiento en la matriz se continuaron con las experiencias adecuadamente. En la *Figura 4.17* se muestra el espectro FTIR obtenido para el TCE aislado en matriz de nitrógeno en proporción 1:400 luego de realizar 10 depósitos. Se encontraron diferencias en las frecuencias vibracionales entre los espectros FTIR de TCE cuando se empleó argón y nitrógeno lo cual fue debido a la presencia de diferentes sitios de matriz. La presencia de los sitios de matriz se debe a que el TCE interacciona de una manera diferente con argón y con nitrógeno debido a que los entornos no son los mismos. El empleo de un gas inerte diferente brindó mayor información en el análisis de los espectros FTIR obtenidos.

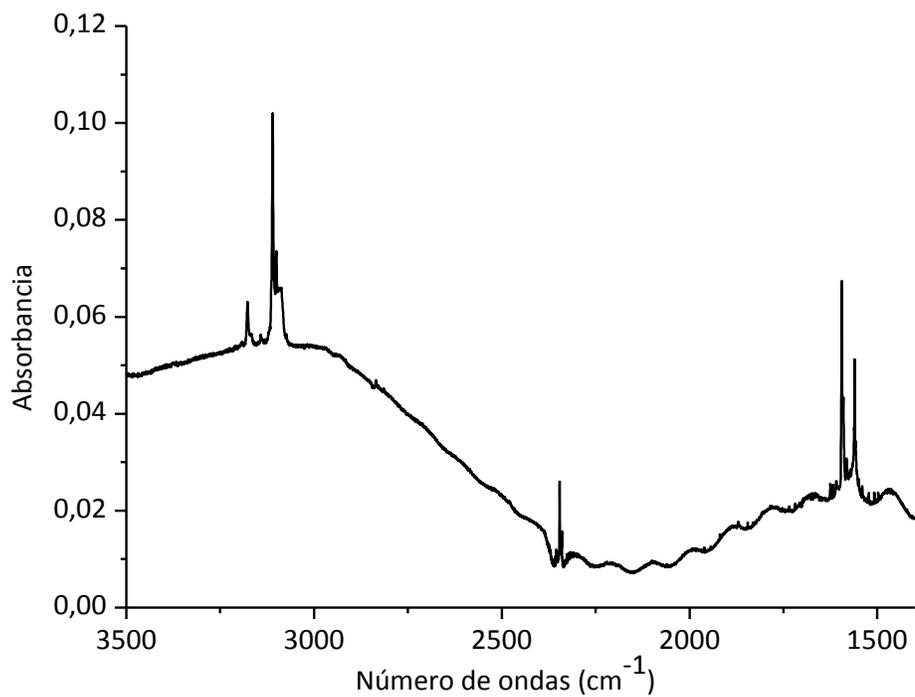


Figura 4.15 Espectro FTIR en la región 3500-1400 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE:Ar en proporción 1:400. El espectro fue colectado luego de realizarse 6 depósitos empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones.

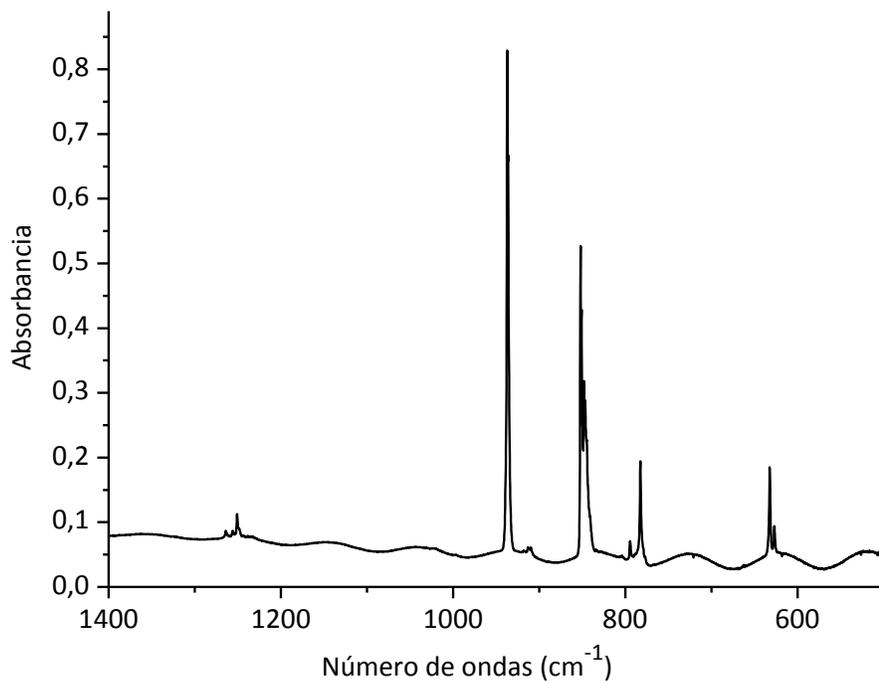


Figura 4.16 Espectro FTIR en la región 1400-500 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE:Ar en proporción 1:400. El espectro fue colectado luego de realizarse 6 depósitos empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones.

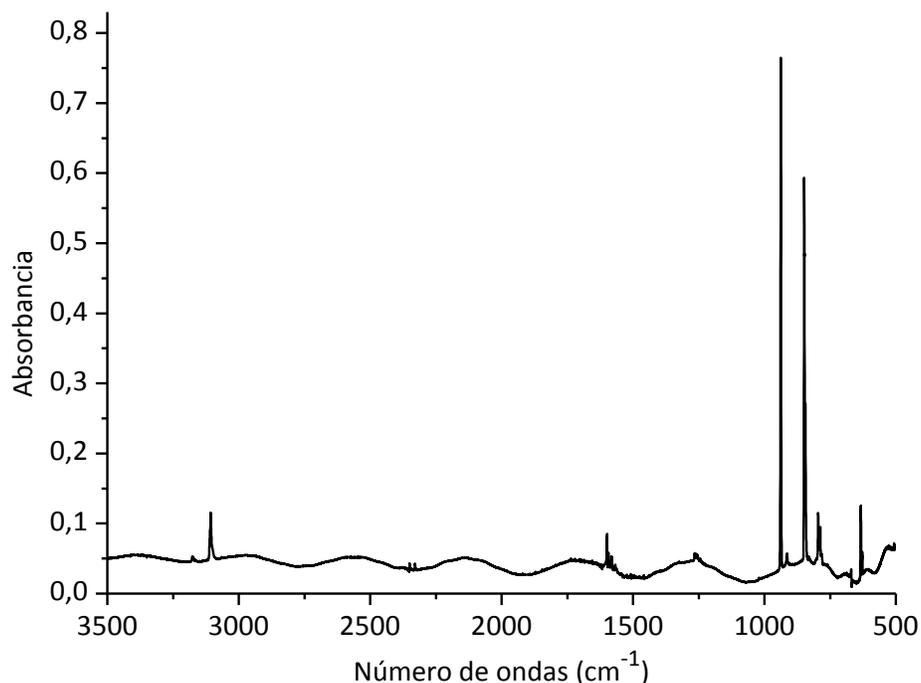


Figura 4.17 Espectro FTIR en la región 3500-500 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE: N_2 en proporción 1:400. El espectro fue colectado luego de realizarse 10 depósitos empleando una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones.

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se realizó la deuteración del TCE, como se enunció en la introducción de este Capítulo. En el trabajo de Allen *et al.*³⁷ reportaron el espectro y las asignaciones correspondientes al espectro Raman del TCE y *d*-TCE. Bernstein y Housser *et al.*^{4,38} estudiaron el espectro infrarrojo y propusieron las asignaciones vibracionales para el TCE y el *d*-TCE en fase gaseosa. Se realizaron diversas búsquedas bibliográficas sobre estudios del *d*-TCE en matriz de argón sin resultados.

Se realizó una experiencia empleando la mezcla gaseosa de *d*-TCE:Ar con la proporción 1:200. Se realizaron 5 depósitos sobre la ventana fría de CsI de la matriz de 10 K. Para tomar los espectros FTIR se empleó una resolución de 0,5 cm^{-1} y 64 acumulaciones. En la **Figura 4.18** se muestra el espectro FTIR del *d*-TCE, mientras

que en la **Figura 4.19** se presentan los espectros FTIR en la región de 3142 cm^{-1} a 2127 cm^{-1} del *d*-TCE y TCE. En esta Figura se puede observar que la absorción correspondiente al enlace $\nu\text{ C-H}$ del TCE ($3109,7\text{ cm}^{-1}$) presenta una intensidad baja en el espectro correspondiente al *d*-TCE, lo que indica el alto grado de deuteración alcanzado, calculado en 92 %. La absorción correspondiente al estiramiento C-D del *d*-TCE se observa a $2320,2\text{ cm}^{-1}$, lo que corresponde a un corrimiento de $789,5\text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de ondas (*red-shift*). En la **Tabla 4.9** se presentan los números de ondas (cm^{-1}) correspondientes a la matriz formada por *d*-TCE y argón (1:200) a 10 K.

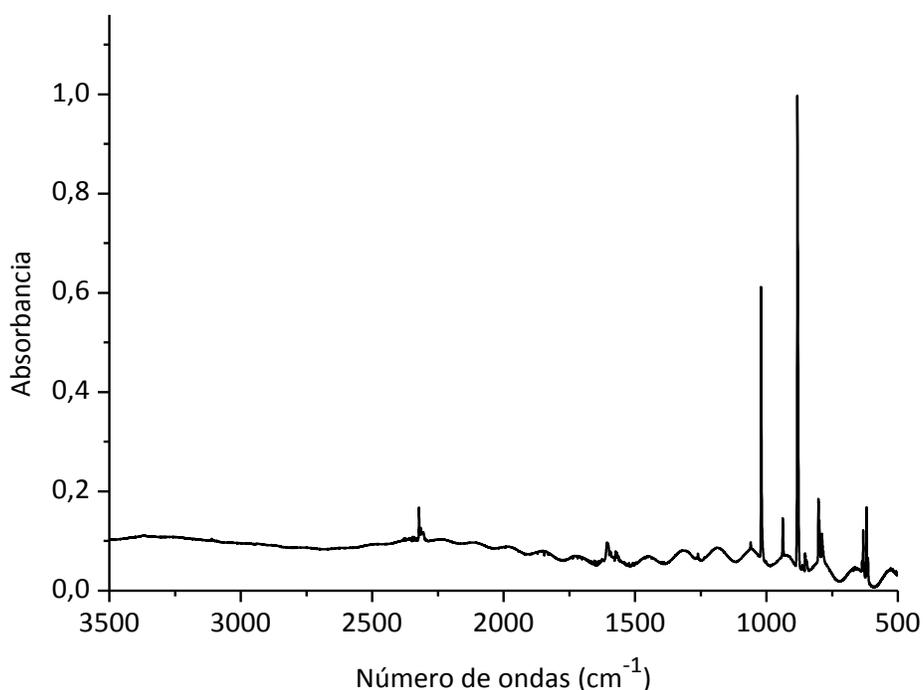


Figura 4.18 Espectro FTIR de la matriz de *d*-TCE:Ar (1:200) a 10 K. El espectro fue colectado luego de realizarse 5 depósitos empleando una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y 64 acumulaciones.

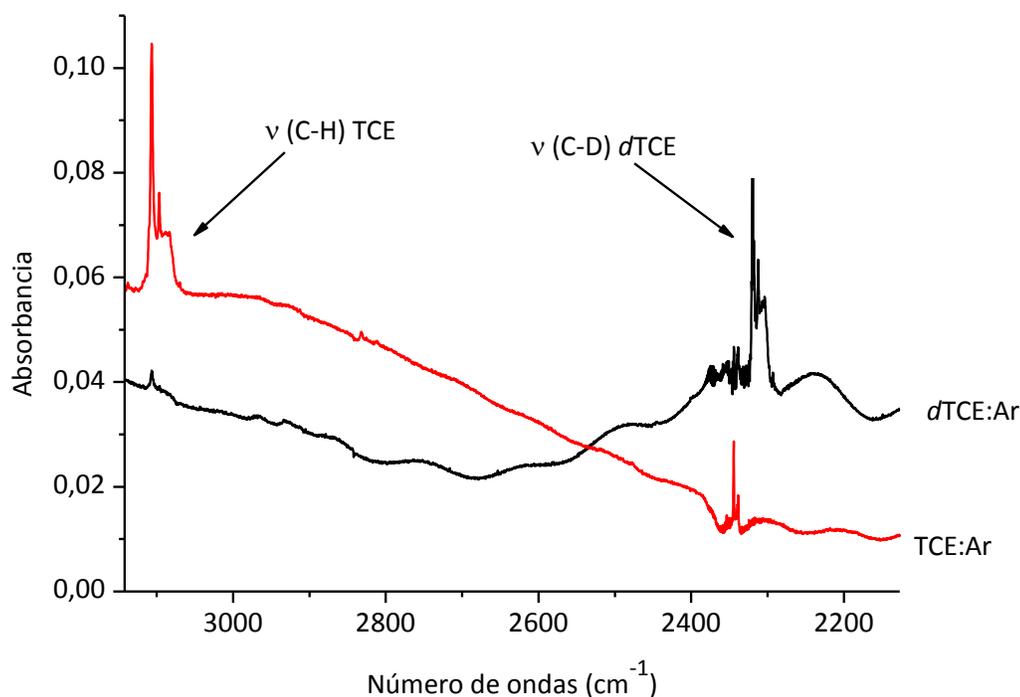


Figura 4.19 Espectros FTIR de las matrices formadas por el depósito de *d*-TCE (1:200) y de TCE (1:400) a 10 K. En la Figura se indican las absorciones correspondientes a los estiramientos C–H y C–D.

En varias oportunidades a lo largo de esta Tesis Doctoral se mencionan las ventajas de la técnica de matrices, siendo una de ellas la posibilidad de distinguir en los espectros IR señales originadas en diferentes isotopólogos o isotopómeros de una especie, debido a la disminución del ancho medio de las bandas. El caso del TCE es muy particular, ya que presenta 3 átomos de cloro distinguibles, lo que origina, como se discutió extensamente en la Sección 4.3.1, diferentes patrones de intensidades para los distintos modos normales, especialmente los que corresponden a estiramientos que involucran átomos de Cl. En las **Figuras 4.20** a **4.22** se muestra la comparación de los espectros FTIR de matrices experimentales (TCE:Ar, *d*-TCE:Ar y TCE:N₂) con el espectro IR simulado para el TCE con la

aproximación B3LYP/6-31+G* para los modos ν_{as} CCl₂ (*Figuras 4.20*), ν CCl (*Figuras 4.21*) y ν_s CCl₂ (*Figuras 4.22*). Como puede apreciarse en las Figuras, especialmente en el caso del espectro FTIR de TCE:Ar 1:200 que fue medido con una resolución 0,125 cm⁻¹, el patrón de intensidades simulado coincide con el observado en los espectros experimentales. Conviene recordar que las especies aisladas en matrices a bajas temperaturas pueden ubicarse en diferentes sitios de matriz, con diferentes entornos, que modifican levemente las vibraciones de la molécula aislada, tanto por interacciones débiles como por el efecto “jaula” que puede, entre otros efectos, modificar la simetría de la molécula y por lo tanto su espectro vibracional. La comparación entre espectros experimentales y el simulado teóricamente, que se muestra en las *Figuras 4.20 a 4.22*, permite distinguir claramente entre señales atribuibles a efectos isotópicos y aquellos provenientes de diferentes sitios de matriz.

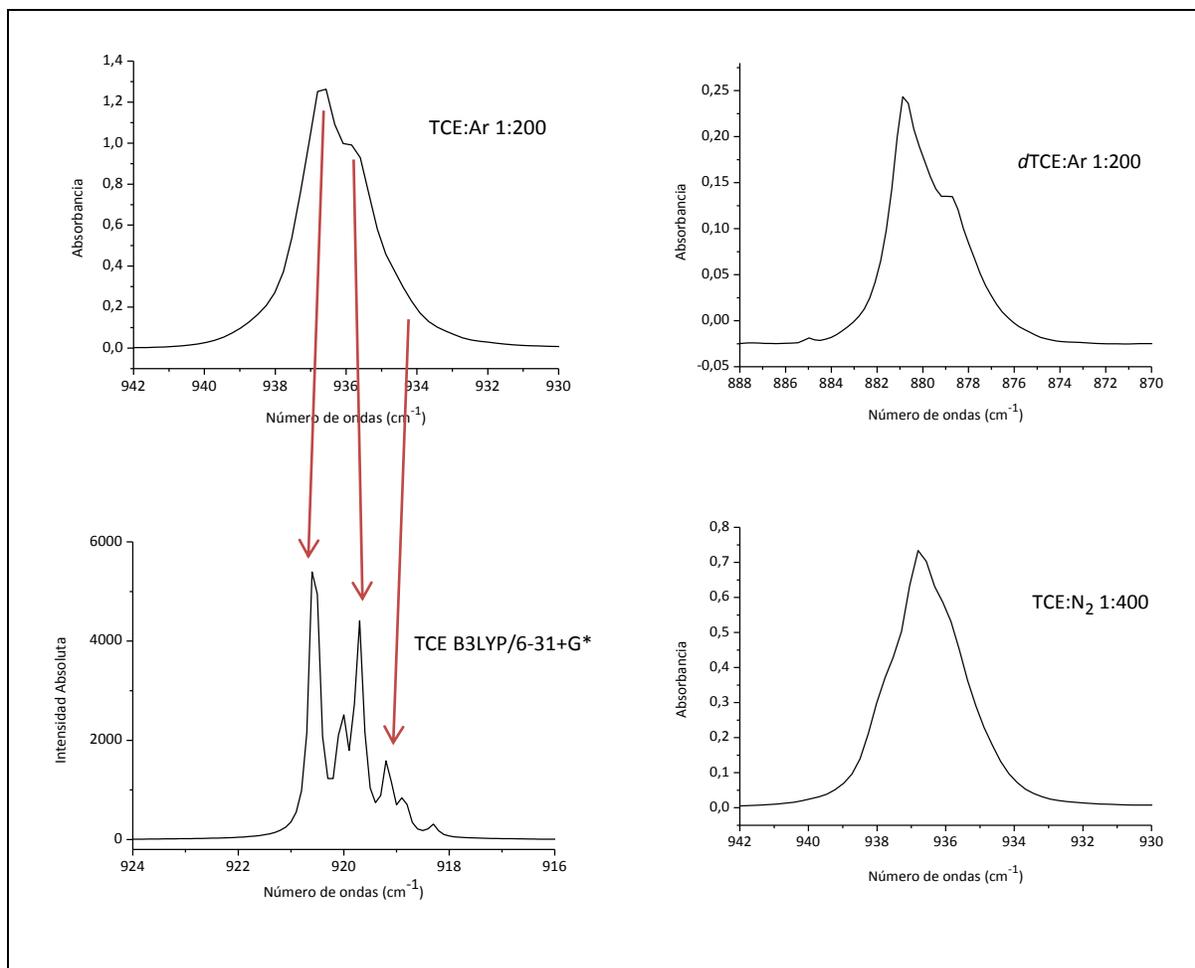


Figura 4.20 Comparación de los espectros experimentales en la región correspondiente a ν_{as} CCl_2 de TCE:Ar 1:200 (arriba, izquierda) d -TCE:Ar 1:200 (arriba, derecha) y TCE: N_2 1:400 (abajo, derecha) con la simulación del espectro teórico del TCE con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Comparando el espectro experimental del TCE en Ar en la zona correspondiente al estiramiento C–Cl con el simulado (ver **Figura 4.21**) pueden observarse claramente las cuatro absorciones originadas en los diferentes isotopólogos/isotopómeros de la molécula. También quedan evidenciadas las señales provenientes de un sitio de matriz alternativo, con menor probabilidad, a menores números de ondas. Puede apreciarse que se repite el mismo patrón de intensidades de las cuatro absorciones del sitio principal.

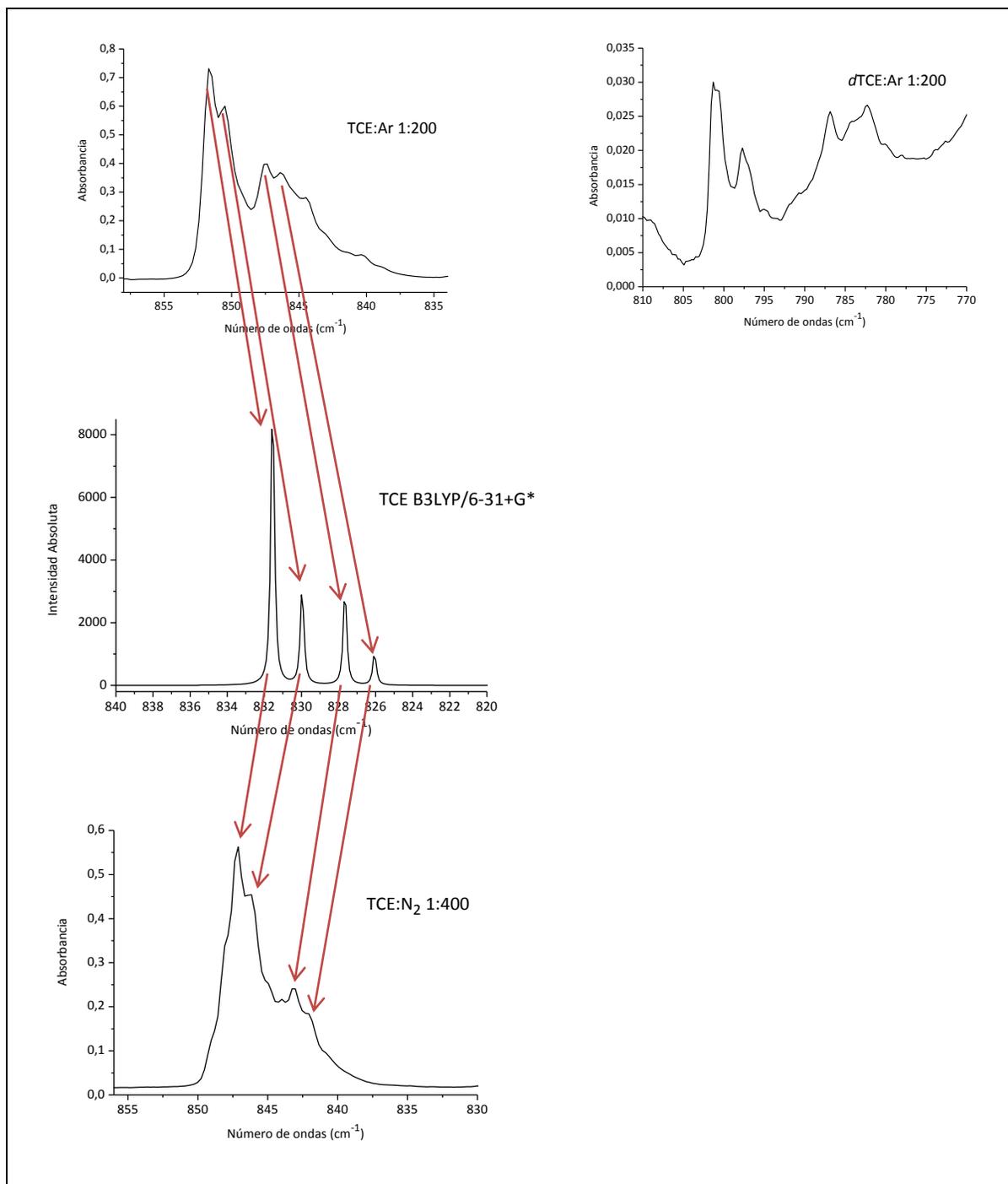


Figura 4.21 Comparación de los espectros experimentales en la región correspondiente a ν CCl de TCE:Ar 1:200 (arriba, izquierda) *d*-TCE:Ar 1:200 (arriba, derecha) y TCE:N₂ 1:400 (abajo, derecha) con la simulación del espectro teórico del TCE con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

Para el modo de estiramiento simétrico CCl_2 también se esperan cuatro absorciones, aunque en este caso las diferencias en números de ondas esperados determinan un patrón como el que se observa en la simulación de la **Figura 4.22**, con dos pares de bandas separados cada una de ellas por menos de 1 cm^{-1} . El espectro FTIR experimental del TCE en Ar en esta región concuerda con esta predicción, observándose dos bandas, con un hombro cada una.

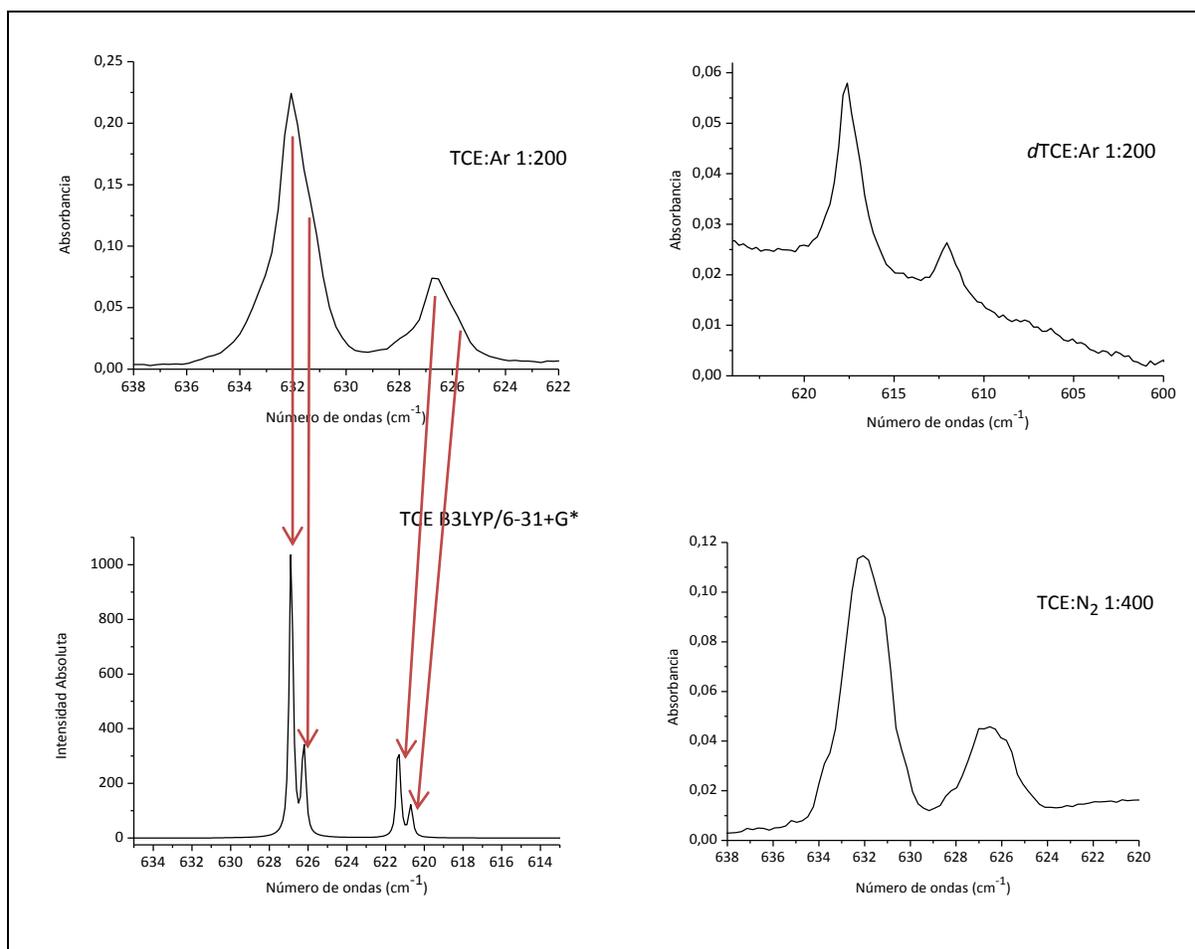


Figura 4.22 Comparación de los espectros experimentales en la región correspondiente a $\nu_s \text{ Cl}$ de TCE:Ar 1:200 (arriba, izquierda) *d*-TCE:Ar 1:200 (arriba, derecha) y TCE:N₂ 1:400 (abajo, derecha) con la simulación del espectro teórico del TCE con la aproximación B3LYP/6-31+G*.

4.5 Fotólisis del CCl_2CCH en fase gaseosa

La fotólisis del TCE en fase gaseosa se estudió empleando una celda en forma de cruz, como ya se mencionó anteriormente (Sección 4.2.3). Se realizaron cuatro experiencias en total. En una de las experiencias realizadas la celda se cargó con aproximadamente 10 mbar del TCE utilizando la línea de vacío, luego se colocó en un porta celda dentro del equipo FTIR y se colectó el espectro inicial. Posteriormente se comenzó la irradiación empleando radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) y simultáneamente se colectaron diez espectros empleando una resolución de 2 cm^{-1} y 8 barridos, pudiendo seguir de esta manera los cambios producidos durante la irradiación. Además, se colectaron espectros luego de irradiar 10, 20, 40, 80 y 100 minutos. En la **Figura 4.23** se muestran espectros FTIR tomados antes y después de diferentes tiempos de irradiación, en dos regiones espectrales seleccionadas. Se puede observar que las absorciones del TCE se mantienen constantes, y no se observan bandas adicionales en los espectros luego de la fotólisis, concluyendo que no se observan cambios en estas condiciones.

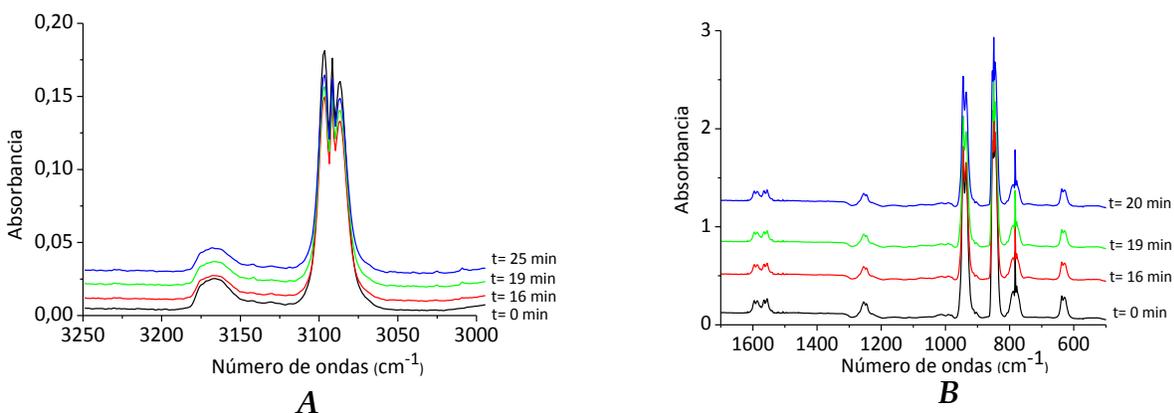


Figura 4.23 Espectros FTIR del TCE (10 mbar) en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. A: región entre $3250\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. B: región entre $1500\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

4.6 Fotólisis del CCl_2CClH en condiciones de matriz

La mezcla gaseosa de TCE y argón (1:400) que fue depositada sobre la ventana de CsI del equipo de matrices de 10 K se irradió con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) durante lapsos de tiempos crecientes que fueron seleccionados según el análisis de los espectros obtenidos. Los tiempos de fotólisis empleados fueron 30 segundos y 2, 5, 15, 40 y 50 minutos. Además se realizó la experiencia de recocido para estudiar, en el caso que se genere, la formación de agregados moleculares. Este método fue explicado en el Capítulo 2 Sección 2.5. Para realizar el recocido se apagó el compresor y se esperó que la temperatura se incrementara hasta aproximadamente 25 K (T_f : Temperatura final), luego se prendió el compresor nuevamente, y se procedió a tomar el espectro FTIR cuando la temperatura alcanzó la inicial (T_i). Además se realizó otra experiencia utilizando la mezcla gaseosa de TCE:Ar en la proporción 1:200. En la misma los tiempos de irradiación empleados fueron 30 segundos y 2, 5, 10, 20, 40 y 100 minutos. En esta experiencia no se realizó el método de recocido.

En las **Figuras 4.24** y **4.25** se muestran las regiones comprendidas entre 2900-2100 cm^{-1} y 1005-970 cm^{-1} , respectivamente, de los espectros FTIR de la matriz formada por TCE y argón (1:400) antes y después de la irradiación. Además en ambas figuras se presentan los espectros FTIR correspondientes a los tres recocidos realizados. Como puede observarse, el proceso de recocido no generó cambios en la forma de las bandas que se obtuvieron. En las **Figuras 4.24** y **4.25** se observa la aparición de las absorciones en 2789,4 cm^{-1} , 994,4 cm^{-1} , 991,0 cm^{-1} y 987,5 cm^{-1} , que fueron asignadas al complejo formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno. También se observa en los espectros obtenidos luego de la irradiación una absorción a 2233,6 cm^{-1} . En un primer análisis de los resultados obtenidos esta banda se asignó al modo ν $C\equiv C$ del complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno, ya que de acuerdo a los resultados teóricos esta vibración, inactiva en IR en el dicloroacetileno, se activa por la formación del complejo, aunque con muy baja intensidad. Después de verificar que

esta misma absorción se generaba con la irradiación en otras experiencias realizadas con el mismo equipo en las que se partía de sistemas muy diversos, se concluyó que la absorción a $2233,6\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la molécula de N_2O , por comparación con el valor obtenido por nuestro grupo de investigación, así también con el reportado.³⁹ Esta especie se genera luego de la irradiación de la matriz debido a la reacción fotoquímica entre O_2 y N_2 , impurezas presentes en el gas de matriz. La particularidad de esta banda es el elevado coeficiente de absorción que permite su detección aún en muy bajas concentraciones. En la **Tabla 4.11** se listan los números de ondas experimentales de la matriz formada por el TCE y argón luego de la fotólisis. En el trabajo publicado por *Mc Donald et al.*,²⁸ se reporta el estudio de matrices de la mezcla gaseosa formada por codeposición de acetileno y cloruro de hidrógeno. En este trabajo se propone la formación del complejo molecular entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno. Además reportan la banda correspondiente de la molécula de HCl complejada a 2790 cm^{-1} , la cual concuerda con este análisis. El estiramiento H-Cl del HCl complejado presenta un corrimiento de aproximadamente $79,9\text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de ondas (v HCl libre reportado en matriz $2869,9\text{ cm}^{-1}$)²⁵, lo cual concuerda no solo con el valor reportado sino también con el corrimiento predicho teóricamente de $\sim 87\text{ cm}^{-1}$ (ver tabla 4.3). En este trabajo doctoral fue posible describir el espectro en forma completa, como se presenta en la **Tabla 4.11**.

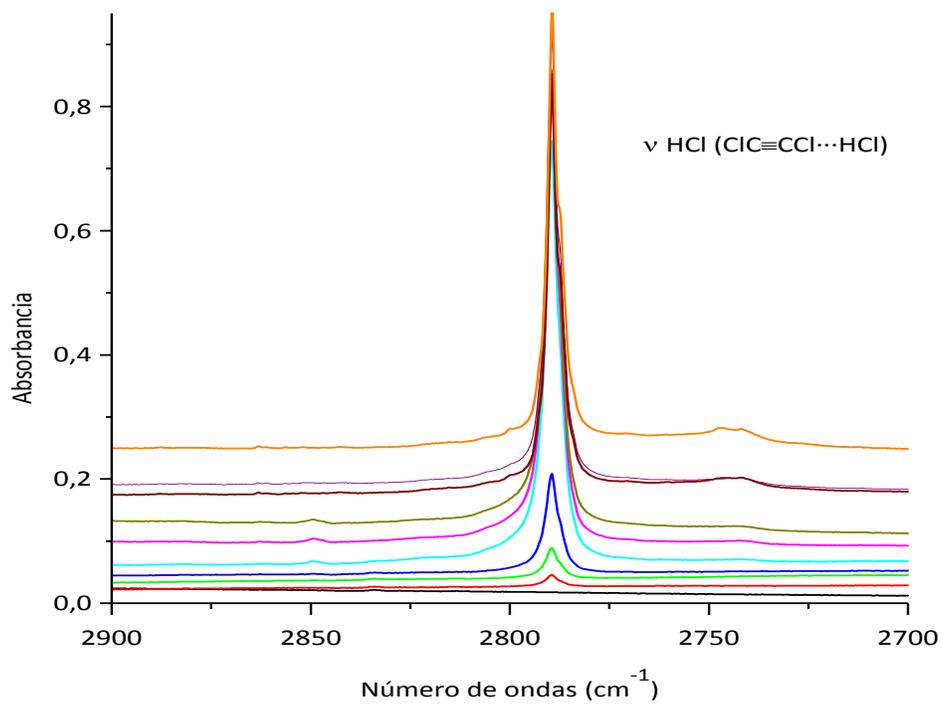


Figura 4.24 Espectro FTIR en la región 2900-2700 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE:Ar en proporción 1:400. De abajo hacia arriba: espectro inicial, luego de 0,5, 3, 5, 15, 40, 50 min. de irradiación, y luego del 1°, 2° y 3° recocido.

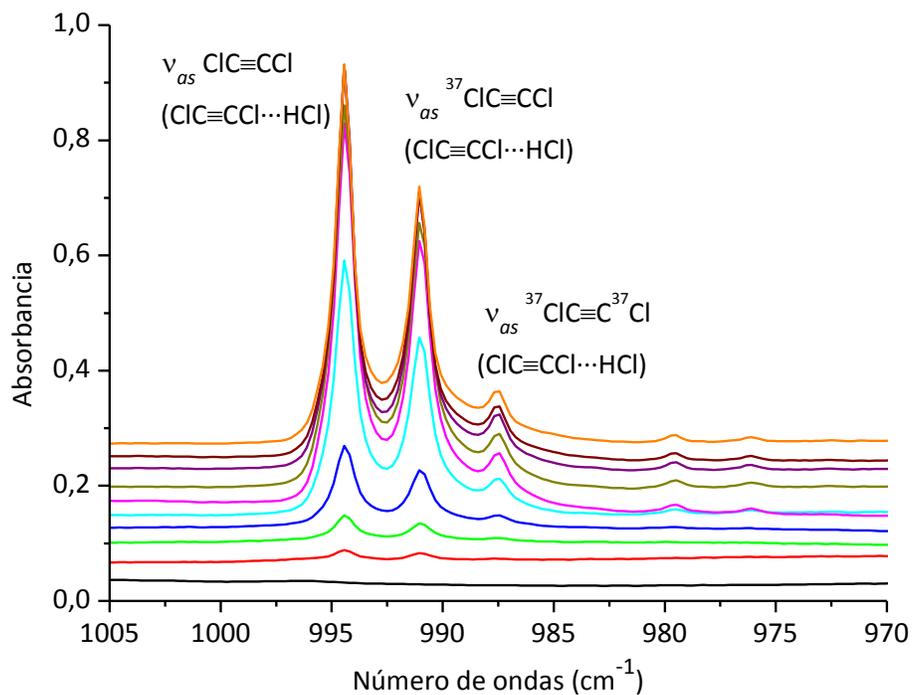


Figura 4.25 Espectro FTIR en la región $1005\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ de la matriz formada por el depósito de TCE:Ar en proporción 1:400. De abajo hacia arriba: espectro inicial, luego de 0,5, 3, 5, 15, 40, 50 min. de irradiación, y luego del 1°, 2° y 3° recocido.

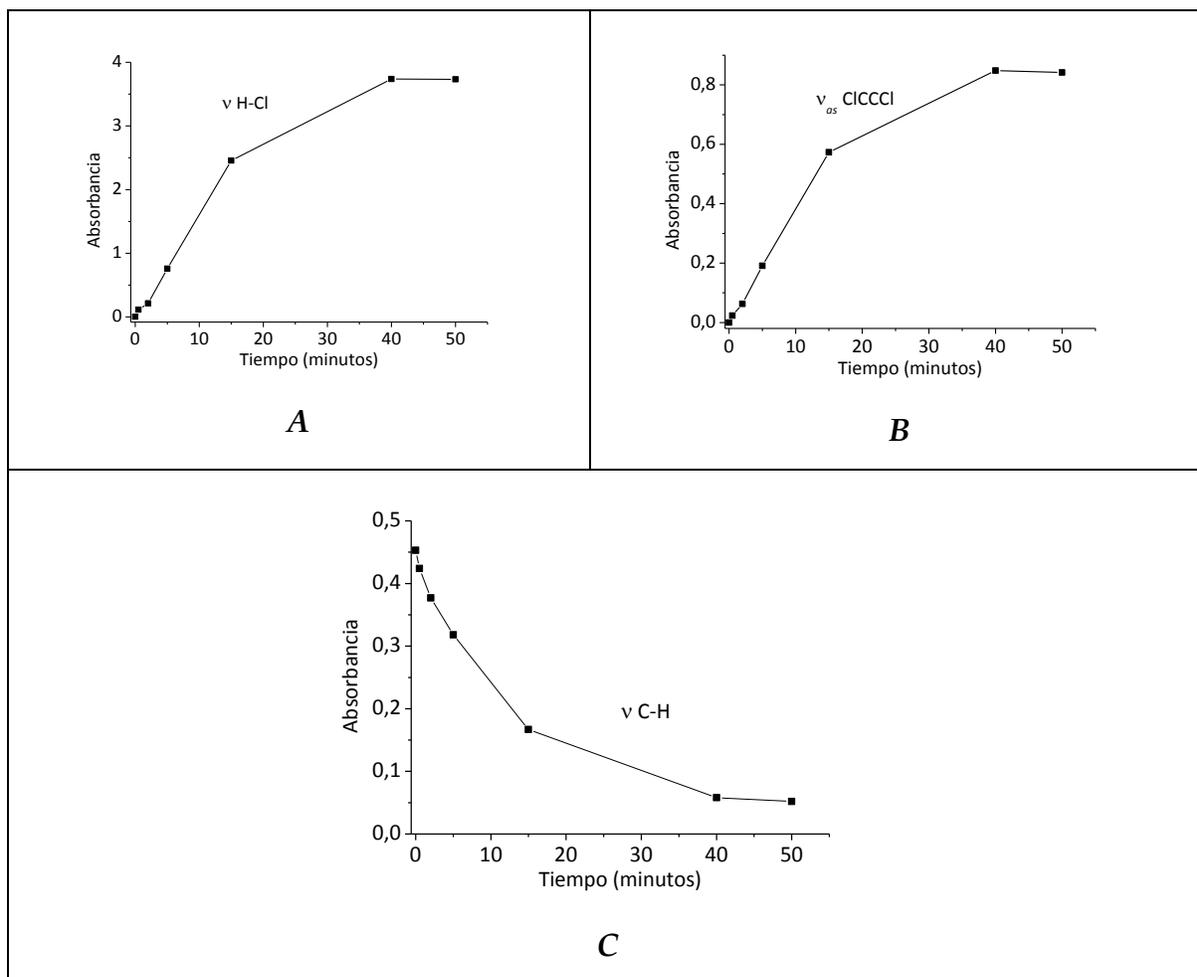
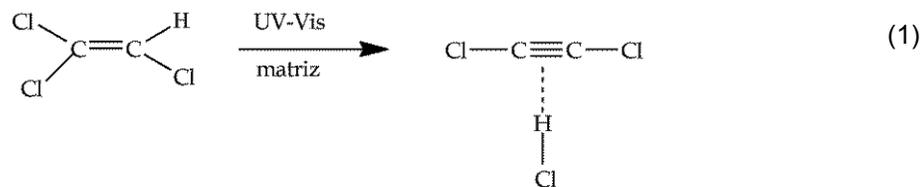
Tabla 4.11 Número de ondas (cm⁻¹) experimentales y reportados correspondientes al complejo molecular formado entre el cloruro de hidrógeno y el dicloroacetileno, formado a partir de la fotólisis del tricloroetileno en matriz de Ar (1:400) y en matriz de N₂ (1:400).

Números de ondas matriz de Ar	Números de ondas matriz de N ₂	Asignación	Números de ondas reportados ^a
2789,4	{2804,1 2790,2	v H ³⁵ Cl	2790
2787,7 h	{2802 2788	v H ³⁷ Cl	
994,4	991,7	v _{as} ³⁵ ClC≡C ³⁵ Cl	995
991,0	988,3	v _{as} ³⁷ ClC≡C ³⁵ Cl	992
987,5	984,7	v _{as} ³⁷ ClC≡C ³⁷ Cl	989
979,5	976,9	v _{as} ³⁵ Cl ¹³ C≡C ³⁵ Cl	
976,0	973,4	v _{as} ³⁷ Cl ¹³ C≡C ³⁵ Cl	
	970,0	v _{as} ³⁷ Cl ¹³ C≡C ³⁷ Cl	

^a Referencia 6

En la **Figura 4.26** se muestra el comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes al TCE y al complejo molecular formado a partir de la fotólisis. Las bandas asignadas al complejo molecular 1:1 entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno, curvas **A** y **B** de la **Figura 4.26**, aumentan su intensidad con el tiempo de irradiación y presentan el mismo comportamiento, como se espera para absorciones correspondientes a una misma especie. Las señales IR del TCE (curvas **C**, **D**, y **E** de la **Figura 4.26**) disminuyen su intensidad con el tiempo de irradiación y se observó que a los 40 minutos de irradiación se consumió la mayoría del TCE. Por lo tanto, en matriz de argón se encontró que el TCE produce

el complejo molecular con, prácticamente 100% de rendimiento. Por lo cual puede plantearse el siguiente mecanismo representado en la ecuación (1):



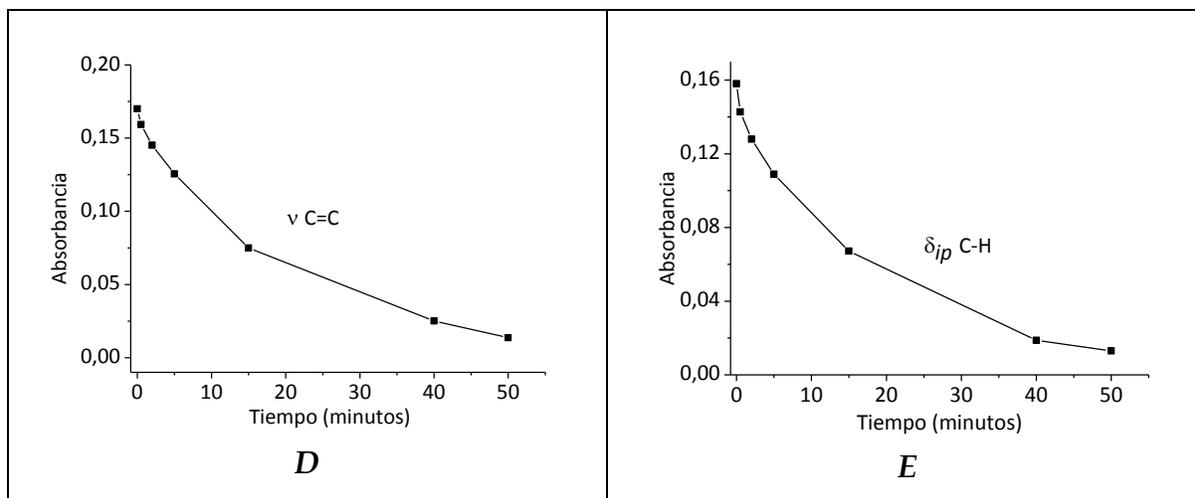


Figura 4.26 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones en los espectros IR registrados durante la fotólisis del TCE en matriz de argón: *A* y *B* corresponden al complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno: *A*: ν H-Cl ($2789,4\text{cm}^{-1}$); *B*: ν_{as} ClC \equiv CCl ($994,4$, $991,0$ y $987,5\text{ cm}^{-1}$); *C*, *D* y *E* corresponden al TCE : *C*: ν C-H ($3109,7$ y $3099,8\text{ cm}^{-1}$); *D*: ν C=C ($1595,5$, $1593,7$ $1592,6$ y $1580,7\text{ cm}^{-1}$) *E*: δ_{ip} C-H ($1263,5$, $1262,5$, $1255,4$, $1250,4$ y $1247,8\text{ cm}^{-1}$).

4.6.1 Fotólisis del CCIDCCl₂ en condiciones de matriz

La mezcla gaseosa de *d*-TCE y argón (1:200) depositada sobre la ventana de CsI del equipo de matrices de 10 K se irradió con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) durante lapsos de tiempos crecientes que fueron seleccionados según el análisis de los espectros obtenidos. Los tiempos de fotólisis empleados fueron 2, 5, 10, 30, 40, 60, 90 y 130 minutos. Luego de cada período de irradiación se tomó un espectro FTIR.

En la **Figura 4.27** se muestra la región comprendida entre 2045 y 2000 cm^{-1} de los espectros FTIR de la matriz formada por *d*-TCE y argón (1:200) antes y después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación. Se observó la aparición de la absorción en $2018,6\text{ cm}^{-1}$ (ν D-Cl) correspondiente al complejo formado entre dicloroacetileno y cloruro de deuterio. En la figura puede

distinguirse la banda originada en el estiramiento D–³⁷Cl. Cabe destacar, como se enunció en la Sección 4.6 de este Capítulo, que la absorción que apareció en 2233,6 cm⁻¹ corresponde a la molécula de N₂O y es una banda que aparece en la matriz luego de la irradiación debido a la reacción entre O₂ y N₂, presentes como impurezas. En la **Tabla 4.12** se presentan los números de ondas experimentales de la matriz formada por el *d*-TCE y argón luego de la fotólisis. En la **Figura 4.28** se muestra el comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes al *d*-TCE y al complejo molecular formado. La absorción correspondiente al estiramiento D–Cl del complejo molecular entre dicloroacetileno y cloruro de deuterio, curva A de la **Figura 4.28** aumenta su intensidad con el tiempo de irradiación. Por otra parte, la absorción correspondientes al estiramiento C–D del *d*-TCE (curva B de la **Figura 4.28**) disminuye su intensidad con el tiempo de irradiación.

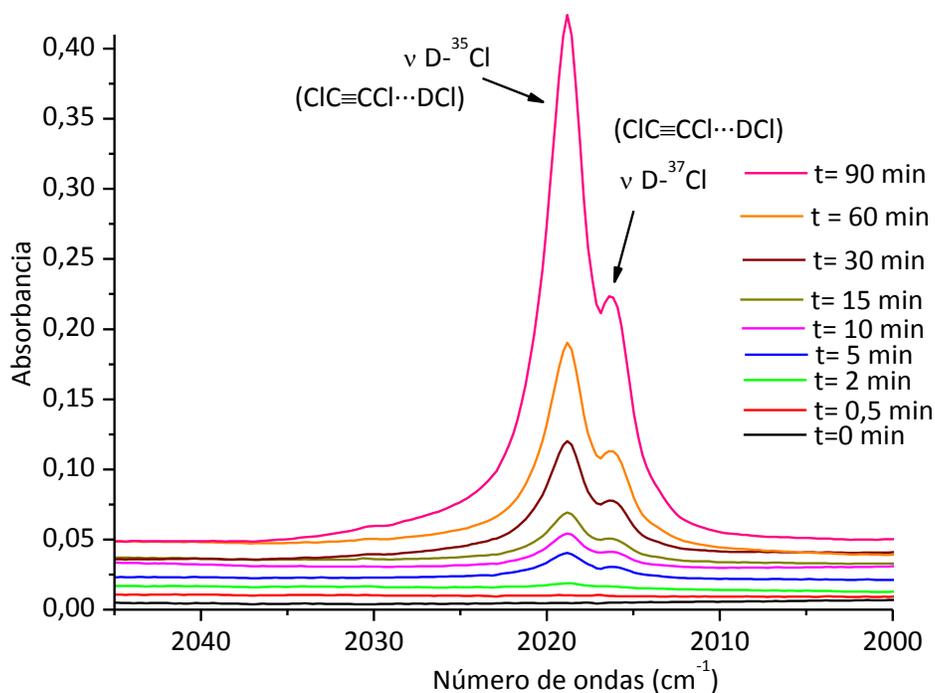


Figura 4.27 Espectro FTIR en la región 2045-2000 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE:Ar en proporción 1:200 antes y después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación y la absorción correspondiente al estiramiento ν D-Cl ($2018,6 \text{ cm}^{-1}$) del aducto formado entre dicloroacetileno y cloruro de deuterio.

Tabla 4.12 Número de ondas (cm^{-1}) experimentales correspondientes al complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de deuterio en matrices de gases inertes a partir de la fotólisis de *d*-TCE.

Números de ondas experimentales (cm^{-1})	Asignación
2018,6	ν D-Cl
2016,0	ν D- ^{37}Cl
994,2	$\nu_{as} \text{ } ^{35}\text{ClC}\equiv\text{C}^{35}\text{Cl}$
990,9	$\nu_{as} \text{ } ^{37}\text{ClC}\equiv\text{C}^{35}\text{Cl}$
987,4	$\nu_{as} \text{ } ^{37}\text{ClC}\equiv\text{C}^{37}\text{Cl}$

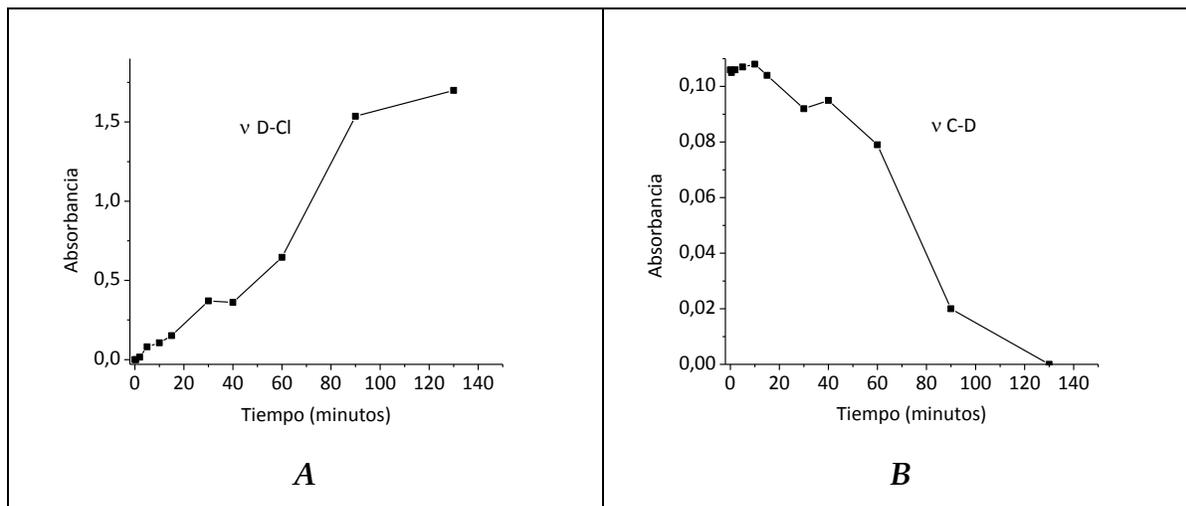


Figura 4.28 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para la absorción más intensa del complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de deuterio: **A** ν D–Cl ($2018,6 \text{ cm}^{-1}$) y para la absorción correspondiente al *d*-TCE **B**: ν C–D ($2320,2 \text{ cm}^{-1}$).

Como puede apreciarse en la **Figura 4.29**, las bandas asignadas al dicloroacetileno en los complejos con HCl y DCl son coincidentes, por lo que puede concluirse que la interacción es similar en ambos casos. Esta observación experimental se encuentra en completo acuerdo con los valores correspondientes a la energía de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$) calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*, ya que el valor es de $-2,89 \text{ Kcal/mol}$ para el complejo formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl y de $2,98 \text{ Kcal/mol}$ para el complejo formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y DCl.

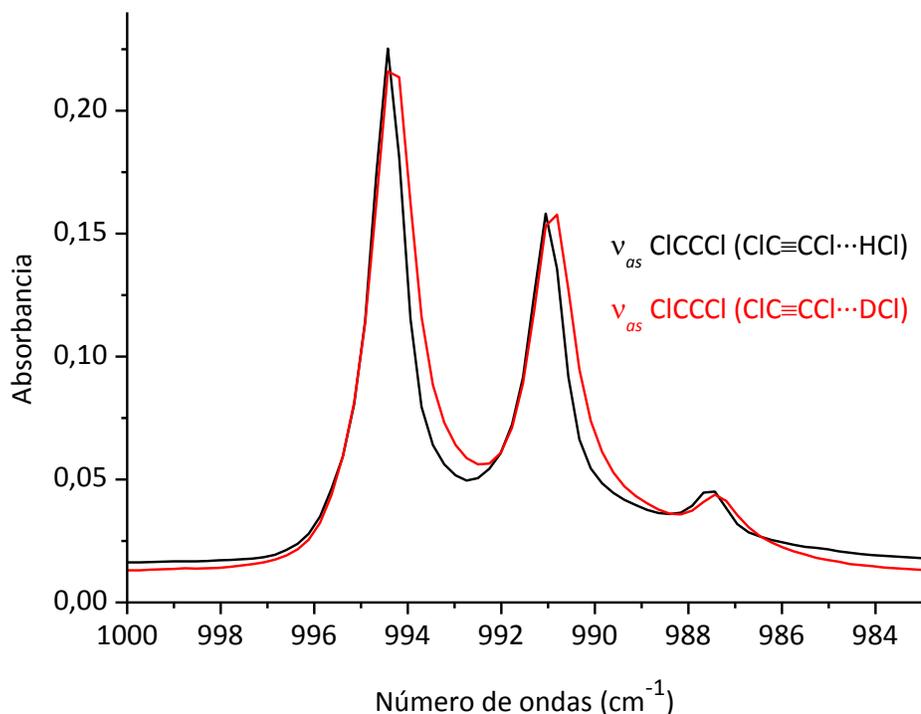


Figura 4.29 Espectro FTIR en la región $1000\text{-}983 \text{ cm}^{-1}$ de la matriz formada por el depósito de TCE:Ar (línea negra) en proporción 1:400 luego de 50 minutos de

irradiación y *d*-TCE:Ar (línea roja) en proporción y 1:200 luego de 90 minutos de irradiación. En la figura se indican las absorciones correspondiente a ν_{as} ClC≡CCl del ClC≡CCl···HCl (994,4, 991,0 y 987,5 cm⁻¹) y a ν_{as} ClC≡CCl del ClC≡CCl···DCI (994,2, 990,9 y 987,4 cm⁻¹).

4.7 Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el TCE y oxígeno molecular

De acuerdo a una búsqueda realizada en la literatura, no se han publicado estudios sobre reacciones fotoquímicas entre TCE y oxígeno molecular en fase gaseosa. En cambio se han publicado resultados de reacciones entre TCE y oxígeno utilizando TiO₂ como fotocatalizador, como se mencionó anteriormente, en la Sección 4.1.^{8,9,10,11}

De la misma manera a lo descrito en la Sección 4.2.3, se utilizó una celda en forma de cruz para irradiar y coleccionar espectros de forma simultánea. Se realizaron distintas experiencias empleando diferentes proporciones de la mezcla gaseosa de TCE y oxígeno molecular. Las proporciones de TCE:O₂ empleadas fueron: 2:1, 1:1, 1:2 (por triplicado) y 1:20. Se analizó la evolución de cada una de estas reacciones, mediante los espectros FTIR antes, en simultáneo, y después de la irradiación. Las diferentes experiencias fueron diseñadas para evaluar el efecto de la proporción relativa de los reactantes en los productos y mecanismos de reacción.

En el estudio del comportamiento del TCE y los productos formados como consecuencia de la irradiación se tuvo en cuenta, antes de iniciar el análisis, la superposición de las bandas IR de los posibles fotoproductos y del TCE, lo que dificultaría o impediría la medida cuantitativa de la absorbancia. Por ejemplo el espectro IR del fosgeno está compuesto solo por dos bandas intensas, correspondientes a ν (C=O) y ν_{as} (CCl₂). La primera de estas bandas solapa parcialmente con la banda carbonílica del conformero *gauche* del CDA. La segunda coincide exactamente, aunque con una separación PR algo superior, con la absorción originada en el modo ν (C-Cl) del TCE. Aunque con muy baja intensidad, la mejor elección para cuantificar el fosgeno en estas experiencias es la

banda originada en el primer sobretono de ν_{as} (CCl_2), a aproximadamente 1675 cm^{-1} . A pesar de tratarse de una banda no fundamental, esta absorción se intensifica por resonancia de Fermi con la banda carbonílica. Para cuantificar el TCE se seleccionó la absorción a aproximadamente 940 cm^{-1} asignada a la vibración ν_{as} (CCl_2), así como también la señal correspondiente a ν (C–H). Como se discutirá más adelante, el CDA resulta ser un intermediario de reacción y para su seguimiento se tomó la absorción correspondiente a la vibración ν (C–C) del CDA, a aproximadamente 1078 cm^{-1} , ya que no se superpone con otras bandas, tanto del TCE como del resto de los productos detectados. Como se mencionará más adelante, la proporción de producción de los confórmeros *syn* y *gauche* del CDA se estimó a partir de la banda carbonílica, que es la más adecuada para este fin.

En primer lugar se describirá la experiencia conteniendo la mayor proporción de TCE con respecto al oxígeno molecular, en la que se cargaron 30 mbar de TCE y 15 mbar de O_2 (TCE: O_2 2:1). El espectro de la mezcla coincide con el del vapor del TCE, lo que permite descartar reacción química entre los componentes de la mezcla previa a la irradiación. Se tomaron 3 espectros consecutivos durante los primeros minutos de irradiación. Se observó la disminución total de las bandas del TCE, y la formación, desde el inicio de la irradiación, de CDA como producto principal. Posteriormente se interrumpió la irradiación y se tomó un espectro, que coincidió exactamente con el último espectro tomado mientras la muestra estaba siendo irradiada. Esto permitió determinar que una vez que se deja de irradiar, los productos formados no continúan reaccionando.

Posteriormente se repitió este ciclo varias veces sobre la misma muestra, es decir, se irradió mientras se tomaban espectros en simultáneo, se interrumpió la irradiación y se tomó un espectro, hasta completar un total de 150 minutos (2 horas y 30 minutos) de exposición a la radiación de amplio espectro (200-800 nm). Se observó un comportamiento monótono, como se muestra en la **Figura 4.30**. En los primeros minutos de la reacción fotoquímica se forma CDA, con un máximo en el

segundo espectro (correspondiente a 2 minutos de fotólisis). Posteriormente decrece, para dar CO y HCl. No fue posible detectar claramente la presencia de CTP ($\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$), ya que sus absorciones solaparían con otras bandas en el espectro, aunque no puede descartarse su presencia. Se forma también fosgeno, aunque en muy baja proporción. No fue posible detectar la presencia de cloroformo que sí resultó ser uno de los productos alternativos de la fotólisis del compuesto intermediario CDA.

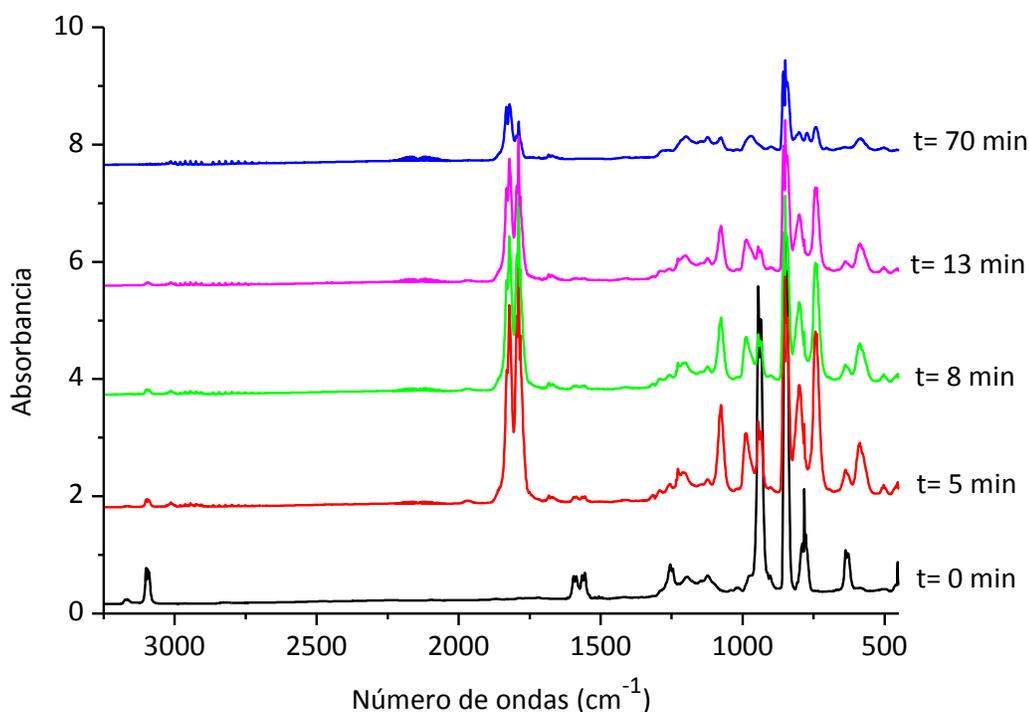
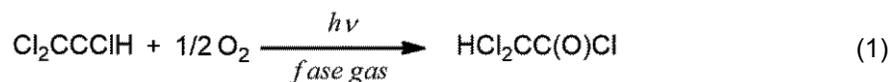


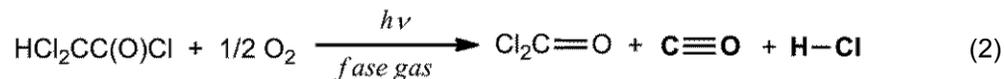
Figura 4.30 Espectros FTIR, en la región 3250-450 nm, del TCE (30 mbar) y oxígeno (15 mbar), relación TCE:O₂ 2:1, en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación.

A continuación se describirá la experiencia en la que la proporción de O₂ en la mezcla fue máxima, es decir TCE:O₂ 1:20. Se tomaron 13 espectros durante la irradiación (hasta los 17 minutos de exposición a la radiación inclusive);

posteriormente se decide apagar la lámpara UV-Vis hasta 45 minutos de iniciada la experiencia y luego se tomaron otros 10 espectros más, después de diferentes tiempos de irradiación, hasta completar un total de 2 horas 25 minutos. En la **Figura 4.31** se presentan distintas regiones de espectros FTIR seleccionados a diferentes tiempos de irradiación, y en la **Figura 4.32** se observan los gráficos de absorbancia en función del tiempo de irradiación de algunas bandas IR del TCE y de algunos de los productos seleccionados. En estos gráficos se considera que hasta los 17 minutos se irradió de forma continua y luego se procedió a apagar la lámpara hasta los 45 minutos. La concentración de TCE disminuye por debajo del 10% de la inicial luego de 8 minutos de irradiación. Se observa la formación de CDA, con un máximo también a los 7 minutos de iniciada la reacción fotoquímica (ecuación (1)).



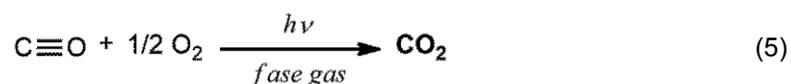
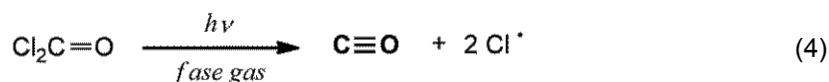
Otro de los fotoproductos, que también se comporta como intermediario es el fosgeno, con una intensidad máxima en el espectro IR a los 37 minutos. Este tiempo coincide aproximadamente con la desaparición del CDA, lo que corrobora la formación de fosgeno a través de la reacción fotoquímica del CDA y oxígeno molecular (ecuación (2)).



Esta reacción es más lenta que la oxidación del TCE (ecuación 1) y se observa que el CDA disminuye lentamente hasta alcanzar una concentración de aproximadamente el 65 % del valor máximo. Se observa también la formación de CHCl_3 , que se propone se produce a partir de la fotólisis del CDA (ecuación 3). La baja proporción de cloroformo detectada se atribuye al de O_2 en la mezcla.



La banda vibrorrotacional del CO presenta un máximo a los 27 minutos de iniciada la reacción, mientras que la originada en el HCl presenta un comportamiento particular, como puede apreciarse en la *Figura 4.32*. Este comportamiento no pudo ser explicado hasta el momento. Uno de los productos finales de la reacción fotoquímica con exceso de O₂ es el dióxido de carbono. Se debe tener en cuenta que los espectros se colectan con la opción de supresión atmosférica automática, que incluye las señales de agua y la banda más intensa, correspondiente al estiramiento antisimétrico O=C=O. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de CO₂ en la muestra esta compensación no es completa. La presencia de dióxido de carbono pudo también corroborarse a través de la banda asignada a la deformación, así como también por la presencia de las bandas no fundamentales. La desaparición de fosgeno y de CO pueden explicarse a través de las ecuaciones 4 y 5, respectivamente.



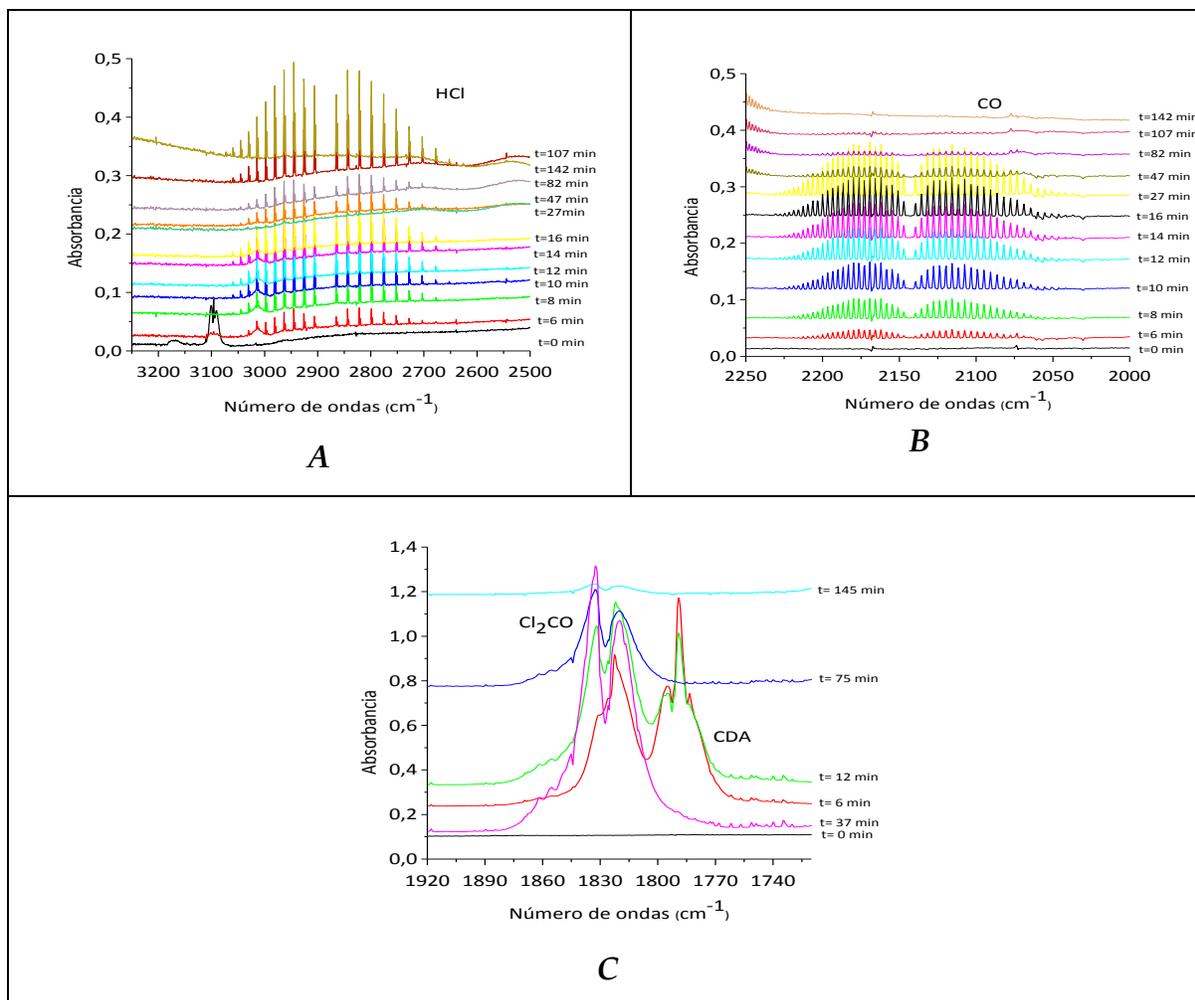


Figura 4.31 Espectros FTIR del TCE:O₂ 1:20 en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. Los espectros tomados luego de 17 minutos son con la lámpara apagada y después de 45 minutos se vuelve a encender. A: región entre 3250-2500 cm⁻¹. B: región entre 2250-2000 cm⁻¹. C: región entre 1920-1720 cm⁻¹.

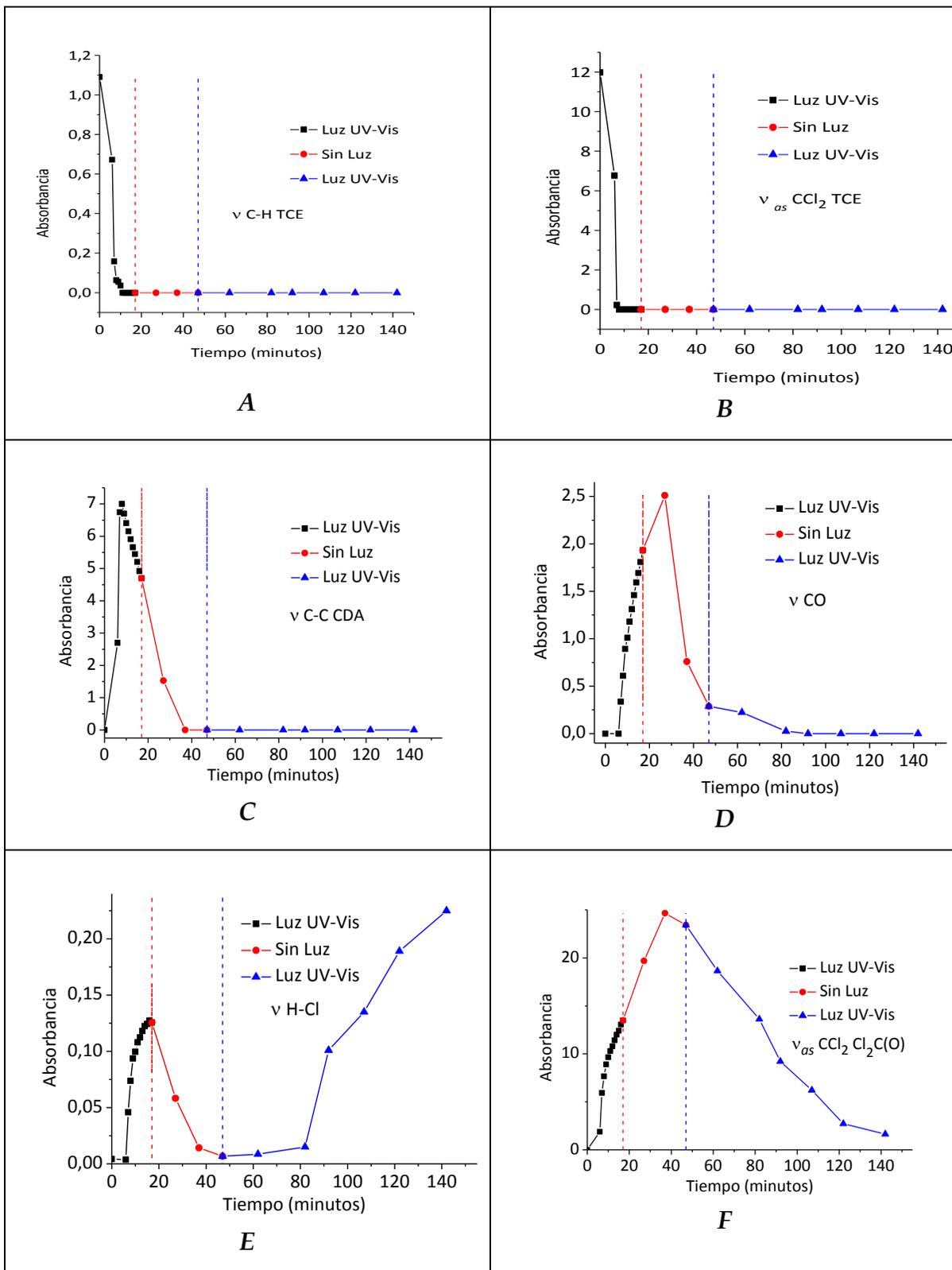


Figura 4.32 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones en los espectros IR registrados durante la fotólisis del TCE y O₂ (1:20). **A:** ν C–H TCE (3095,2 cm⁻¹ banda Q), **B:** ν_{as} CCl₂ TCE (935,7 cm⁻¹), **C:** ν C–C CDA (1076,0 cm⁻¹), **D:** ν CO (2143,3 cm⁻¹), **E:** ν H–Cl (2884,1 cm⁻¹) y **F:** ν_{as} CCl₂ Cl₂CO (848,5 cm⁻¹). En las gráficas se indican las diferentes regiones con o sin lámpara UV-Vis encendida.

El resto de las experiencias, con diferentes proporciones TCE:O₂, presentaron un comportamiento intermedio y gradual, con respecto a las descritas anteriormente (TCE:O₂ 2:1 y 1:20). Por ejemplo, a continuación se describirá una de las tres experiencias con proporciones TCE:O₂ 1:2, en la que se cargaron en la celda en cruz 15 mbar de TCE y 30 mbar de oxígeno molecular, utilizando la línea de vacío. El espectro inicial de la mezcla se comparó con el espectro en fase gaseosa del TCE puro. No se encontraron bandas adicionales, indicando que la mezcla no reacciona sin irradiación, al igual que en las experiencias anteriores. Posteriormente se comenzó la irradiación empleando radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y simultáneamente se colectaron 142 espectros empleando una resolución de 1 cm⁻¹ y 4 barridos; de esta manera se pudieron seguir los cambios producidos durante la irradiación. En la **Figura 4.33** se muestran espectros FTIR colectados antes y durante la irradiación. La mezcla gaseosa de TCE y oxígeno molecular se irradió durante 84 minutos. En la figura puede observarse la presencia de cloruro de hidrógeno (banda centrada en 2884,1 cm⁻¹), que se incrementa durante la irradiación y la aparición en los espectros de la banda vibrorrotacional centrada en 2143,3 cm⁻¹ que corresponde al monóxido de carbono. Aparecen además las diferentes absorciones correspondientes a los dos confórmeros del cloruro de dicloroacetilo, CDA, (ν C=O, ν C–C, ν_{as} CCl₂, ν_s CCl₂), que fueron estudiadas en detalle en el Capítulo 3 y fosgeno (banda a ~850 cm⁻¹ correspondiente a ν_{as} CCl₂). Como se mencionó durante la descripción de las reacciones fotoquímicas de CDA y O₂, Sección 3.7.1, y anteriormente en esta

sección, la banda carbonílica del fosgeno coincide con la del conformero *gauche* del CDA, y queda por lo tanto solapada. En la **Figura 4.34** se muestra el comportamiento temporal de las principales absorciones correspondientes a los productos de la reacción fotoquímica de TCE y oxígeno molecular en proporción 1:2. En esta figura puede observarse el aumento de una de las principales absorciones del CDA, correspondiente al estiramiento C-C del conformero *syn* y puede verse también en el espectro el incremento de la intensidad de las bandas con estructura vibrorrotacional centradas en $2884,1\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al HCl, y en $2143,3\text{ cm}^{-1}$, asignada al monóxido de carbono.

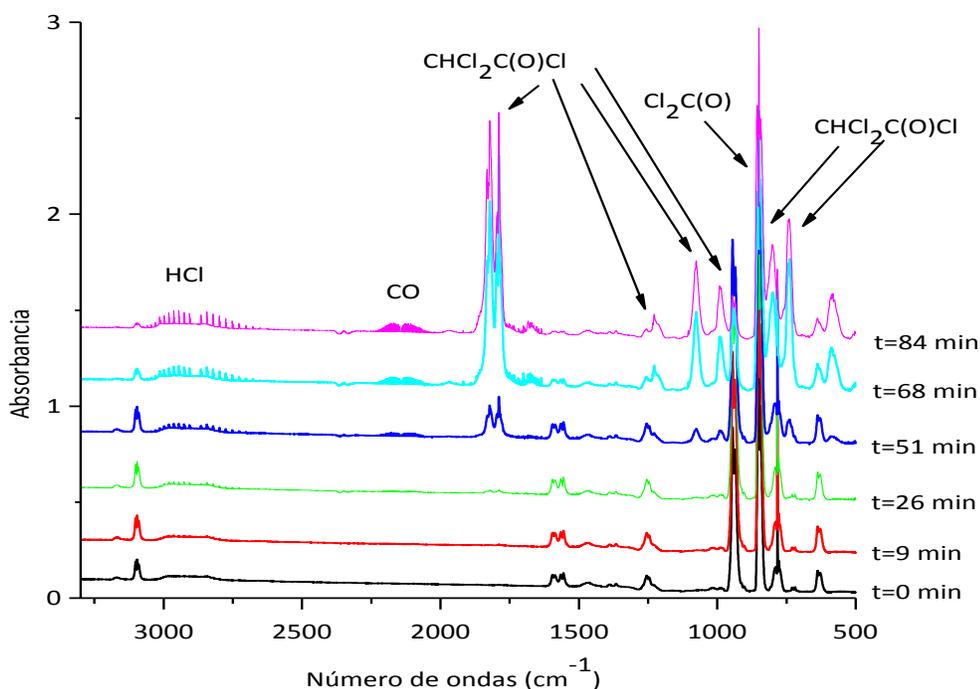


Figura 4.33 Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de TCE (15 mbar) y oxígeno (30 mbar), relación TCE:O₂ 1:2, en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los productos obtenidos.

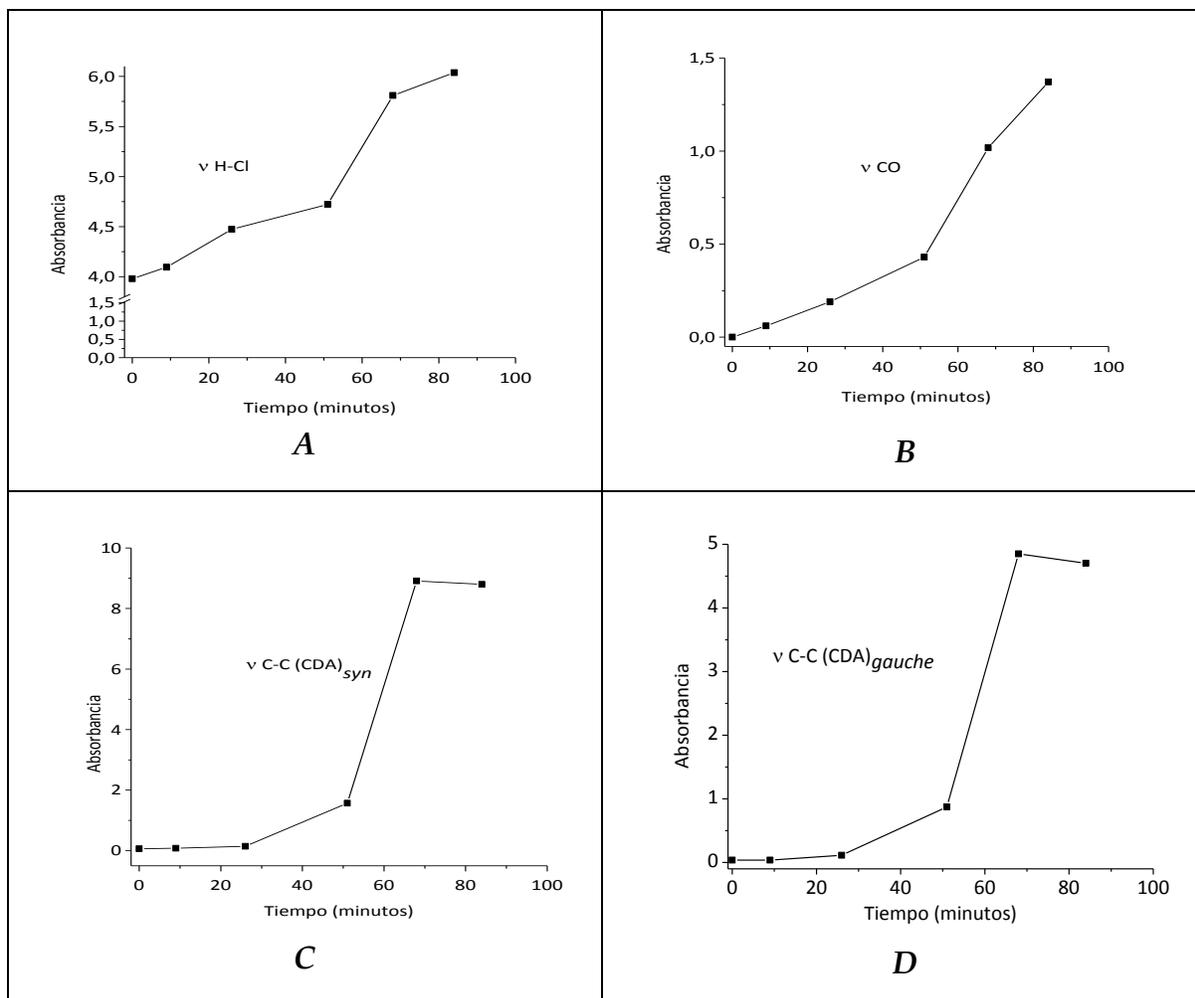
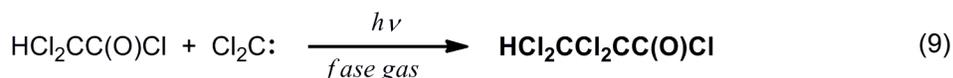
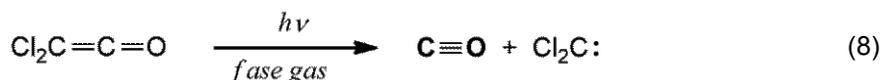
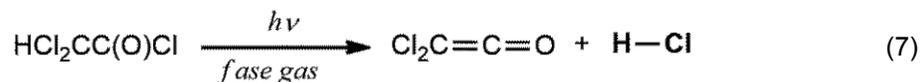


Figura 4.34 Curvas de intensidad IR en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes productos de la fotoquímica en fase gaseosa del TCE y oxígeno molecular en proporción 1:2. **A:** ν H-Cl ($2884,1 \text{ cm}^{-1}$); **B:** ν CO ($2143,3 \text{ cm}^{-1}$); **C:** $\nu_{(C-C)}$ (CDA)_{syn} ($1076,0 \text{ cm}^{-1}$); **D:** $\nu_{(C-C)}$ (CDA)_{gauche} ($996, 992$ y 987 cm^{-1}).

A partir del análisis de las distintas experiencias, tanto de las 3 descritas en esta sección como de las otras 4 que no fueron desarrolladas, pero que como se mencionó anteriormente presentaron un comportamiento gradual con respecto a la proporción entre los reactantes, se proponen los siguientes mecanismos fotoquímicos. La reacción fotoquímica comienza con la formación del cloruro de dicloacetilo, CDA. Como se estudió en el capítulo anterior, el CDA fotoliza, tanto

en ausencia como en presencia de oxígeno molecular. Para bajas proporciones de O₂ en la mezcla, el mecanismo propuesto, una vez formado el CDA, coincide con el correspondiente a la fotólisis de esta especie molecular (mecanismo 1). Según los estudios presentados en el Capítulo 3, Sección 3.5.1, el CDA en un primer paso libera HCl para formar la diclorocetena, que rápidamente se descompone en CO y el biradical diclorocarbena. No se observan evidencias en las experiencias analizadas sobre la reacción de este birradical, pero podría suponerse que ataca a otra molécula de CDA, para dar el 2,2,3,3-tetracloropropilo (CTP). La presencia de CTP, como se mencionara en el Capítulo 3, Sección 3.5.1, puede no resultar evidente a simple vista.

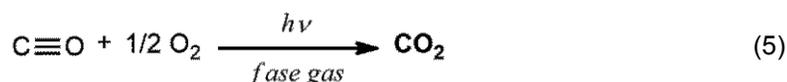
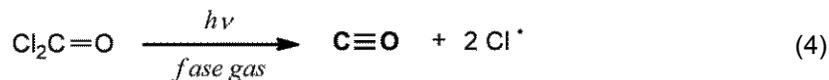
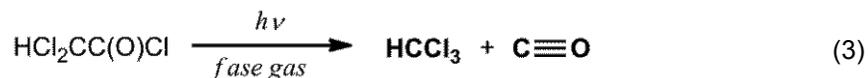
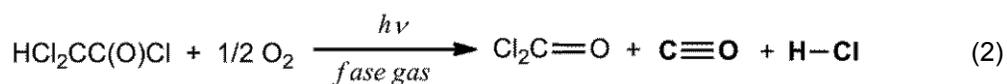
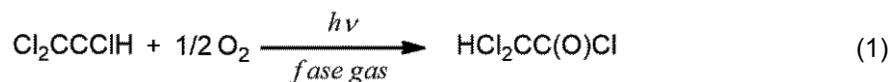
Mecanismo 1 (menor proporción de O₂):



En exceso de oxígeno molecular en la mezcla la reacción fotoquímica inicia de la misma forma, es decir con la formación de CDA, que posteriormente reacciona con O₂ según el mecanismo estudiado en el Capítulo 3 (ecuaciones 1 y 2). El fosgeno se descompone fotoquímicamente produciendo CO que a su vez reacciona fotoquímicamente con el oxígeno molecular generando dióxido de carbono.⁴⁰ En proporciones intermedias se observan los dos mecanismos en forma

simultánea, favoreciéndose el segundo a medida que la proporción de O₂ en la mezcla aumenta.

Mecanismo 2 (mayor proporción de O₂):



4.8 Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el TCE y oxígeno molecular

No se encontraron en la literatura estudios de matrices conteniendo TCE y oxígeno molecular. En este trabajo se realizaron tres experiencias mezclando TCE, O₂ y Ar de manera que las relaciones finales en las mezclas fueron 1:0,5:200, 1:1:200 y 1:20:200. Se utilizó para la mezcla gaseosa un balón de 1 litro provisto de un dedo frío. Se efectuaron 5 (1:0,5:200), 15 (1:1:200) y 20 depósitos (1:20:200) sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K. Los parámetros de medida de los espectros FTIR fueron de 0,5 cm⁻¹ de resolución y 64 barridos. En la **Figura 4.35** se pueden apreciar los espectros FTIR a tiempo cero del TCE (1:200) y de TCE con O₂ (1:0,5:200, 1:1:200 y 1:20:200). Para las matrices conteniendo oxígeno los espectros FTIR obtenidos

resultaron con un aumento en el ancho de las bandas a mayor cantidad de O₂. En la *Figura 4.36* se observan los espectros FTIR en la región comprendida entre 870 y 815 cm⁻¹, que corresponde al estiramiento ν CCl del TCE. En la matriz TCE:O₂:Ar 1:0,5:200 los anchos de banda son similares a los correspondientes a la matriz formada solamente por TCE:Ar (1:200), lo que puede atribuirse a la baja proporción de oxígeno molecular con respecto al TCE. Es llamativo el ancho de banda y el corrimiento de las bandas en la matriz TCE:O₂:Ar 1:1:200, que parece no seguir la tendencia esperada. Esto podría ser atribuido a una mayor temperatura de la matriz al momento del depósito.

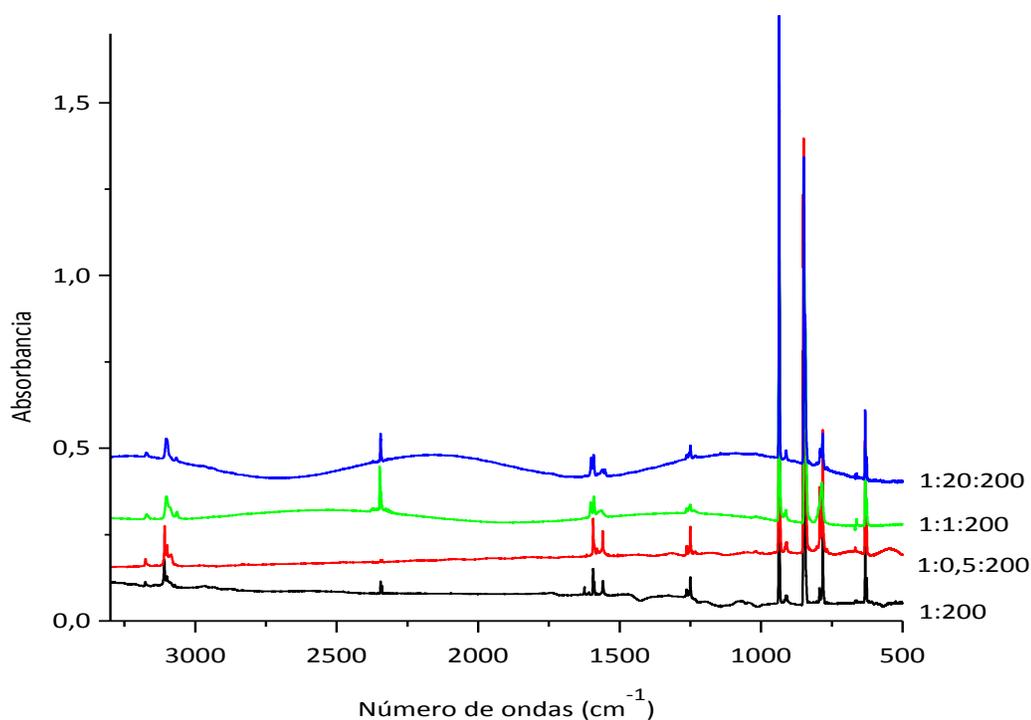


Figura 4.35 Espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de TCE y Ar (1:200) y de las matrices de TCE, oxígeno molecular y Ar (1:0,5:200, 1:1:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

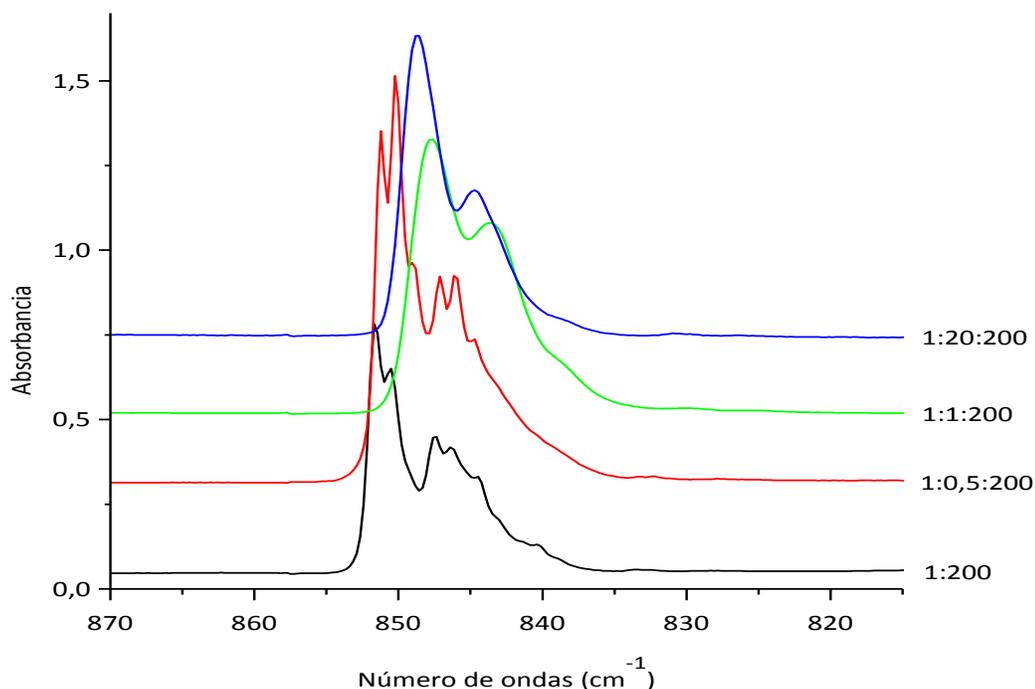


Figura 4.36 Espectros FTIR en la región comprendida entre 870 y 815 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE y Ar (1:200) y de las matrices de TCE, oxígeno molecular y Ar (1:0,5:200, 1:1:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

Las matrices se irradiaron con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y se utilizaron los tiempos de irradiación que se indican en la **Tabla 4.13**. Como se explicó en el Capítulo 3, Sección 3.8, los espectros IR de una mezcla de dos componentes aislados en una matriz rígida pueden ser interpretados como compuestos por señales provenientes de diferentes sitios de matriz, algunos de los cuales contienen a cada uno de los componentes individuales y otros alojando dos moléculas (que pueden ser dos moléculas de la misma especie, o una de cada uno de los componentes que forman la mezcla). Durante la irradiación, las especies en cada uno de los sitios de matriz evolucionarán en forma independiente. Por esta razón, además de los productos de la reacción fotoquímica entre TCE y O_2 , también se observan en el espectro los productos de la fotólisis del TCE,

proveniente de los sitios de matriz que solo contienen TCE. En la experiencia TCE:O₂:Ar 1:20:200 se perdió la condición de matriz pasados 5 minutos de fotólisis, por lo que esta experiencia fue interrumpida.

Tabla 4.13 Tiempos de irradiación para las diferentes matrices de TCE:O₂:Ar.

TCE:O ₂ :Ar	Tiempos de irradiación empleados (minutos)
1:1:200	0,5; 1; 2; 5; 10; 20 y 40
1:0,5:200	0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 7; 9 y 11
1:20:200	0,5; 1; 2 y 5

A continuación se describirán solo los productos que provienen de la reacción de TCE y O₂. En todas las experiencias se evidenció la formación del complejo molecular ClC≡CCl··HCl, presumiblemente a partir de los sitios conteniendo solo TCE. Se observó la disminución de la proporción de este fotoproducto con respecto a los restantes a medida que se incrementó la proporción de oxígeno molecular en la matriz. Esta observación concuerda con lo esperado, es decir una mayor proporción de sitios alojando una molécula de TCE y otro de O₂ a medida que aumenta la proporción de oxígeno en la matriz. En la **Figura 4.37** se muestra el espectro FTIR de una matriz TCE:O₂:Ar 1:20:200 tomado inmediatamente después de 20 depósitos y a diferentes tiempos de irradiación, señalando las principales bandas asignadas a los diferentes productos. A diferencia de los resultados obtenidos al irradiar TCE en condiciones de matriz, la presencia de oxígeno sugiere que además del HCl complejado con el dicloracetileno ($\nu = 2789,4 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro a $2787,7 \text{ cm}^{-1}$) que se origina en aquellos sitios donde se encuentra aislado el TCE, se estaría formando HCl, en muy baja proporción, de acuerdo a una absorción presente a mayores números de ondas, $\sim 2830 \text{ cm}^{-1}$. Como se discutirá en la próxima sección, este HCl se encuentra perturbado por la

presencia de otros productos en el sitio de matriz y por ende el estiramiento se encuentra a menores números de ondas que el HCl libre ($2869,9\text{ cm}^{-1}$). Además, se observaron bandas que pudieron asignarse a los siguientes compuestos: CO_2 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$, $\text{Cl}_2\text{C}(\text{O})$ y $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (ver *Tabla 4.14*). Los tiempos de irradiación empleados no permitieron observar un decaimiento significativo de las bandas correspondientes al CDA. En la próxima sección se describirán los resultados obtenidos empleando *d*-TCE en lugar de TCE. En estas experiencias la matriz se irradió por más tiempo, lo que ayudó en la determinación del posible mecanismo de reacción.

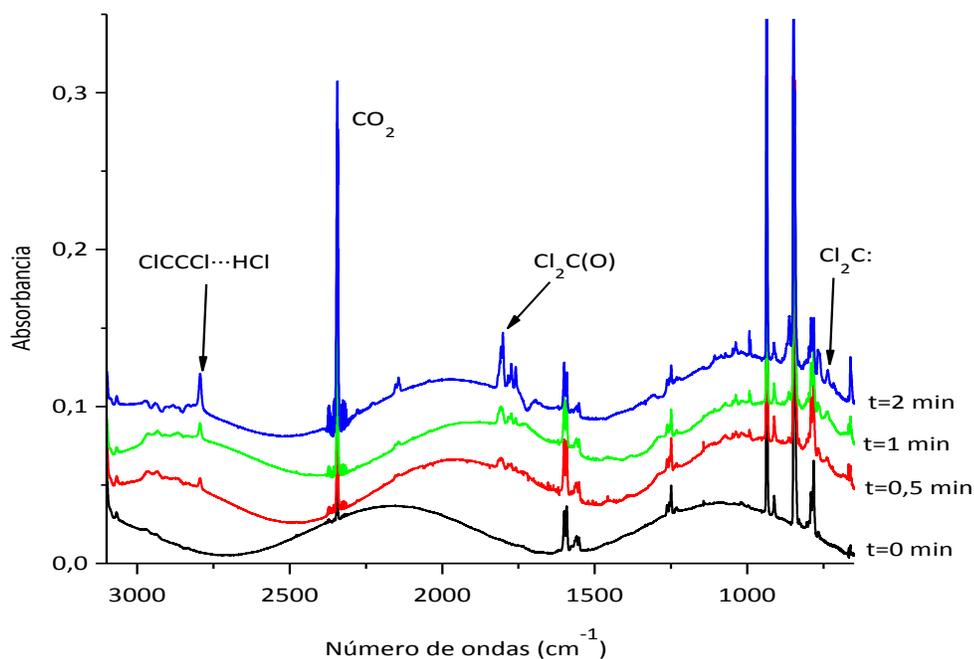


Figura 4.37 Espectros FTIR en la región comprendida entre 3100 y 650 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de TCE, oxígeno molecular y Ar (TCE:O₂:Ar), con la proporción 1:20:200, después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de irradiación y algunos de los productos.

Tabla 4.14 Número de ondas y asignaciones de las bandas IR que aparecen después de la fotólisis con luz UV-visible de la matriz de argón conteniendo TCE con oxígeno a 10 K (1:20:200).

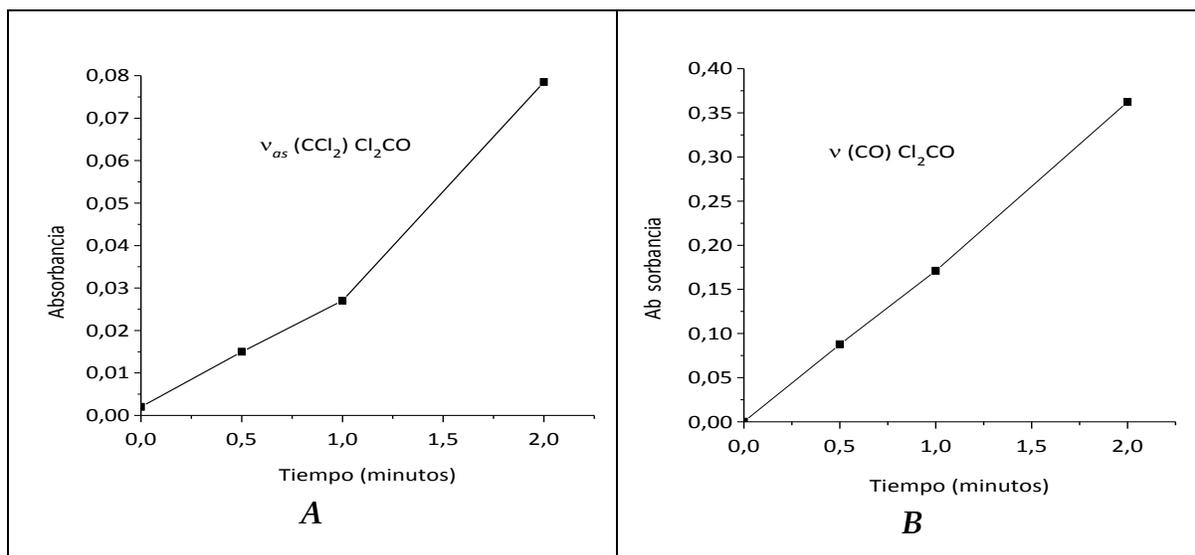
Número de ondas experimentales (cm^{-1})	Especie	Asignación	Número de ondas reportados (cm^{-1})
2344,9 2343,6 2342,1 2340,5	CO_2	$\nu_{as} \text{OCO}$	2344,7/2339,1 ^a
2152,6	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	νCO	2155/2151 ^b
{ 2143,0 2138,3 h	$\text{Cl}_2\text{HCCl} \cdots \text{CO}$	νCO	2145,0/2142,0 ^c
1817,2	$\text{HCCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$\nu \text{C}=\text{O}_{gauche}$	1818,1 1815,8 ^c
1811,2 h 1807,6 1801,3	Cl_2CO	$\nu \text{C}=\text{O}$	1803 ^d
1783,3	$\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$\nu \text{C}=\text{O}_{syn}$	1783,5 ^c
1758,8			
1107,7			
1086,7 1083,3 1071,8	$\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$\nu \text{C}-\text{C}_{syn}$	1086,2 1082,6 1071,9 ^c
1048,0 1042,2 1041,4 1037,9			
870 h 862,2	Cl_2CO	$\nu_{as} (\text{CCl}_2)$	835 ^d
768 760			
736,3	$\text{Cl}_2\text{C}:$	$\nu_{as} \text{C}-\text{Cl}$	745,7 ^e
716,1	$\text{Cl}_2\text{C}:$	$\nu_s \text{C}-\text{Cl}$	719,5 ^e

662,1)
659,5)CO₂

δ OCO

662^a^a referencia 41; ^b referencia 42; ^c Capítulo 3 de esta Tesis; ^d referencia 43; ^e referencia 44

En la **Figura 4.38** se observan los comportamientos cinéticos de las absorciones más intensas atribuidas a los principales productos observados en la reacción fotoquímica del TCE y oxígeno molecular. Los comportamientos temporales de las bandas asignadas al fosgeno, dióxido de carbono, dicloroaceteno, el complejo molecular formado por cloroformo y monóxido de carbono resultaron similares entre sí y diferentes al observado para el estiramiento C–C del conformero *syn* del CDA. Además, como se mencionó anteriormente también se observan las bandas correspondientes al aducto formado entre el dicloroacetileno y el HCl que se forma en aquellos sitios de matriz donde únicamente el TCE está presente, pero no se tuvieron en cuenta.



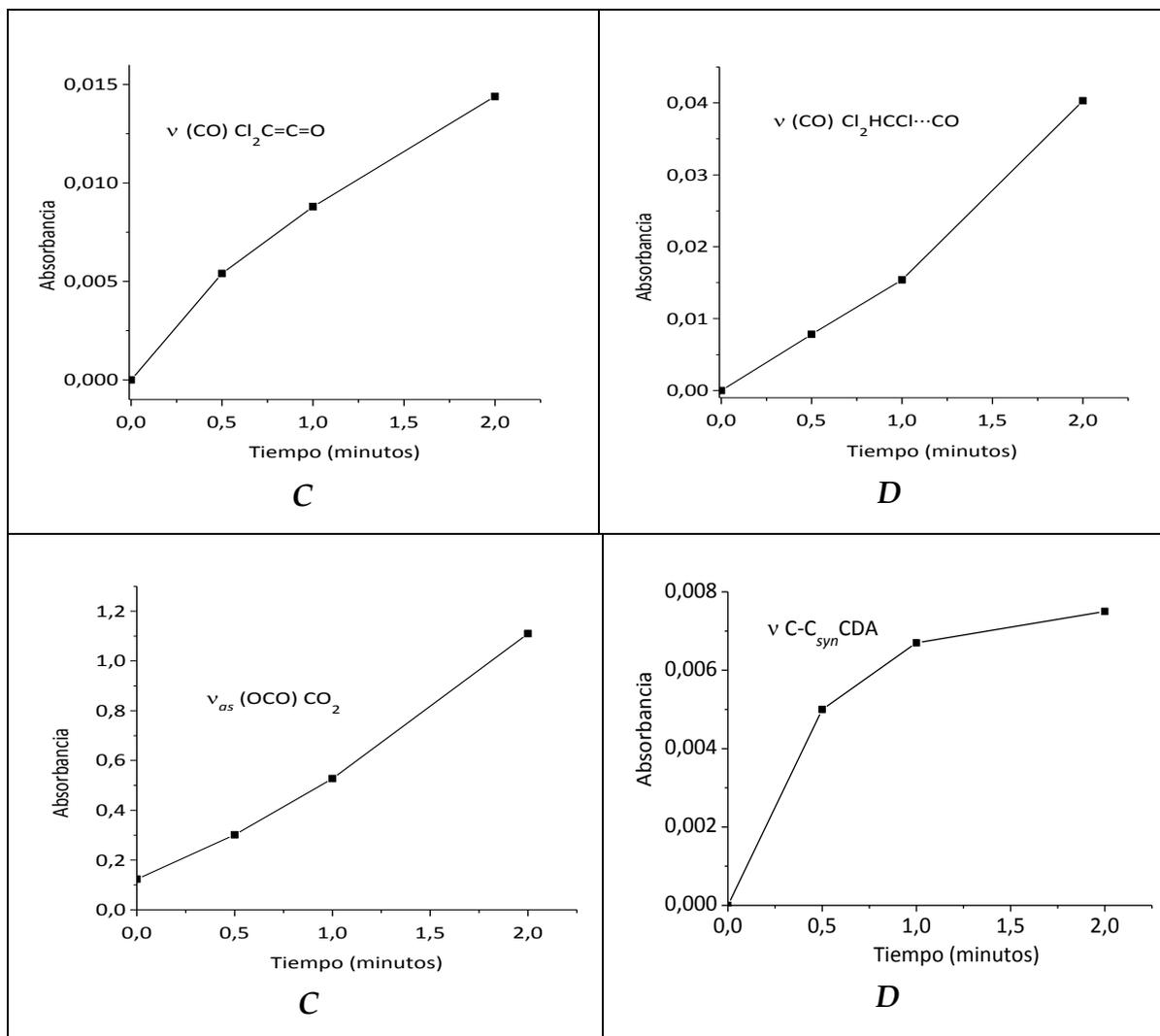


Figura 4.38 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotoquímica en matrices del TCE y oxígeno molecular (1:20:200): **A:** $\nu_{\text{as}} \text{CCl}_2 \text{Cl}_2\text{CO}$ ($862,2 \text{ cm}^{-1}$); **B:** $\nu(\text{C}=\text{O}) \text{Cl}_2\text{CO}$ ($1807,6 \text{ cm}^{-1}$); **C:** $\nu(\text{C}=\text{O}) \text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ($2152,6 \text{ cm}^{-1}$); **D:** $\nu(\text{C}=\text{O}) \text{Cl}_2\text{HCCl}\cdots\text{CO}$ ($2143,0$); **E:** $\nu_{\text{as}} \text{OCO CO}_2$ ($2343,6 \text{ cm}^{-1}$) y **F:** $\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{C})_{\text{syn}} \text{CDA}$ ($1071,8 \text{ cm}^{-1}$).

En base al análisis de las experiencias fotoquímicas de TCE aislado en matriz de Ar dopada con O_2 , y a los mecanismos propuestos para la fotólisis del CDA en matriz en presencia y ausencia de oxígeno (Capítulo 3.6.1 y 3.7.1), se

propone un mecanismo que será presentado en la sección siguiente (4.8.1). Se decidió analizar previamente las experiencias realizadas de *d*-TCE con oxígeno, antes de proponer un mecanismo, debido a que en dichas experiencias obtuvimos mayor cantidad de espectros para completar el estudio.

4.8.1 Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el *d*-TCE y oxígeno molecular

Se realizaron tres experiencias mezclando *d*-TCE, O₂ y Ar de manera que las relaciones finales en las mezclas fueron 1:1:200, 1:2:200 y 1:20:200. Se utilizó para la mezcla gaseosa un balón de 1 litro provisto de un dedo frío. Se efectuaron 4 (1:1:200 y 1:2:200) y 3 depósitos (1:20:200) sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K y las condiciones de medida fueron de 0,5 cm⁻¹ de resolución y 64 barridos. En la **Figura 4.40** se pueden apreciar los espectros FTIR a tiempo cero del *d*-TCE (1:200) y del *d*-TCE con O₂ (1:1:200, 1:2:200 y 1:20:200). Para las matrices dopadas con oxígeno los espectros FTIR obtenidos resultaron con un aumento en el ancho de las bandas a mayor cantidad de O₂. Esto puede observarse en la **Figura 4.41**, en la que se muestran los espectros FTIR de la región comprendida entre 2350 cm⁻¹ y 2270 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del enlace ν C-D.

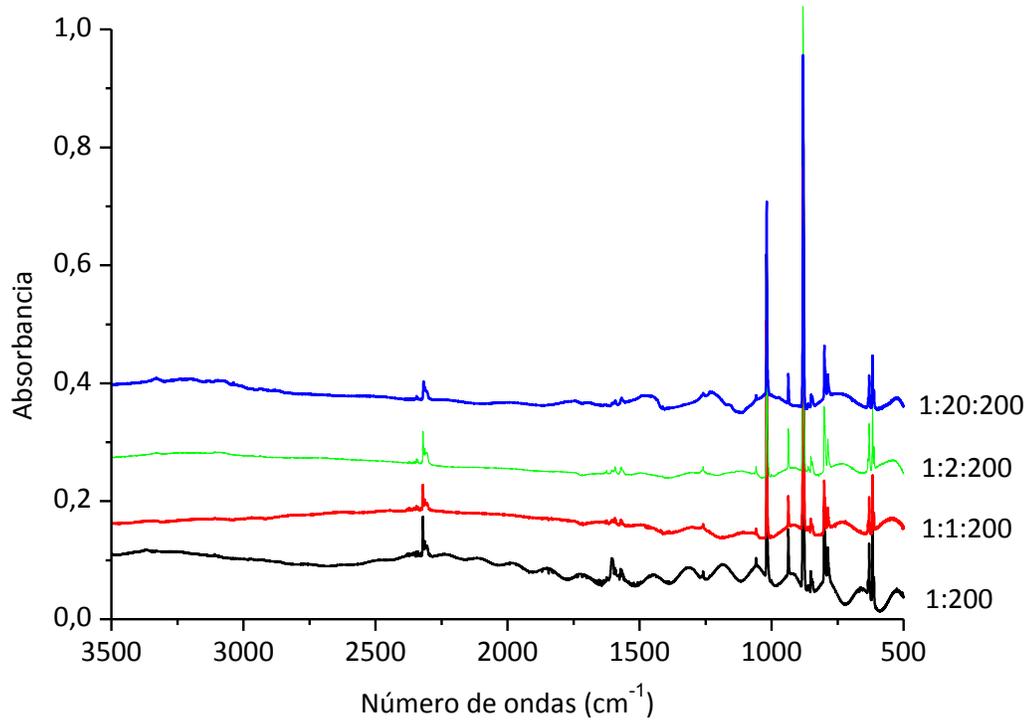


Figura 4.40 Espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE y Ar (1:200) y de las matrices de *d*-TCE, oxígeno molecular y Ar (1:1:200, 1:2:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

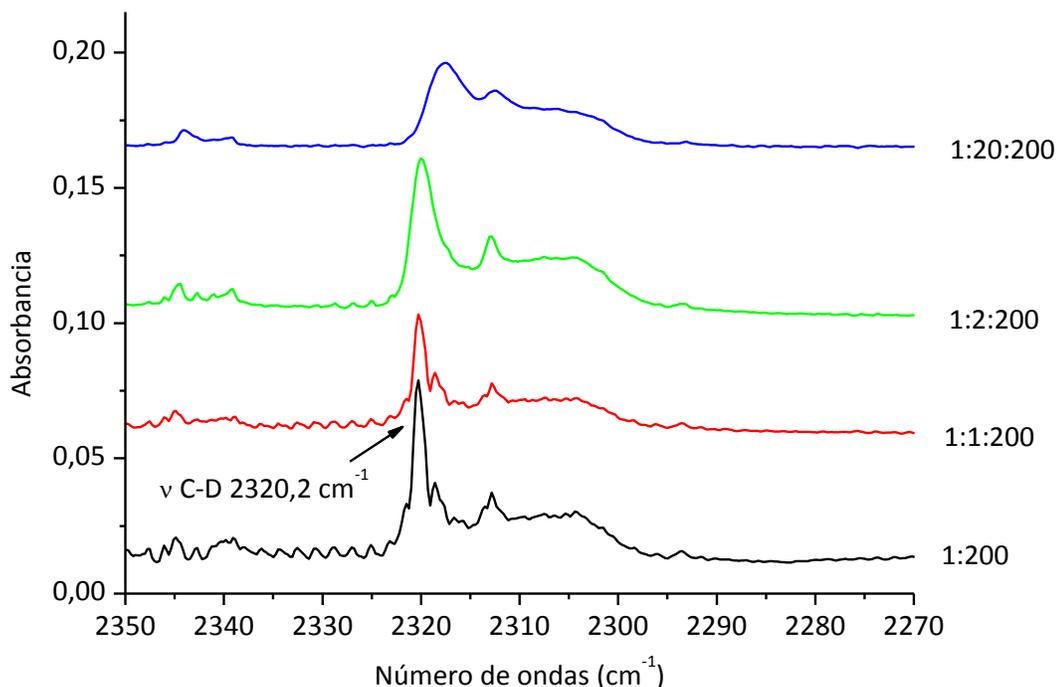


Figura 4.41 Espectros FTIR en la región comprendida entre 2350 y 2270 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE y Ar (1:200) y de las matrices de *d*-TCE, oxígeno molecular y Ar (1:1:200, 1:2:200 y 1:20:200) antes de la irradiación.

Las matrices se irradiaron con luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) con tiempos de irradiación de 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 y 80 minutos de irradiación para la matriz formada por el depósito de *d*-TCE, oxígeno molecular y Ar (1:1:200) y 0,5, 1, 2, 4, 7, 12, 20, 30, 45, 75 y 120 minutos para las matrices formadas por el depósito de *d*-TCE, oxígeno molecular y Ar (1:2:200 y 1:20:200).

En la **Tabla 4.15** se muestran las asignaciones correspondientes a los productos de fotólisis obtenidos para la matriz de argón conteniendo de *d*-TCE y oxígeno molecular (1:20:200). En esta Tabla no se incluyen las bandas correspondientes al aducto formado entre dicloroacetileno y DCI que también se

observó ya que como se mencionó anteriormente solo se presentan las absorciones debidas a productos provenientes de la reacción fotoquímica entre *d*-TCE y O₂.

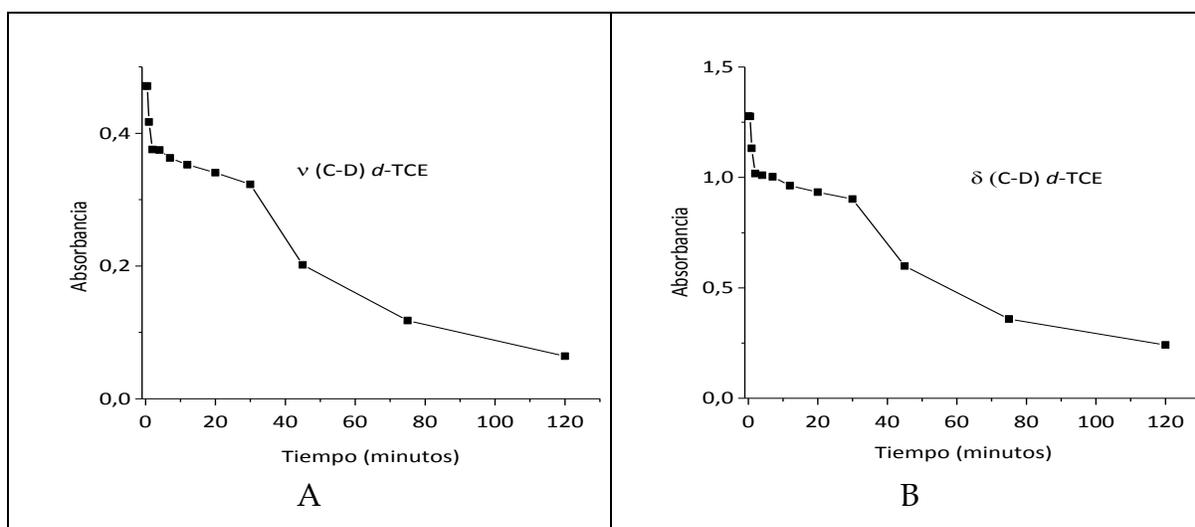
Tabla 4.15 Número de ondas y asignaciones de las bandas IR que aparecen después de la fotólisis con luz UV de la matriz de argón conteniendo *d*-TCE con oxígeno (1:20:200) a 10 K.

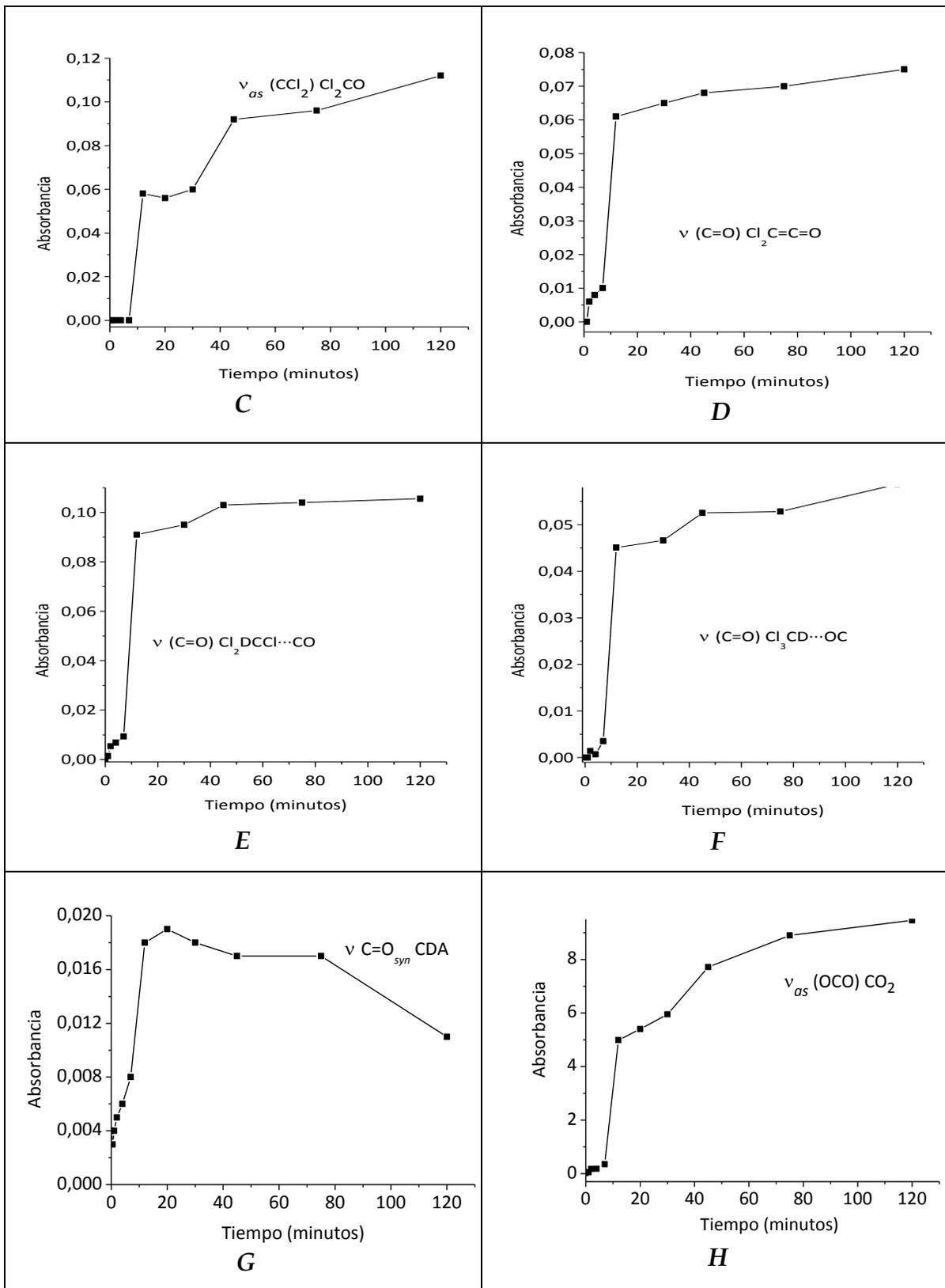
Número de ondas experimentales (cm ⁻¹)	Molécula	Asignación	Número de ondas reportados (cm ⁻¹)
2344,9 2343,6 2342,1 2340,5	CO ₂	v _{as} OCO	2344,7/2339,1 ^a
2154,7	Cl ₂ C=C=O	v C=O	2155/2151 ^b
{2148,8 2147,9	Cl ₃ CD··CO	v C=O	2149 ^c
{2142,9 2141,9 h	Cl ₂ DCCI··CO	v C=O	2145,0/2142,0 ^d
2137,7	Cl ₃ CD··OC	v C=O	2137,6 ^d
2052 2038 } ancha	DCl	v D-Cl	2073,3 ^e
1817,4 1815,2	CDCl ₂ C(O)Cl _{gauche}	v C=O	1815,8 ^d
1811,8 1803,2 1800,2	Cl ₂ CO	v C=O _{Cl₂CO}	1803 ^f
1783,3	CDCl ₂ C(O)Cl _{syn}	v C=O	1783,5 ^d
1079,8	CDCl ₂ C(O)Cl _{syn}	v C-C	1086,2/1082,6 ^d

915,2 913,4 sh 910,2 909,0			
861,6	Cl ₂ CO	ν_{as} (CCl ₂)	835 ^f
743,1 740,4	Cl ₂ C:	ν_{as} C-Cl	745,7 743,7 ^g
715 ancha	Cl ₂ C:	ν_s C-Cl	719,5 716,7 ^g
661,8	CO ₂	δ OCO	662 ^a

^a referencia 41; ^b referencia 42; ^c referencia 45; ^d Capítulo 3 de esta Tesis; ^e referencia 46;; ^f referencia 43; ^g referencia 44.

En la **Figura 4.42** se observa el comportamiento temporal de las absorciones correspondientes a las sustancias involucradas en la fotoquímica de la matriz de *d*-TCE y oxígeno molecular. Se observa que las absorciones correspondientes al *d*-TCE (A y B de la **Figura 4.42**) presentan el mismo comportamiento con la irradiación. Además se presentan las absorciones correspondientes a los demás productos en las figuras C, D, E, F, G, H e I.





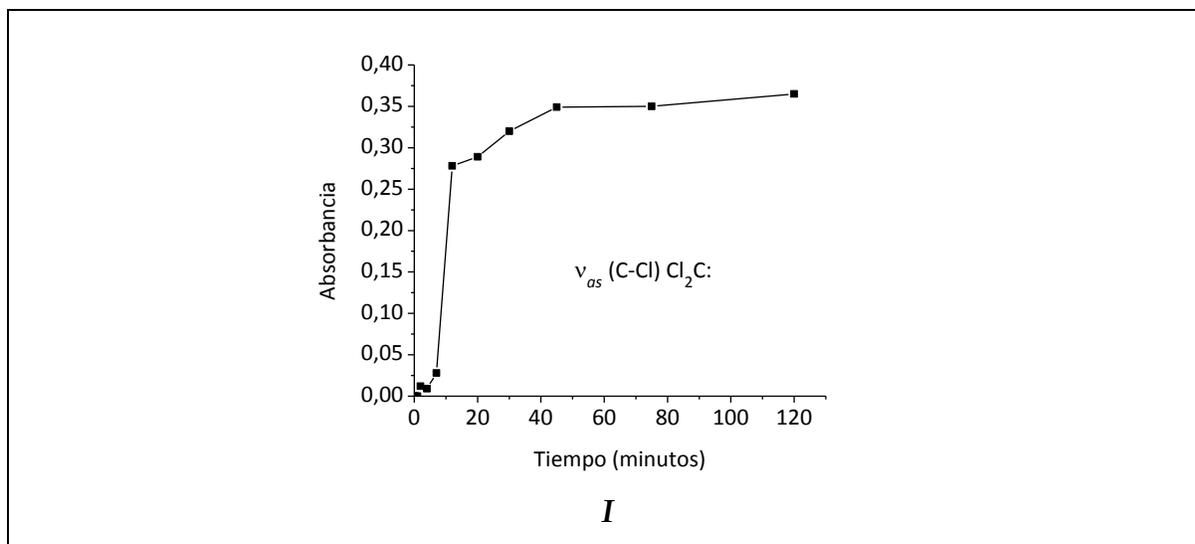


Figura 4.42 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotoquímica en matrices del *d*-TCE y oxígeno molecular (1:20:200): **A**: ν C-D *d*-TCE ($2319,9 \text{ cm}^{-1}$); **B**: δ C-D *d*-TCE ($1018,8 \text{ cm}^{-1}$); **C**: ν_{as} (CCl_2) Cl_2CO ($861,4 \text{ cm}^{-1}$); **D**: ν (C=O) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$; **E**: ν (C=O) $\text{Cl}_2\text{DCCl} \cdots \text{CO}$; **F**: ν (C=O) $\text{Cl}_3\text{CD} \cdots \text{OC}$; **G**: ν (C=O)_{syn} *d*-CDA ($1783,3 \text{ cm}^{-1}$); **H**: ν_{as} (OCO) CO_2 ($2342,1 \text{ cm}^{-1}$) y **I**: ν_{as} C-Cl Cl_2C : ($740,4 \text{ cm}^{-1}$).

En este punto cabe remarcar que la absorción correspondiente al estiramiento carbonílico ν C=O del fosgeno es posible que se encuentre solapada con la absorción correspondiente al estiramiento ν C=O_{gauche} del *d*-CDA. Además, la absorción correspondiente a la molécula de DCl se ubica a mayores números de ondas con respecto al aducto $\text{ClC}\equiv\text{CCl} \cdots \text{DCl}$ y a menores respecto de la molécula de DCl libre reportada en matrices ($2073,3 \text{ cm}^{-1}$). Esta absorción se observa como una banda ancha centrada en $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ debido a que la molécula de DCl no se encuentra sola en los sitios de matriz sino con los otros fotoproductos. Las principales absorciones correspondientes a los diferentes productos de reacción se señalan en los espectros que se muestran en las **Figuras 4.43** y **4.44**.

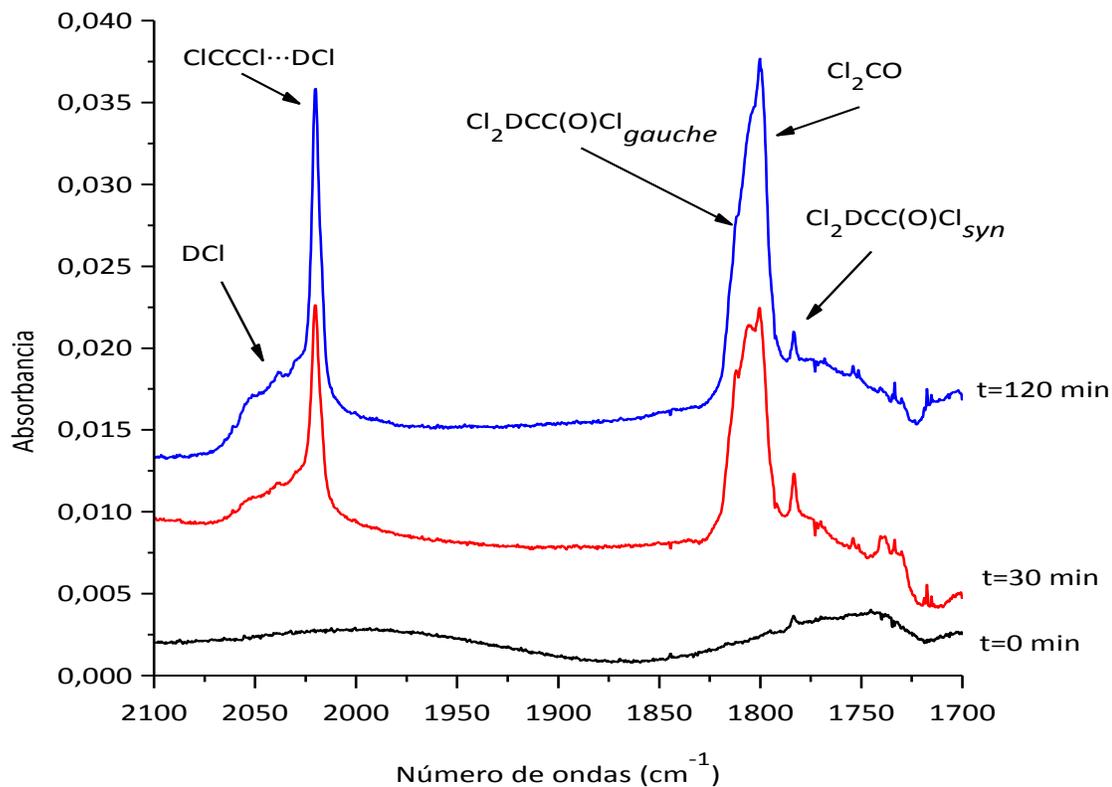


Figura 4.43 Espectros FTIR en la región comprendida entre 2200 y 1700 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE, oxígeno molecular y argón (1:20:200) antes y después de 30 y 120 minutos de irradiación. En la Figura se indican algunos de los productos obtenidos.

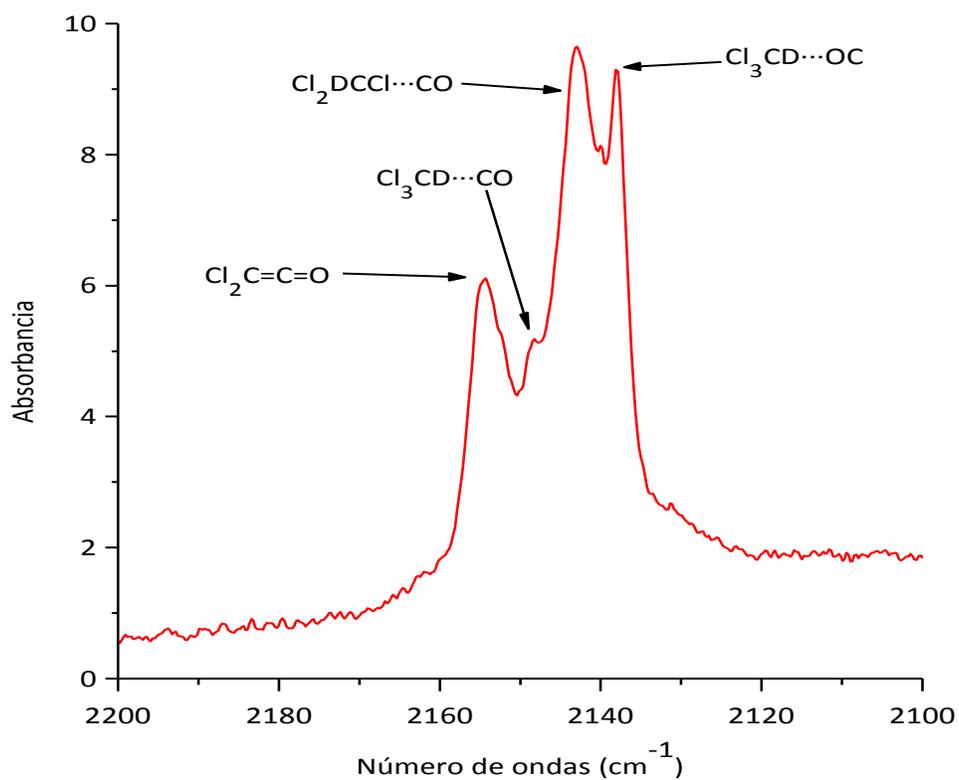
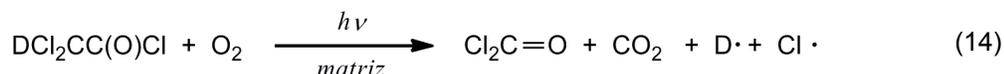
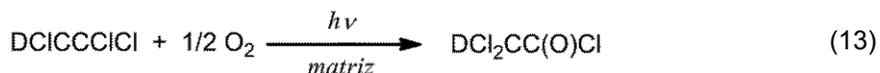


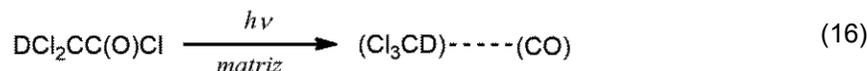
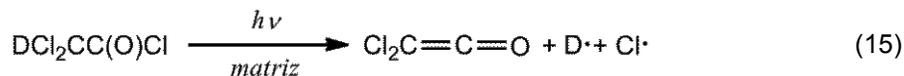
Figura 4.44 Espectros FTIR en la región comprendida entre 2200 y 2100 cm^{-1} de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE, oxígeno molecular y argón (1:20:200) después de 120 minutos de irradiación. En la Figura se indican los productos obtenidos.

Por otro lado, el *d*-TCE reacciona con el oxígeno fotoquímicamente para producir *d*-CDA. Además, durante el análisis se planteó la posible formación de cloral ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$, isómero del CDA) pero se descartó luego de estudiar en profundidad y en detalle los espectros obtenidos. Las absorciones reportadas para el cloral (1778, 1030, 987, 857 y 739 cm^{-1}) presentadas en el trabajo de Wiltshire *et al.*⁶ no se observaron en los espectros. La absorción ubicada en 1783,3 cm^{-1} fue asignada al estiramiento $\nu \text{C}=\text{O}_{\text{syn}}$ del *d*-CDA. Se observa que esta banda aumenta y luego decae paulatinamente con el tiempo en las gráficas de absorbancia versus

tiempo de irradiación. Esto es de esperar y es comparable a los resultados obtenidos para la reacción fotoquímica del CDA con oxígeno molecular en condiciones de matrices, dando origen a fosgeno y dióxido de carbono (ecuación 14).



Además, el CDA fotoliza produciendo complejos moleculares del CO con cloroformo y diclorocetena, estos productos fueron observados en las experiencias del CDA en condiciones de matriz bajo irradiación. Esto se ilustra en las siguientes ecuaciones:



En los espectros se observan bandas que pudieron ser asignadas al birradical carbeno. Este birradical no fue observado cuando el compuesto de partida fue el CDA, por lo que se propuso que se originó a partir del *d*-TCE (ecuación 17). Para el diclorocarbeno fue posible observar tanto el estiramiento antisimétrico como el simétrico. En la **Tabla 4.15** se presentan los valores observados y reportados (referencia 44). En la **Figura 4.45** se muestra en detalle las absorciones correspondientes al birradical. Como se enunció anteriormente, la absorción que se observa como una banda ancha centrada en $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la molécula de DCl sin complejar. La formación de DCl y diclorocarbeno como productos, en estas experiencias, estaría indicando que podrían estar formándose a partir del TCE por reacción con el O_2 como se propone

en la ecuación (17), ya que no fueron observados en la reacción fotoquímica del CDA con O₂ ni en la fotólisis del CDA.

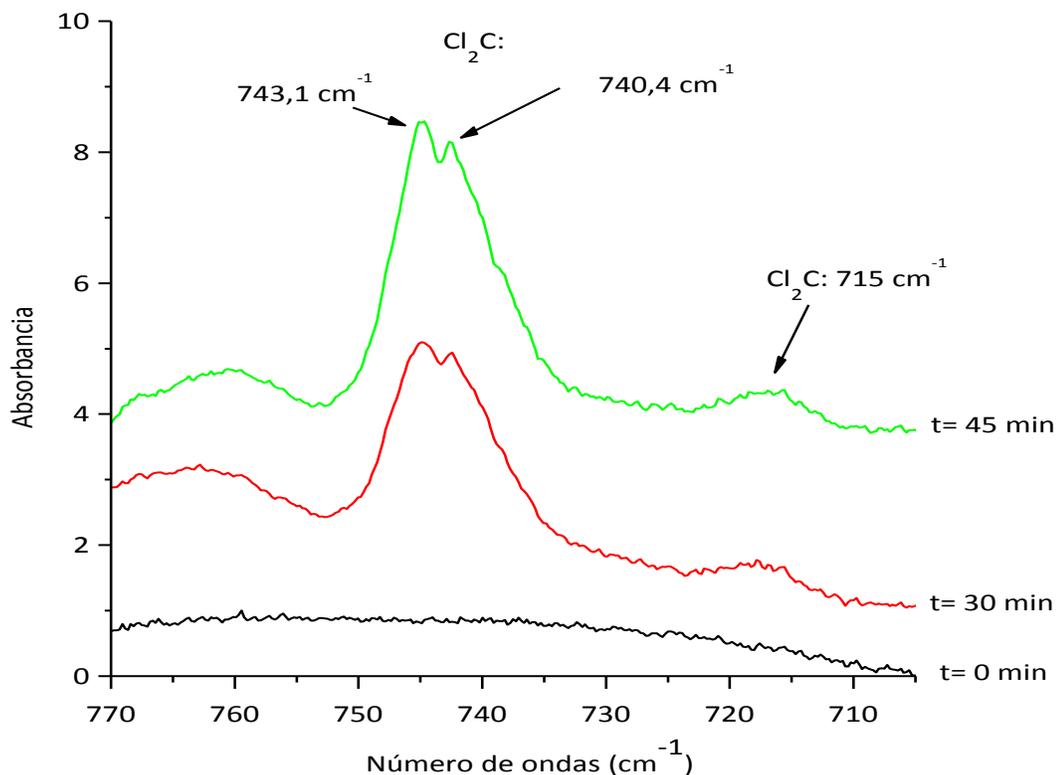
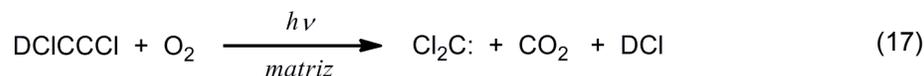


Figura 4.45 Espectros FTIR en la región comprendida entre 770 y 705 cm⁻¹ de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE, oxígeno molecular y argón (1:20:200) antes y después de 30 min y 120 minutos de irradiación. En la Figura se indica la absorción correspondiente al diclorocarbeno, :CCl₂.

4.9 Reacción fotoquímica en fase gaseosa entre el TCE y SO₂

El dióxido de azufre (SO₂) juega un papel importante en la capacidad oxidativa y fotoquímica de la atmósfera. Se genera por la emisión volcánica, la

actividad biogénica, que es la principal fuente natural de azufre atmosférico, y por la combustión del carbón y petróleo que representa alrededor del 90% del total de azufre emitido por el hombre.^{17,18} En esta Sección se muestran los resultados obtenidos del estudio de la reacción fotoquímica entre TCE y SO₂, tanto en fase gaseosa como en matrices de gases inertes.

Antes de comenzar con los estudios se realizó una curva de calibración del SO₂, midiendo la absorbancia de una de las bandas del espectro IR en función de la presión. Para la realización de la misma se emplearon dos grupos de parámetros de medida diferentes: una resolución de 2 cm⁻¹ y 8 barridos y una resolución de 1 y 32 barridos. Se colectaron en total cinco espectros FTIR empleando una celda en cruz provista de ventanas de CsI (transparentes al IR) y de cuarzo para irradiar, cargando 10, 20, 30, 40 y 50 mbar de SO₂. En la *Figura 4.46* se pueden observar los espectros FTIR a diferentes presiones de SO₂. Además, en la *Figura 4.47* se muestra la curva de calibración obtenida para el SO₂ utilizando la absorción correspondiente al estiramiento simétrico del SO₂ y los valores de presiones, en mbar, que fueron empleados cuando se realizaron los espectros FTIR de la *Figura 4.46*. Se seleccionó el estiramiento simétrico, a 1151,3 cm⁻¹, ya que esta absorción no satura en el rango de presiones de trabajo. A partir de esta curva es posible estimar la presión de SO₂ a lo largo de la reacción.

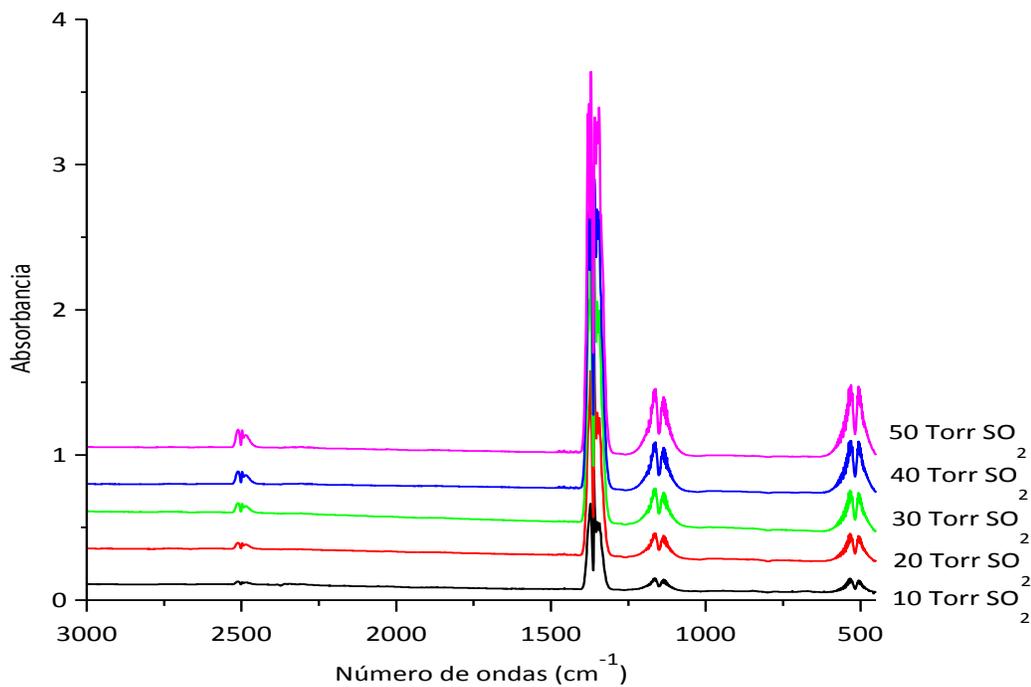


Figura 4.46 Espectros FTIR en la región 3000 - 450 cm⁻¹ correspondientes a la curva de calibración del SO₂ en fase gaseosa. En la figura se indican las presiones correspondientes a cada espectro empleando una resolución de 2 cm⁻¹ y 8 acumulaciones.

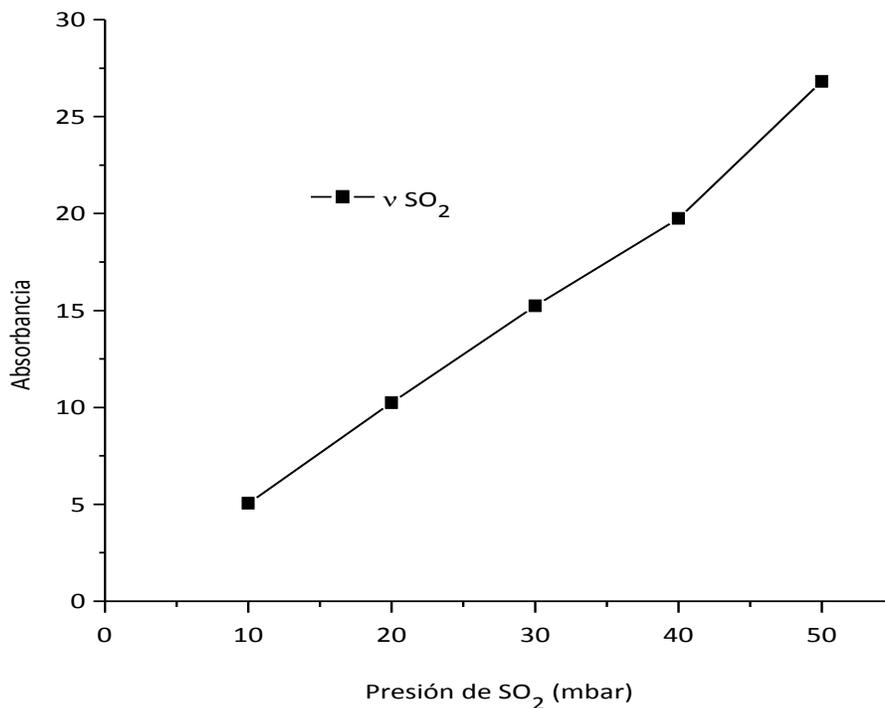


Figura 4.47 Curva de calibración del SO₂ a partir de la absorción correspondiente al estiramiento simétrico del SO₂ (1151,3 cm⁻¹).

Se utilizó una celda en forma de cruz para irradiar y coleccionar espectros de forma simultánea. En total se realizaron 3 experiencias en donde se modificaron las proporciones de la mezcla gaseosa TCE y SO₂. Las proporciones fueron 1:1, 1:2 y 1:3. En la experiencia en donde se utilizó la proporción 1:1 se tomaron 18 espectros en total. La celda se cargó con la mezcla gaseosa de TCE y dióxido de azufre, 26,7 y 26,7 mbar, respectivamente, utilizando la línea de vacío. Luego se colocó en un porta celda (diseñado en el CEQUINOR) para lograr ubicarlo correctamente en una posición reproducible dentro del equipo FTIR y se coleccionó el espectro inicial. Posteriormente se comenzó la irradiación empleando radiación UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y simultáneamente se coleccionaron 10 espectros empleando una resolución de 2 cm⁻¹ y 8 barridos, de manera de poder seguir los cambios producidos durante la irradiación. En la **Figura 4.48** se muestran los

espectros FTIR antes y después de irradiar para la muestra gaseosa de TCE y dióxido de azufre. Además se indican los productos obtenidos en la figura.

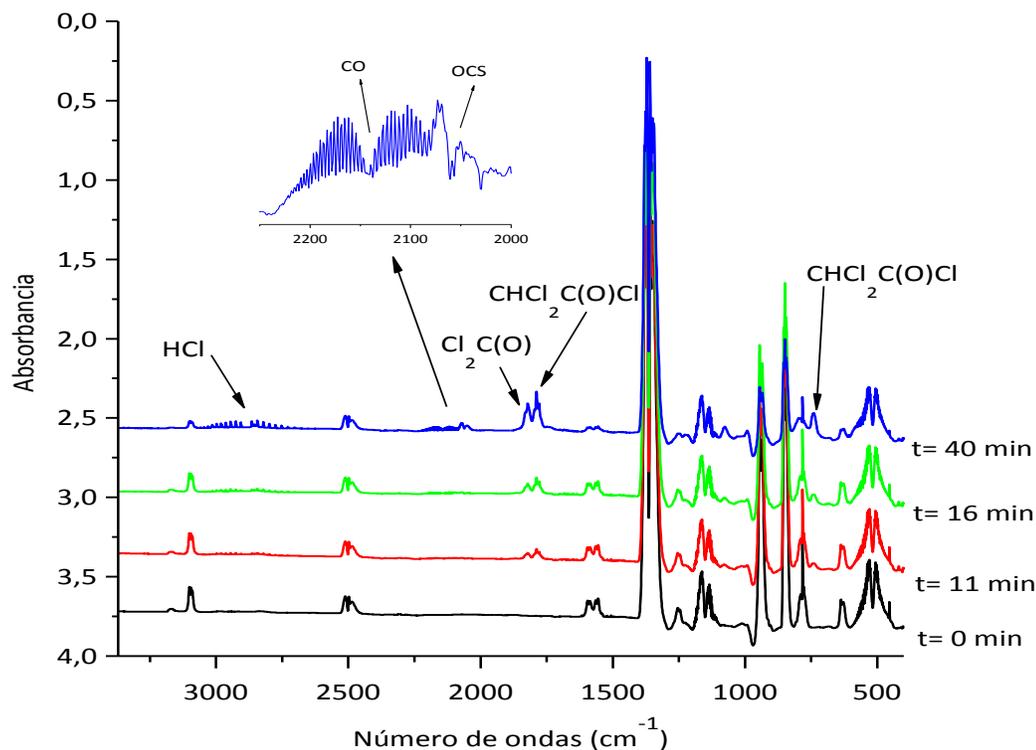
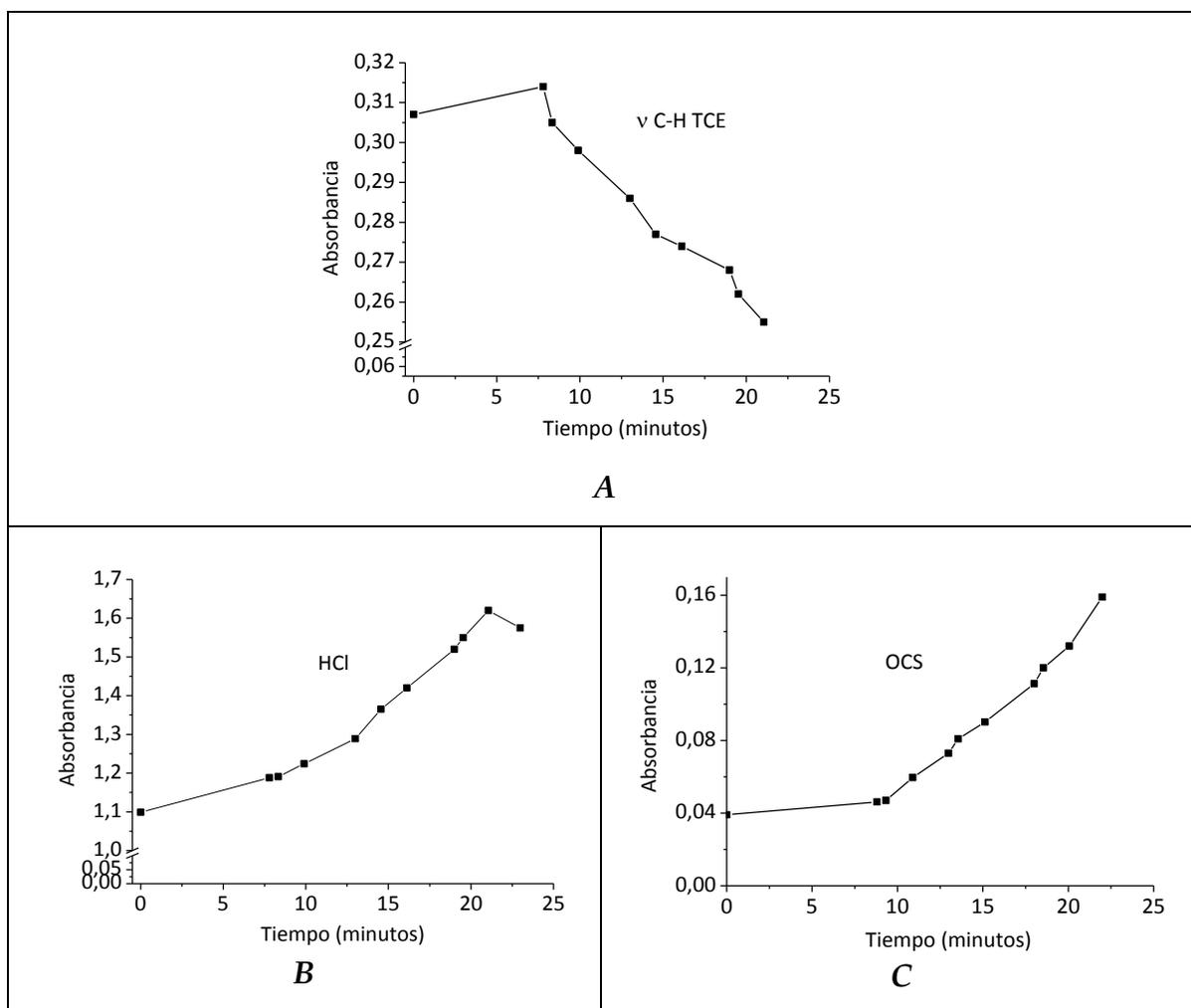


Figura 4.48 Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de TCE (26,7 mbar) y dióxido de azufre (26,7 mbar) en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los productos obtenidos.

En la **Figura 4.49** se muestra el comportamiento temporal de absorciones seleccionadas del TCE y el SO₂, así como también las bandas IR representativas correspondientes a los diferentes productos de la reacción. En esta figura puede observarse el decaimiento de una de las principales absorciones del TCE, correspondiente al enlace C-H. A 40 minutos de irradiación se consume aproximadamente el 70 % del TCE y el 20 % del SO₂. Esto nos estaría indicando que la estequiometría TCE:SO₂ de la reacción es mayor a 1:1, más aun

considerando que no se observaron cambios al irradiar una muestra gaseosa de TCE. Además, puede verse en el espectro el incremento de la intensidad de la banda con estructura vibrorotacional centrada en $2884,1\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al HCl, así como también la aparición en los espectros de la banda vibrorotacional centrada en $2143,3\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al monóxido de carbono. En la figura también se muestra el incremento de la intensidad de dos absorciones que corresponden a los productos que se generaron durante la fotoquímica, CDA y OCS.



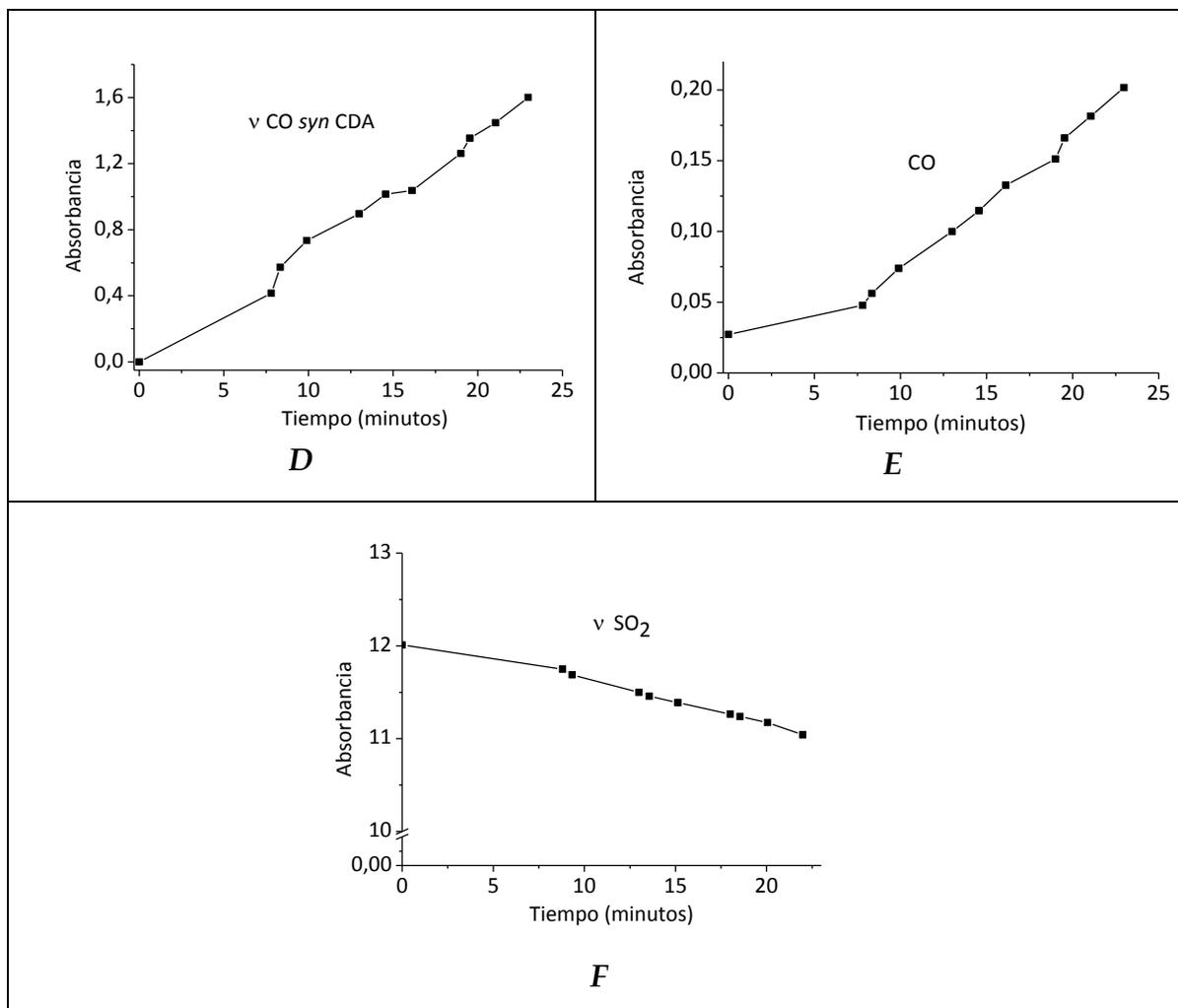
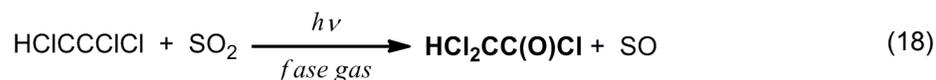


Figura 4.49 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotoquímica en fase gaseosa del TCE y dióxido de azufre: **A:** $\nu_{(C-H)}$ TCE ($3095,2 \text{ cm}^{-1}$); **B:** HCl ($2884,1 \text{ cm}^{-1}$); **C:** OCS ($2058,7 \text{ cm}^{-1}$); **D:** $\nu_{(C=O)_{syn}}$ CDA; **E:** CO ($2143,1 \text{ cm}^{-1}$) y **F:** ν SO₂ ($1151,3 \text{ cm}^{-1}$).

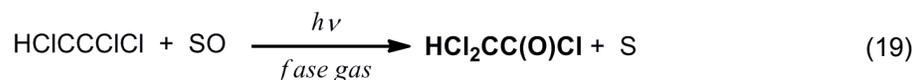
Se observa inicialmente un leve incremento de las absorciones del TCE con la radiación (ver Figura 4.48.A). Esto puede deberse a que inicialmente el TCE no se encuentre en su totalidad en fase vapor (considerando que se carga por condensación) y que por un efecto de calentamiento al inicio de la experiencia se volatilice completamente y por lo tanto se incremente la presión de TCE en la celda.

A partir del análisis de las experiencias obtenidas se propone el siguiente mecanismo de reacción:

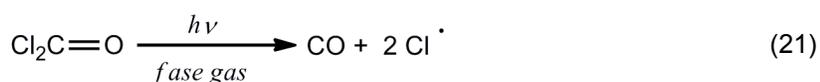
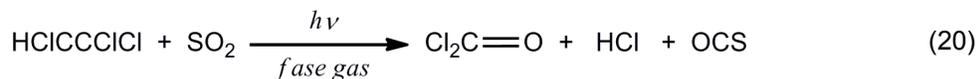


En este punto cabe remarcar que la absorción correspondiente al estiramiento ν C=O del CDA ($\text{HCl}_2\text{CC(O)Cl}$) es posible que se encuentre solapada con la absorción correspondiente al estiramiento carbonílico ν C=O del fosgeno. Durante el tiempo que se realizó la experiencia no se observó que el CDA se consumiera. El SO se propone como un intermediario de reacción que por su reactividad no pudimos detectar en los espectros experimentales. El SO es un compuesto inestable, reactivo y su espectro IR se encuentra reportado. Presenta una absorción centrada en $1136,7 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente a su vibración fundamental.⁴⁷

Por otro lado, el TCE reacciona con el monóxido de azufre fotoquímicamente para producir CDA y azufre. La absorción asignada al estiramiento ν C=O del CDA, como se dijo anteriormente, se encuentra solapada con la absorción correspondiente al fosgeno. Se observa que la banda correspondiente al CDA, aumenta paulatinamente con el tiempo en las gráficas de absorbancia versus tiempo de irradiación (*Figura 4.49.D*). Además del CDA se plantea en la ecuación 18 la producción de azufre como producto, el cual no se observa en los espectros en fase gaseosa y generalmente es el responsable de la aparición de una coloración amarillenta en las ventanas y en la celda:



En los espectros se observan bandas que pudieron ser asignadas al HCl, OCS y fosgeno, como se enunció anteriormente. Estos productos se muestran en la ecuación 19. Además, debido a que se observa en el espectro una absorción centrada en 2143,1 cm⁻¹ correspondiente a la molécula de monóxido de carbono, cuya formación se plantea a partir de la descomposición fotoquímica del fosgeno:



4.10 Reacción fotoquímica en matriz de argón entre el TCE/d-TCE y SO₂

En el trabajo publicado por Sodeau *et al.*⁴⁸ estudiaron el SO₂ aislado en matriz de argón, de oxígeno y de nitrógeno. Luego de hacer un annealing (recocido) en la matriz de argón observaron la formación de dímeros de SO₂. Además, Budsak *et al.*⁴⁹ reportaron el estudio teórico del complejo molecular formado por monóxido de carbono y dióxido de azufre. En el trabajo utilizaron el modelo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para el estudio vibracional del complejo molecular que mostró resultados comparables con los experimentales. No se encontraron en la literatura reportes de complejos moleculares entre TCE y SO₂. Teniendo en cuenta la posible formación de estos aductos y su aislamiento en matrices de argón, en la Sección 4.3.2.3 se realizó el análisis computacional de estos complejos, que será utilizado para comparar con los resultados experimentales que se presentan a continuación.

Se realizó una experiencia mezclando SO₂ y Ar de manera que las relaciones finales en la mezcla fueron 1:200. Se utilizó para la mezcla gaseosa un balón de 1 litro provisto de un dedo frío. Se efectuaron 7 depósitos sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K y las condiciones de medida fueron de 0,5 cm⁻¹ de resolución y 64 barridos. Esta experiencia aporta información para comparar las absorciones del

dióxido de azufre en presencia y ausencia de TCE. En la **Figura 4.50** se observan los espectros FTIR de la región comprendida entre 3000 cm^{-1} y 450 cm^{-1} de la matriz de SO_2 . En la figura se presentan los espectros FTIR antes y después de irradiar con los diferentes tiempos de irradiación empleados (1, 10, 30 y 60 minutos). No se observaron cambios luego de la irradiación aunque sí se observó la disminución de las absorciones correspondientes al SO_2 . En la **Tabla 4.16** se presentan los números de ondas y asignaciones de las bandas IR correspondientes a la matriz de argón conteniendo SO_2 a 10 K. En la misma se puede observar el desdoblamiento de las bandas del SO_2 en dos sitios diferentes. De acuerdo a la asignación propuesta en la literatura, estos sitios corresponden a un empaquetamiento cúbico compacto (sitio estable) y un empaquetamiento hexagonal compacto (sitio metaestable).⁴⁸ Los valores de números de ondas que corresponden a cada tipo de empaquetamiento se encuentran marcados en la tabla.

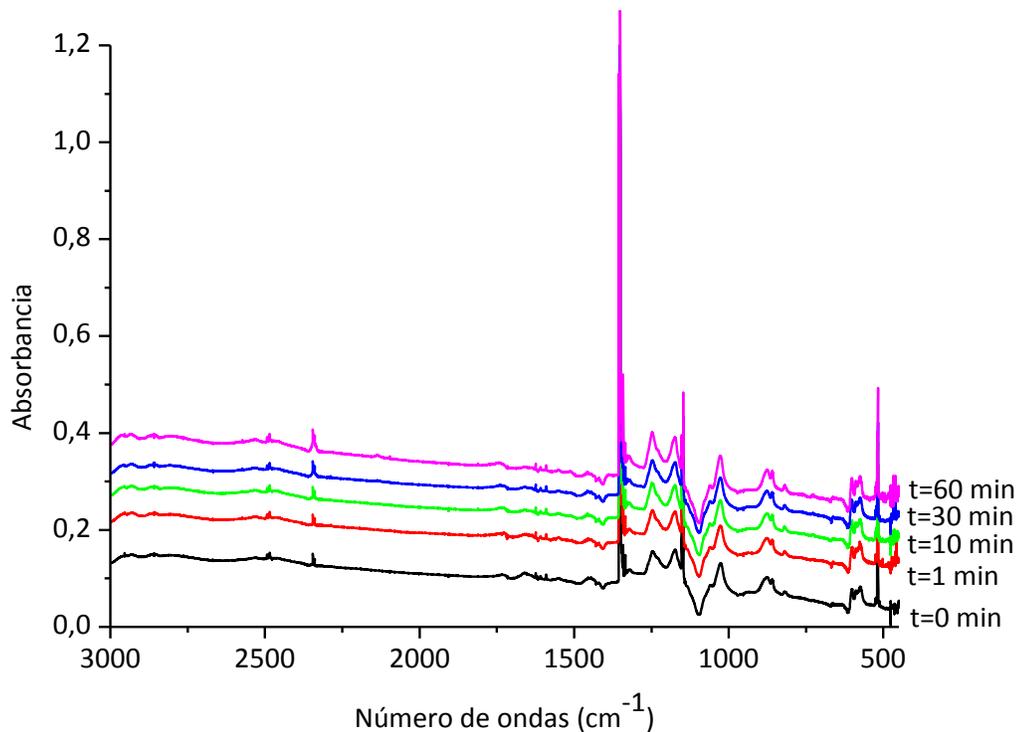


Figura 4.50 Espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de SO₂ (1:200) antes y después de la irradiación. En la figura se indican los tiempos de radiación empleados.

Tabla 4.16 Número de ondas y asignaciones de las bandas IR correspondientes a la matriz de argón conteniendo SO₂ a 10 K.

Matriz de Ar		Asignación
Este trabajo	Valores reportados ^c	
1354,9) 1351,2)	1356,0 ^a) 1352,2 ^b) ^c	ν_{as} SO ₂
1151,8) 1147,2)	1153,2 ^a) 1148,5 ^b) ^c	ν_s SO ₂
519,2) 517,3)	519,3 ^a) 517,7 ^b) ^c	δ SO ₂

Se realizaron dos experiencias mezclando TCE/*d*-TCE, SO₂ y Ar de manera que las relaciones finales en la mezcla fueron 1:1:200. Se utilizó para la mezcla gaseosa un balón de 1 litro provisto de un dedo frío. Se efectuaron 10 depósitos sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K y las condiciones de medida fueron de 0,5 cm⁻¹ de resolución y 64 barridos para la matriz formada por TCE:SO₂:Ar. Además, para la matriz formada por *d*-TCE:SO₂:Ar se efectuaron 6 depósitos sobre la ventana de CsI enfriada a 10 K y las condiciones de medida fueron de 0,5 cm⁻¹ de resolución y 128 barridos. Los espectros obtenidos para las mezclas en condiciones de matriz fueron comparados con los espectros de cada una de las especies aisladas en matrices de argón. La presencia de nuevas absorciones sugirió la formación de aductos. En la **Tabla 4.17** se presentan los valores de números de ondas experimentales y teóricos para el complejo molecular formado entre TCE/*d*-

TCE y SO₂. En la **Figura 4.51** se muestran los espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de TCE/*d*-TCE:SO₂:Ar, comparada con los espectros de cada una de las especies aisladas solas en matrices, antes de la irradiación. En las figuras se indican los complejos moleculares obtenidos. En la región ν C-H/ ν C-D del TCE/*d*-TCE, correspondiente a la **Figura 4.51.A** y **Figura 4.51.B** el complejo Cl₂CCClH/D \cdots O₂S no se alcanza a ver aunque podría quedar solapado con la banda correspondiente a la absorción ν C-H/ ν C-D del TCE/ ν C-D. Por este motivo no se incluye su asignación en la **Tabla 4.17**.

Tabla 4.17 Números de ondas experimentales y calculados para el complejo molecular (Cl₂CCClH/D \cdots O₂S) formado entre TCE/*d*-TCE y SO₂.

TCE:SO ₂			<i>d</i> -TCE:SO ₂			Asignación
Experimental		Calculado ^a	Experimental		Calculado ^a	
ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	
1347,3	-7,6/-3,9	-0,1	1346,9	-8,0/-4,3	-2,0	ν_{as} SO ₂
1148,5	-3,3/+1,3	+3,1	1148,5	-3,3/+1,3	+3,1	ν_s SO ₂

^a B3LYP/aug-cc-pVDZ

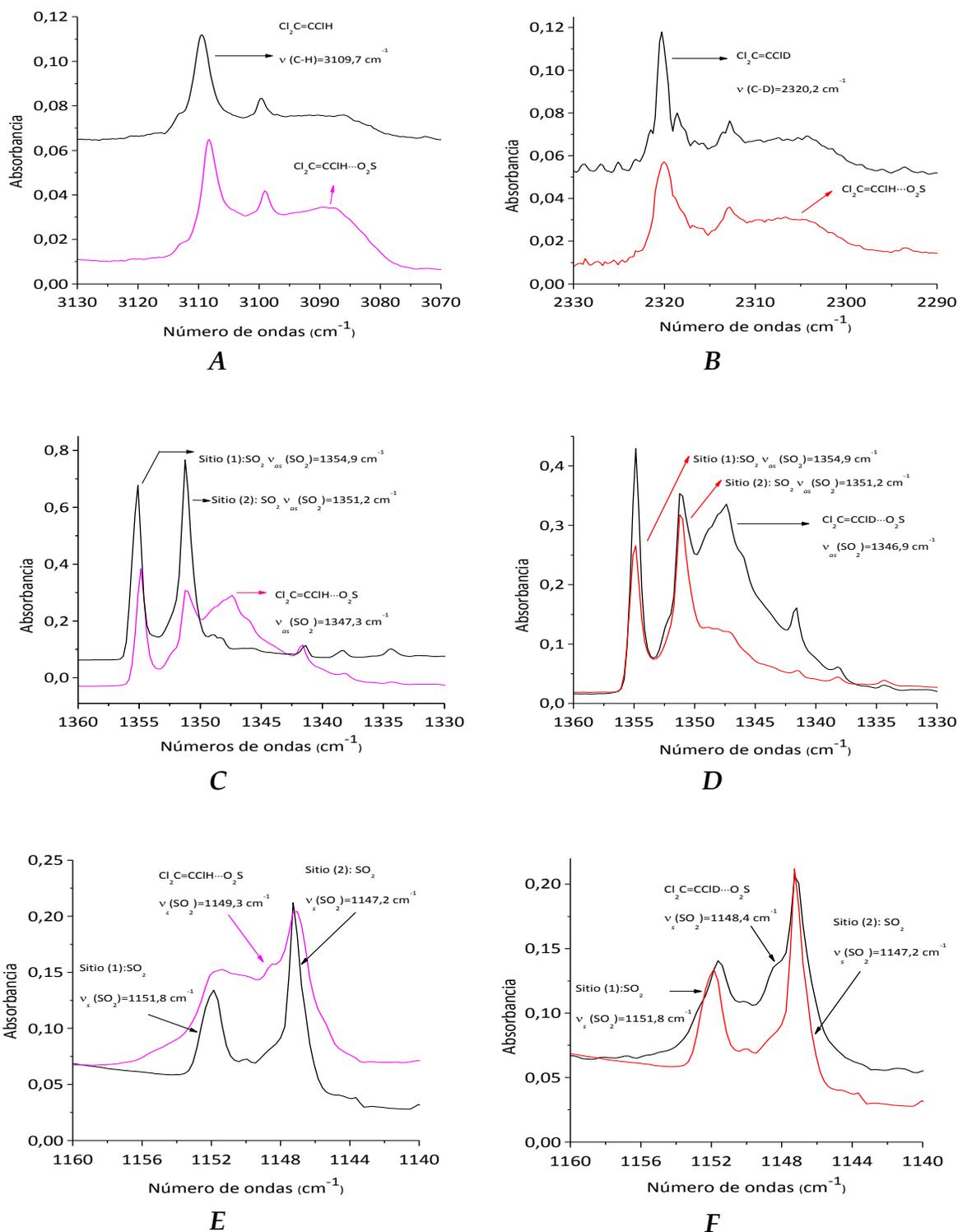


Figura 4.51 Espectros FTIR en la región de (A): 3130-3070 cm^{-1} ; (B): 2330-2290 cm^{-1} (C): 1360 cm^{-1} a 1330 cm^{-1} (D): 1360-1330 cm^{-1} (E): 1160-1140 cm^{-1} para la mezcla

TCE:SO₂:Ar 1:1:200 y para la mezcla *d*-TCE:SO₂:Ar 1:1:200 comparada con los espectros de cada una de las especies aisladas solas en matrices.

Se empleó luz UV-Vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y los tiempos de irradiación fueron: 0,25; 0,50; 1, 2, 4, 7, 12, 20, 30, 50 y 90 minutos para la matriz formada por *d*-TCE:SO₂:Ar y 0,25; 0,50; 1, 2, 3, 4 y 5 minutos para la matriz formada por TCE:SO₂:Ar. En este último caso, alrededor de los 2 minutos se pierde la condición de matriz.

En la **Figura 4.52** y **4.53** se muestran los espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de TCE/*d*-TCE y SO₂, antes y después de la irradiación. En las figuras se indican los principales productos obtenidos. No se observó SO, que presenta una banda correspondiente al estiramiento ν SO en matriz de argón centrada en 1136,4 cm⁻¹.⁵⁰ En las matrices formadas por TCE/*d*-TCE y SO₂ los productos obtenidos son CO, OCS y Cl₂C(O).

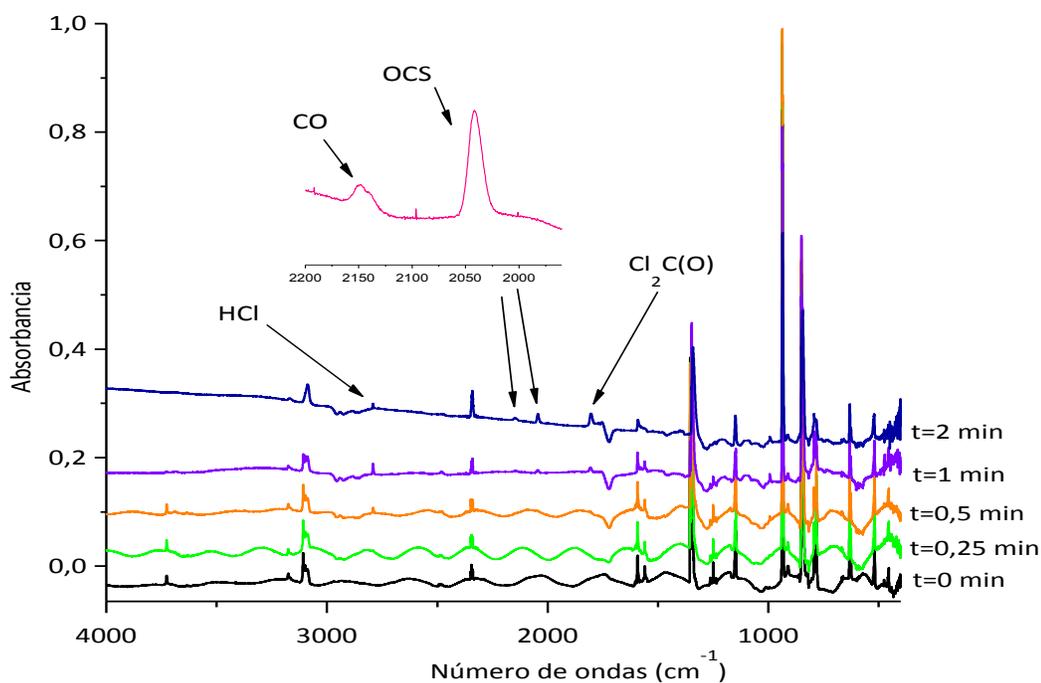


Figura 4.52 Espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de TCE y SO₂ (1:1:200) antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los tiempos de irradiación y los productos obtenidos.

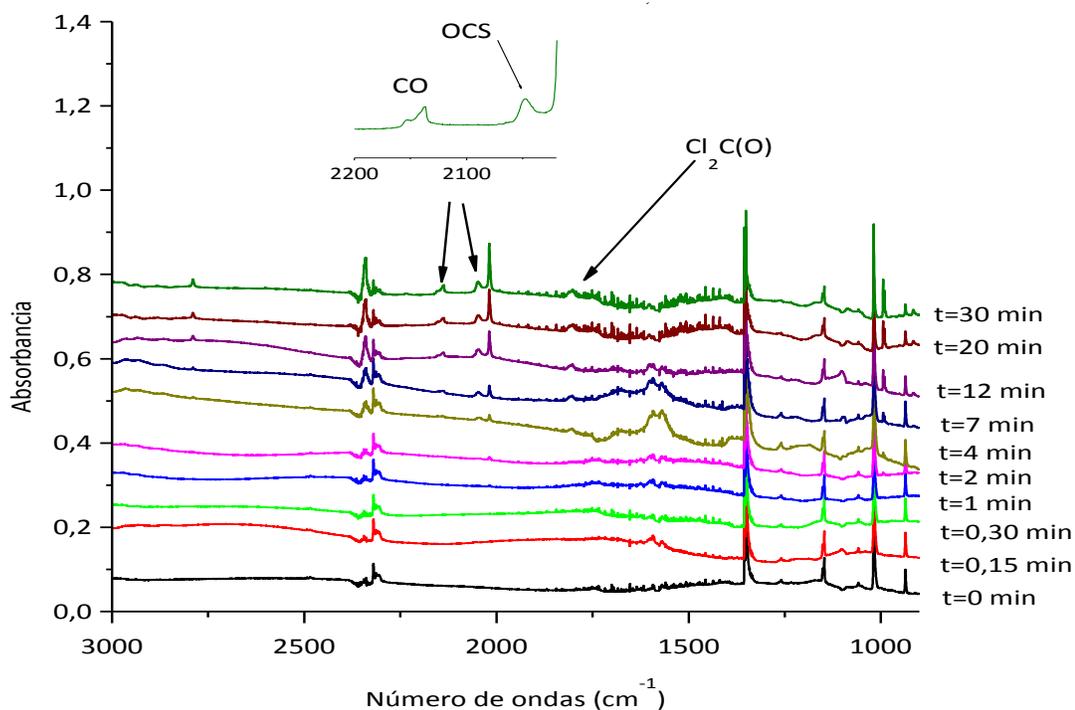


Figura 4.53 Espectros FTIR de la matriz formada por el depósito de *d*-TCE y SO₂ (1:1:200) antes de la fotólisis y a diferentes tiempos de irradiación. En la figura se indican los tiempos de irradiación y los productos obtenidos.

En la **Tabla 4.18** se presentan los números de ondas (cm⁻¹) correspondientes a las absorciones que aparecen luego de la irradiación para las matrices formadas por de TCE/*d*-TCE y SO₂ (1:1:200) a 10 K.

Tabla 4.18 Número de ondas y asignaciones de las bandas IR que aparecen después de la fotólisis con luz UV de las matrices de argón conteniendo TCE/*d*-TCE con dióxido de azufre a 10 K.

Número de ondas experimentales (cm ⁻¹)	Molécula	Asignación	Número de ondas reportados (cm ⁻¹)
TCE:SO₂			
2147,2	CO	v (C=O)	2137 ^b
2043,6	OCS	v (C=O)	2047 ^c
1805	Cl ₂ CO	v C=O	1803 ^d
<i>d</i>-TCE:SO₂			
2137,9	CO	v (C=O)	2137 ^b
2047,2	OCS	v (C=O)	2047 ^c
1806,2	Cl ₂ CO	v C=O	1803 ^d

^a referencia 25; ^b referencia³⁶; ^c referencia 51; ^d referencia 43.

En la **Figura 4.54** se presenta el comportamiento temporal de las absorciones correspondientes a las matrices de TCE/*d*-TCE y SO₂ (1:1:200) a 10 K. Se puede observar que los productos correspondientes a la experiencia de la matriz TCE:SO₂ aumentan con el tiempo de la irradiación y cabe destacar que en esta experiencia se pierde la condición de matriz luego de los 2 minutos de irradiación. El OCS y CO obtenidos en la experiencia de *d*-TCE:SO₂ también aumentan con el tiempo de irradiación pero la curva tiende a aplanarse a largos tiempos de irradiación. Para

ambas experiencias, se observa una banda en la región carbonílica a $\sim 1805\text{ cm}^{-1}$ que podría atribuirse al fosgeno. A diferencia de lo observado para la reacción fotoquímica del TCE y O_2 , no se observa DCA ni la formación de diclorocarbeno ni HCl (en los mecanismos anteriores se planteó la formación del carbeno junto con la producción de cloruro de hidrógeno molecular). En conclusión, del análisis de los espectros registrados para el estudio fotoquímico de la reacción entre TCE y SO_2 en condiciones de matriz se propone el siguiente mecanismo:

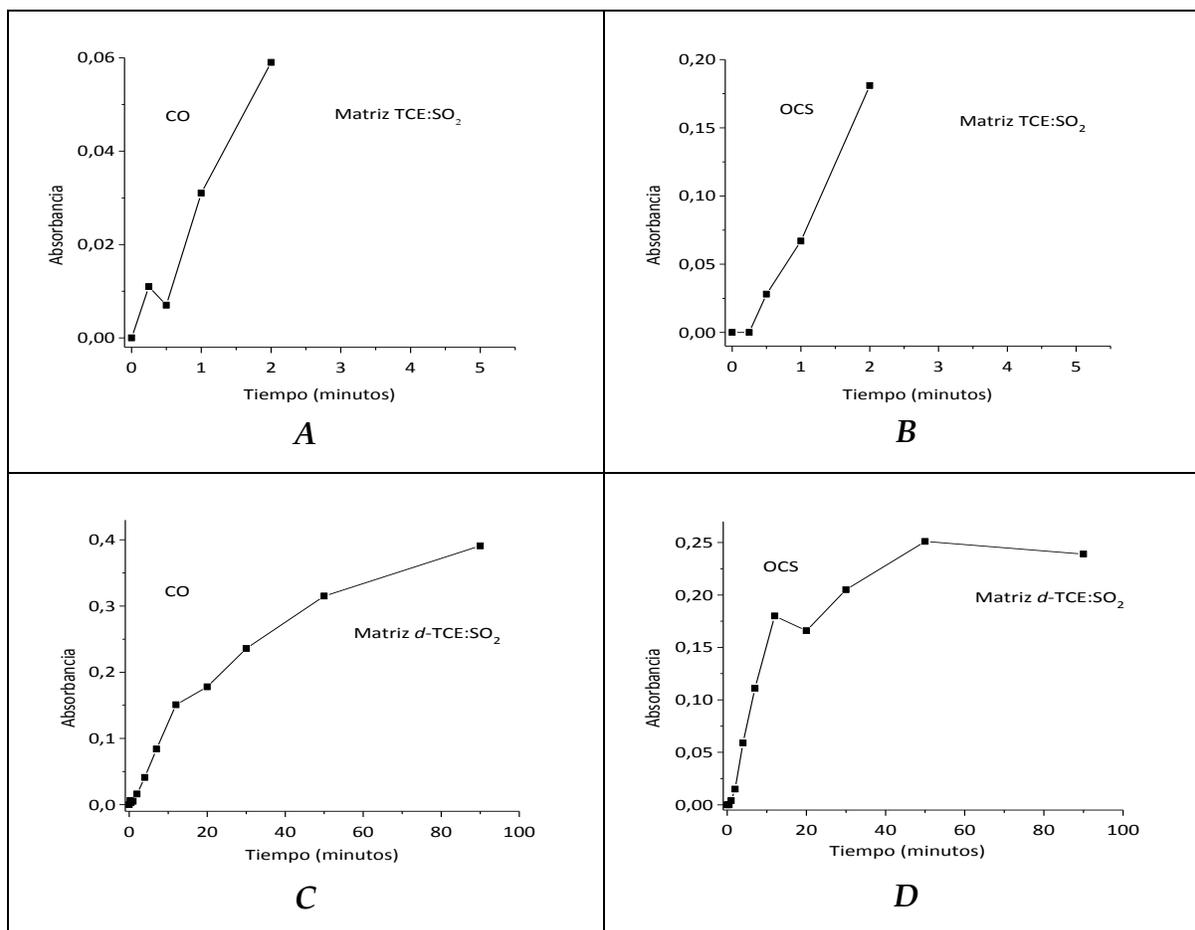
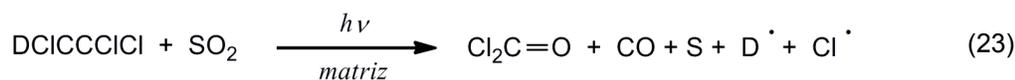
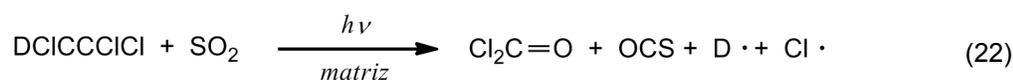


Figura 4.54 Curvas de intensidad en función del tiempo de irradiación para las principales absorciones correspondientes a las siguientes sustancias involucradas en la fotoquímica de las matrices de TCE/*d*-TCE y dióxido de azufre (1:200): **A**: CO (2147,2 cm⁻¹); **B**: OCS (2043,6 cm⁻¹); **C**: CO (2137,9 cm⁻¹); **D**: OCS (2047,2 cm⁻¹).

4.11 Fotólisis del TCE en fase gaseosa en presencia de piridina

Como se mencionó en las secciones anteriores, el comportamiento del TCE frente a la radiación UV-visible de amplio espectro es completamente diferente cuando se realiza en fase gaseosa o en matrices criogénicas. En el primer caso, no se observa ningún cambio en los espectros, mientras que la irradiación del TCE en matrices de Ar o N₂ conduce a la formación cuantitativa de cloruro de hidrógeno y dicloroacetileno, que forman un complejo de van der Waals debido al efecto de la matriz (la rigidez de la matriz a temperaturas criogénicas impide que las moléculas que se forman puedan escapar de la “jaula” y por lo tanto se favorece la interacción y la formación del complejo molecular). Esta diferencia en la fotólisis del TCE en diferentes fases resultó llamativa. Una posible explicación fue considerar que en ambas fases la irradiación del TCE generaba los mismos productos, HCl y ClC≡CCl, con la diferencia que en fase gaseosa se producía posteriormente la adición de HCl al dicloroalquino, para regenerar nuevamente el TCE. Esto podría explicar la aparente estabilidad del alqueno. Con el objetivo de corroborar esta hipótesis, se decidió realizar la fotólisis del TCE en fase gaseosa en presencia de piridina, una especie capaz de reaccionar con el HCl generado para formar el cloruro de piridinio. La piridina tiene un comportamiento como base donde el ión amonio presenta un pKa de 5,25. Con frecuencia se puede aprovechar su basicidad reaccionando con un ácido para dar una sal.⁵²

En esta Sección se muestra los resultados obtenidos del estudio de la fotólisis del TCE en presencia de piridina. Se realizó una experiencia en donde la

mezcla gaseosa estaba compuesta por 11 mbar de TCE y 11,6 mbar de piridina. En primer lugar se chequeó la pureza de la muestra de piridina, comparando con los reportes de bibliografía.^{53,54,55,56} Posteriormente se agregó el TCE a la mezcla gaseosa. Para la realización de la experiencia se emplearon los siguientes parámetros de medida: una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y 4 barridos. Antes de comenzar a irradiar se corroboró que no se había producido reacción química, ya que el espectro IR de la mezcla correspondía a la suma de los espectros de cada una de las especies por separado. Se colectaron en total 51 espectros FTIR empleando una celda en cruz provista de ventanas de CsI (transparentes al IR). Cabe resaltar que se tomaron dos espectros después de irradiar, uno de ellos con 128 barridos. En la **Figura 4.55** se muestran los espectros antes y después de irradiar. Se puede observar que no se produjeron modificaciones en los espectros. Por lo tanto no fue posible aportar elementos para fortalecer la hipótesis de la recombinación del cloruro de hidrógeno con el dicloacetileno.

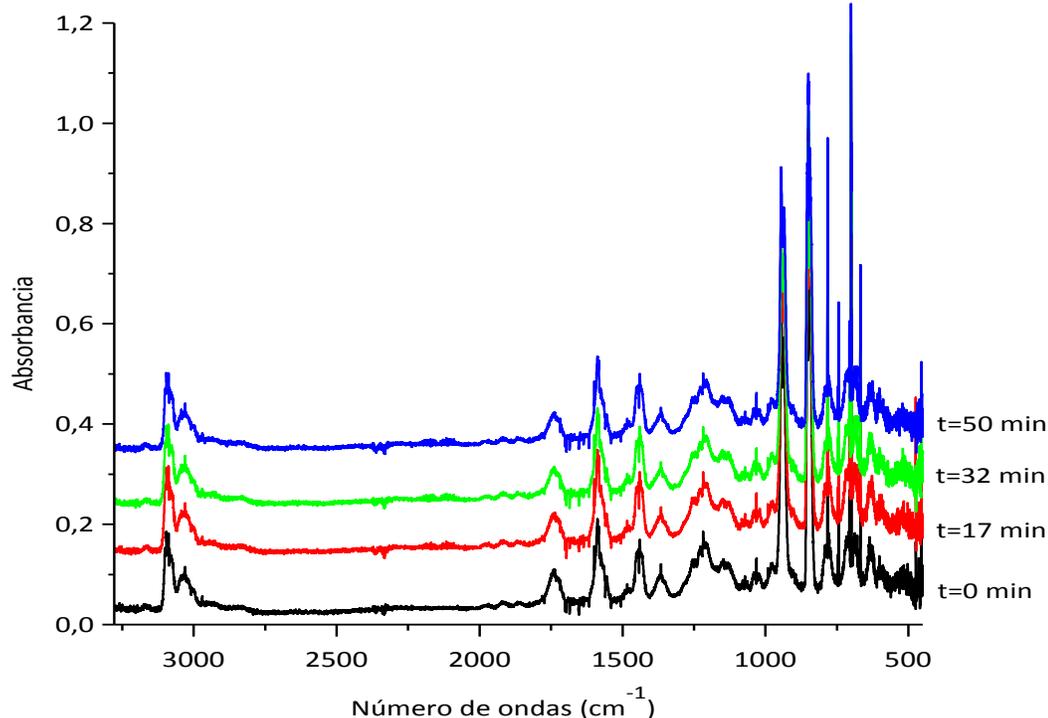


Figura 4.55 Espectros FTIR de la mezcla gaseosa de TCE (11 mbar) y piridina (11,6 mbar) en fase gaseosa antes y durante diferentes tiempos de irradiación.

4.12 Estudio de la evolución del TCE en fase gaseosa por la aplicación de campos eléctricos variables

Se investigó la evolución del TCE y de mezclas de TCE y agua en fase gaseosa por la aplicación de un campo eléctrico variable. Al igual que lo detallado en la introducción de este Capítulo y en el Capítulo 3 Sección 3.9, se empleó una celda con campo eléctrico variable (diseñada en el CEQUINOR) para realizar estas experiencias. Se utilizó una fuente de 10000 V de voltaje máximo que fue controlada mediante un variac y un multímetro digital (tester). Este equipamiento fue provisto por el CEQUINOR, que desarrolló y realizó el mantenimiento de la fuente, que constituyó un aporte destacado a las experiencias.

El objetivo de estudio que se planteó fue determinar los productos obtenidos luego de la generación de la chispa eléctrica. Además, el estudio de la

mezcla de TCE y agua sometida a un campo eléctrico variable se llevó a cabo para intentar la formación de radical hidroxilo y su posterior reacción con TCE, teniendo en cuenta la importancia que esta reacción reviste para describir la química de la tropósfera.⁶ Además se llevaron a cabo experiencias sometiendo una muestra de vapor de agua a la aplicación de un campo eléctrico variable.

Para la realización de la experiencia utilizando como muestra al TCE, se cargaron 9 mbar de TCE en la celda con campo eléctrico variable y se conectó la fuente de 10000 V, el variac y el multímetro digital. Los campos eléctricos que se aplicaron fueron los siguientes: 250, 520, 710, 940, 1170, 1420, 1780, 2050, 2300 y 2400 V. Cuando se aplicaron los valores de campos eléctricos de 2300 y 2400 V se observó en la celda la chispa eléctrica, con lo cual se procedió a desconectar la fuente y proceder a la toma de espectros FTIR. Durante la experiencia se tomaron en total 22 espectros FTIR utilizando el espectrofotómetro Thermo-Nicolet modelo 6700.

En la *Figura 4.56* se pueden apreciar los espectros FTIR obtenidos durante la experiencia desarrollada utilizando 9 mbar de TCE y aplicando diferentes potenciales. En la misma se señala para cada espectro el valor de campo eléctrico aplicado y los productos que se obtuvieron. Los mismos fueron HCl ($2887,6\text{ cm}^{-1}$), CO ($2143,7\text{ cm}^{-1}$) y una absorción en $1827,3\text{ cm}^{-1}$. Además, luego de aplicar 2400 V se detectó la formación de CO₂. Los productos formados conteniendo átomos de oxígeno pueden explicarse a partir de trazas de aire durante la experiencia, o a partir de una reacción del TCE con el material de los electrodos. Esto pudo corroborarse por inspección visual de los electrodos luego de la aplicación de los voltajes más altos, ya que se observan claramente atacados. Para resolver este inconveniente, es decir evitar la reacción entre el material del electrodo y la muestra, se evaluaron dos posibilidades. Una de ellas consiste en cambiar el material del electrodo para que resulte inerte en las condiciones experimentales. Otra posibilidad es rediseñar la celda de forma que los electrodos sean externos, y por lo tanto evitar el contacto de la muestra con los electrodos. Los costos de

materiales que sean inertes en estas condiciones extremas, sumado a la complicación de limpiar una celda con campo eléctrico variable internos luego de cada experiencia, motivaron la elección de la segunda opción. Se comenzó con el diseño de la celda, pero lamentablemente la suspensión de actividades debido a la pandemia COVID-19 impidió la realización de estas experiencias, que quedan pendientes y serán realizadas en el futuro.

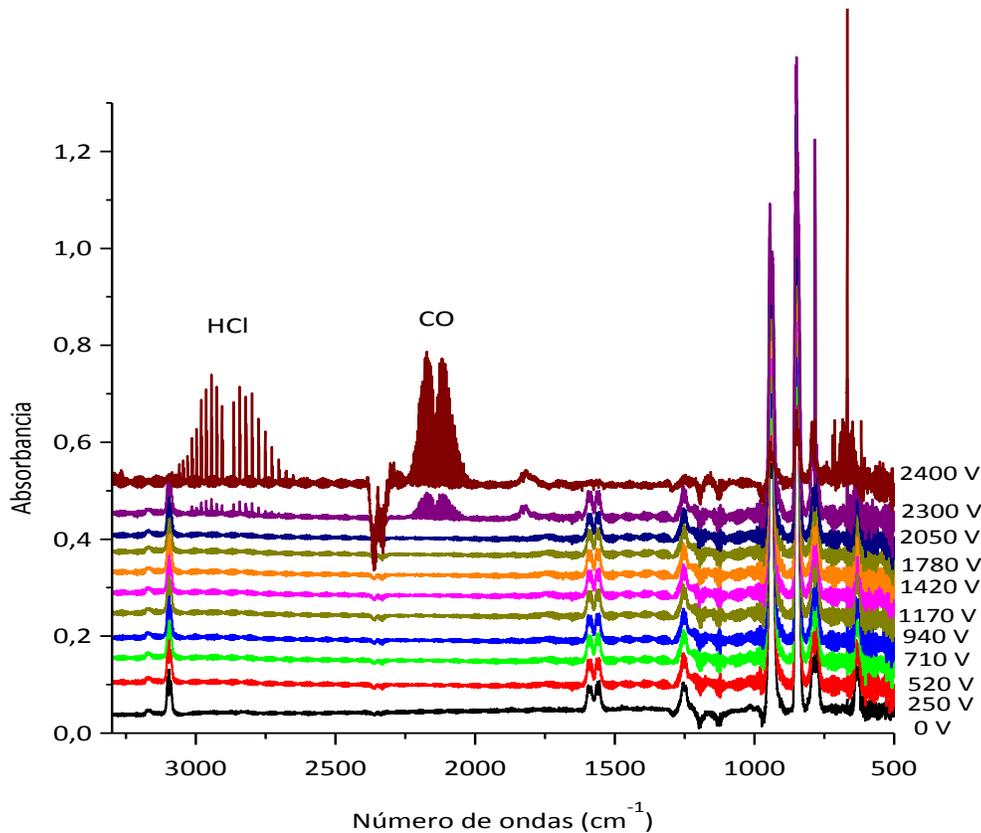


Figura 4.56 Espectros FTIR en la región 3300-500 cm⁻¹ correspondientes a 9 mbar de TCE en la celda con campo eléctrico variable. Los valores del campo eléctrico aplicado para cada espectro FTIR y los productos obtenidos se indican en la figura.

Se realizó, además, otra experiencia a partir de una mezcla gaseosa de agua y TCE, cargando la presión de vapor agua, aproximadamente 23 mbar a la temperatura de trabajo, y 13 mbar de TCE. Durante la realización de la experiencia

se aplicaron los siguientes campos eléctricos: 250, 530, 730, 980, 1190, 1500, 1900 y 1700 V. Cuando se aplicó el valor de campo eléctrico de 1900 V se observó en la celda con campo eléctrico variable una chispa eléctrica; en ese momento se procedió a disminuir el valor del campo eléctrico a 1700 V para no dañar la fuente y luego se desconectó la fuente y se tomó el correspondiente espectro FTIR. Se midieron en total 19 espectros FTIR utilizando el espectrofotómetro Thermo-Nicolet modelo 6700.

En la *Figura 4.57* se pueden apreciar los espectros FTIR obtenidos durante la experiencia desarrollada utilizando la presión de vapor del agua y 13 mbar de TCE en la celda con campo eléctrico variable. En la misma se señalan los distintos valores de campo eléctrico aplicados para cada espectro y los productos que se obtuvieron. Los productos obtenidos luego de la aplicación del campo eléctrico generador de la chispa eléctrica (1900 V) fueron CO (2143,7 cm^{-1}) y CO₂ (2348,6 cm^{-1}). En la figura puede observarse que el CO₂ está desde el comienzo y aumenta su intensidad luego de la aplicación del voltaje. Además en los espectros FTIR de la figura se observó la absorción en 1595,5 cm^{-1} correspondiente a la molécula de H₂O. Esta absorción no presentó cambios de intensidad durante la realización de la experiencia.

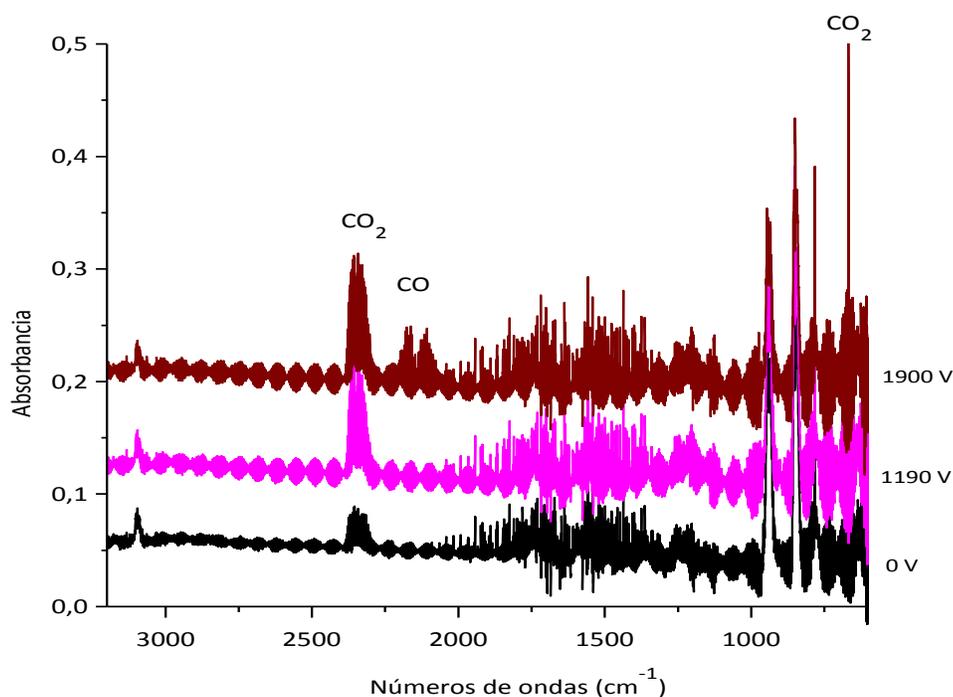


Figura 4.57 Espectros FTIR en la región 3200-600 cm^{-1} correspondientes a la mezcla gaseosa de agua (presión de vapor) y TCE (13 mbar) en la celda con campo eléctrico variable con y sin aplicación de campo eléctrico. Los valores del campo eléctrico aplicado para cada espectro FTIR y los productos obtenidos se indican en la figura.

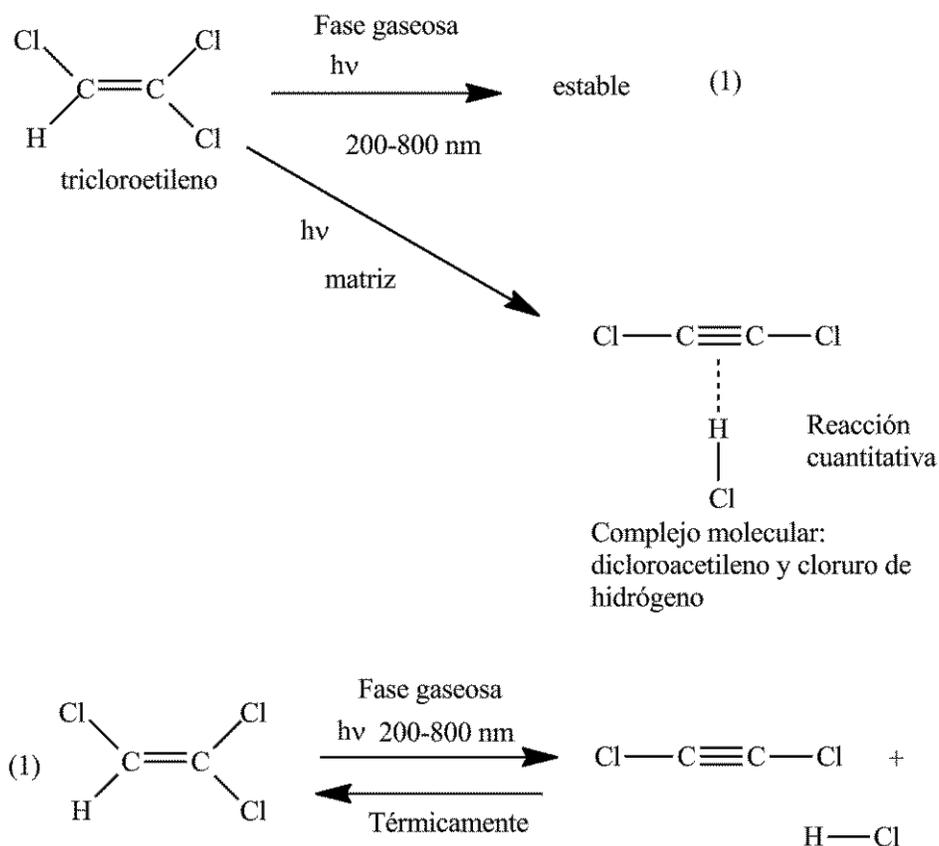
Como se mencionó anteriormente, se encontró que el material de los electrodos no es inerte por lo que el análisis de las experiencias no es representativo. Se prevé la modificación de la celda para continuar con las experiencias.

4.13 Conclusiones

En este Capítulo se presentan los resultados del estudio experimental del TCE en fase gaseosa y utilizando la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes en combinación con la espectroscopia FTIR. Además se presentan los resultados del estudio teórico del TCE empleando métodos computacionales. Se

presentan los resultados del estudio de reacciones fotoquímicas del TCE con oxígeno molecular y dióxido de azufre en fase gaseosa y en matrices de gases inertes. En el estudio teórico del TCE con dióxido de azufre se enfatiza en el análisis de los complejos moleculares formados entre TCE y dióxido de azufre y, cabe remarcar, que el TCE en matrices de gases inertes da lugar a la formación de un complejo molecular entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno. En bibliografía, McDonald *et al.*²⁸ en el año 1980, publicó la formación del complejo molecular entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno mencionando las absorciones en 995 cm^{-1} , 992 cm^{-1} y 989 cm^{-1} correspondientes al enlace C-Cl, 2235 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del triple enlace y la absorción en 2790 cm^{-1} correspondiente al enlace de H-Cl. Todas estas absorciones que fueron informadas por McDonalds *et al.*²⁸ pertenecen al complejo molecular formado entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno el cual se forma luego de la exposición del TCE a luz UV-Vis en matriz de argón. Además, se encontraron reportes de la formación de complejos moleculares similares en matrices de gases inertes. Andrews *et al.*⁵⁷ también estudió la formación de los complejos moleculares, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HX}$ y $\text{C}_2\text{HX} \cdots \text{HX}$ en donde X puede ser Cl_2 , Br_2 o F_2 . Ramanathan *et al.*⁵⁸ informó el complejo molecular formado entre acetileno y tetracloruro de carbono y Silva *et al.*⁵⁹ publicó el complejo molecular formado entre acetileno y fluoruro de hidrógeno. Se determinó que la formación del complejo molecular entre dicloroacetileno y cloruro de hidrógeno es cuantitativa debido a que todo el TCE reacciona en condiciones de matrices de gases inertes para dar el complejo molecular. En este punto cabe destacar la relevancia de hacer estudios en matrices de gases inertes debido a que empleando esta técnica de aislamiento a bajas temperaturas (10 K) se logra identificar especies que en fotólisis en fase gaseosa no es posible identificar. En el esquema que se muestra a continuación se indican los productos obtenidos en fase gaseosa y en matrices de gases inertes. Además, se indica en el esquema con el número (1) que en fase gaseosa el TCE es estable aunque, en este Capítulo, se propone que se forma cloruro de hidrógeno (HCl) y

dicloroacetileno ($\text{ClC}\equiv\text{CCl}$) que térmicamente vuelven a formar TCE. El mecanismo de reacción propuesto plantea una ruptura en un enlace C-Cl del TCE generando el radical $\text{Cl}\cdot$ que ataca al H para formar HCl y $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$. En el otro sentido de la reacción lo que ocurre es una adición al triple enlace del dicloroacetileno. Especialmente, la reacción se ve favorecida hacia la formación del TCE entonces durante la fotólisis del TCE en fase gaseosa no se observa la formación de los productos (HCl y $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$). Además, Bitton *et al.*⁶⁰ reportaron la reacción de deshidrocloración del TCE que genera HCl y $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$. Esta reacción en fase gaseosa se realiza sobre una solución alcalina y luego incubación en un material alcalino como el concreto. Esta referencia bibliográfica aporta sustento al mecanismo planteado anteriormente para la reacción en fase gas del TCE ya que reportan la formación de HCl y $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ en fase gaseosa pero en otras condiciones de reacción.



El empleo de las técnicas experimentales de fase gaseosa y de matrices de gases inertes en el TCE permite realizar un estudio comparativo. Con lo cual esto permitió estudiar a las especies de forma global desde diferentes aristas ya que se propusieron diferentes mecanismos de reacción según las condiciones experimentales empleadas y los productos que se observaron. De esta manera se pudo determinar que una especie se comporta de diferente forma según las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción. En particular, el empleo de la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes permite eliminar reacciones térmicas debido a que solamente se tienen en cuenta reacciones fotoquímicas y permite un estudio completo del mecanismo de reacción.

Además, en este Capítulo se presentan los resultados para el estudio experimental y teórico del *d*-TCE en fase gaseosa y en matrices de gases inertes. Se desarrolla un estudio comparativo empleando las dos técnicas experimentales de igual manera a lo explicado anteriormente para el TCE. Particularmente, que se explica la preparación del *d*-TCE, según Francis *et al.*²², obteniendo 91,73 % de deuteración luego de 3 intercambios realizados.

En las reacciones de TCE y O₂ en fase gaseosa se realizaron varias experiencias en dónde la concentración de oxígeno en la mezcla de reacción fue creciente. Se propusieron dos tipos de mecanismos que ocurren dependiendo si hay exceso o defecto de oxígeno. Como se enunció en la sección 4.7 cuando hay baja concentración de oxígeno se observa la formación de CDA que luego evoluciona según lo expresado en el Capítulo 3. También se observa que el TCE con el O₂ produce fosgeno, cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono. Por otro lado cuando hay exceso de oxígeno en la mezcla de reacción también se obtiene CDA que evoluciona como se presenta en el Capítulo 3 teniendo en cuenta la concentración de oxígeno. Además se observa fosgeno, cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono en dónde el fosgeno da lugar a la formación de monóxido de carbono que reacciona con oxígeno para dar dióxido de carbono. Resulta interesante observar esta diferencia según la concentración de oxígeno empleada y

poder describir los caminos fotoquímicos propuestos. Además fue especialmente importante el estudio de la fotoquímica del CDA aislado y su reacción con oxígeno porque permitió proponer un mecanismo para el TCE donde el CDA es intermediario. En particular, cuando se emplea una proporción de oxígeno elevada y, entonces, el CDA continua reaccionando como ya se describió en el capítulo 3. Para las experiencias de TCE y O₂ en matrices tuvo especial relevancia el disponer de las experiencias realizadas entre *d*-TCE y O₂ ya que estas experiencias aportan mayor cantidad de tiempos de irradiación y permitieron proponer el mecanismo fotoquímico. Además, la posibilidad de estudiar compuestos deuterados permite comparar los espectros obtenidos para asignar bandas. En el mecanismo propuesto para TCE y O₂ en matriz se plantea la obtención de fosgeno, monóxido de carbono y DCl, además de *d*-CDA mediante otro fotocanal. El *d*-CDA con oxígeno molecular en condiciones de matrices, da origen a fosgeno y dióxido de carbono y, por otro lado, se propuso que el *d*-CDA fotolice para dar los complejos formados por cloroformo y monóxido de carbono. Además, como se enunció en la sección 4.8.1 fue interesante encontrar las absorciones correspondientes al birradical diclorocarbeno lo que dio lugar a plantear otro fotocanal. Fue posible observar el birradical diclorocarbeno debido al empleo de la técnica de matrices de gases inertes. Además, se pudo observar porque se genera a través de una canal fotoquímico en donde el TCE reacciona directamente con el oxígeno y no a través del CDA ya que no se observa en las reacciones fotoquímicas de CDA y oxígeno en matrices.

Como se enunció anteriormente, la irradiación de TCE aislado en Ar produce el complejo formado por dicloroacetileno-HCl prácticamente con un rendimiento del 100 % en el tiempo estudiado. Sin embargo, en fase gaseosa no se observan cambios. Debido a esto se propuso como hipótesis que el TCE este fotolizando pero al mismo tiempo el HCl producido se esté adicionando al triple enlace y no se puedan ver cambios netos. A partir de esta hipótesis, se irradió una muestra de TCE en fase gaseosa en presencia de piridina, con el objetivo de que el

HCl reaccione con la piridina. La presencia de piridina no mostró ningún cambio respecto a su ausencia por lo que no fue posible demostrar esta hipótesis pero tampoco descartarla.

Una de las últimas secciones fue para presentar las experiencias de TCE y SO₂. Los productos que se obtienen en fase gaseosa son CDA, fosgeno, cloruro de hidrógeno, monóxido de carbono y sulfuro de carbonilo. El mecanismo se enunció en la sección 4.9. Esto se puede comparar con los productos que se obtienen en las mismas condiciones cuando se hace reaccionar TCE con O₂. Finalmente, en matrices el mecanismo propuesto (sección 4.10) propone la obtención de fosgeno, monóxido de carbono, sulfuro de carbonilo y azufre.

Referencias Bibliográficas

- ¹ Solis Maldonado, C.; Rivera de la Rosa, J.; Castellón Barraza, F.; Sánchez Valente, J.; García Gutiérrez, D. y Ortiz, C. *Chem. Science* **2013**, 3, 10.
- ² Bruckner, J.; Davis, B. y Blancato, J. *Crit Rev Toxicol.* **2008**, 20, 31.
- ³ Ta- You Wu. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 465.
- ⁴ Bernstein, J. *Can. J. Res.* **1949**, 28, 132.
- ⁵ Shimozawa, J. y Wilson, M. *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1599.
- ⁶ Whiltshire, K.; Almond, M. y Mitchell, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 58.
- ⁷ Li, K.; Stefan, M. I. y Crittenden, J. C. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6685.
- ⁸ Dobaradaran, S.; Lutze, H.; Mahvi, A. H. y Schmidt, T. *I.J.E.H.S.E.* **2014**, 12, 1.
- ⁹ Blystone, P. G.; Johnson, M. D.; Haag, W. R. y Daley, P. F. *Am. Chem. Soc.* **1993**, 380.
- ¹⁰ Haag, W. R. y Johnson, M. D. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 414.
- ¹¹ Waters, E. M.; Gerstern, H. B. y Juff, J. E. *J. Toxicol. and Environ. Health.* **1977**, 2, 671.
- ¹² Den, W.; Ravindran, V. y Pirbazari, M. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 7909.
- ¹³ Wang, K.; Jehng, J.; Hsieh, Y. y Chang, C. *J. Hazard. Mater.* **2002**, B90, 63.
- ¹⁴ Fan, J. y Yates, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4686.
- ¹⁵ Joung, S.; Amemiya, T.; Murabayashi, M. y Itho, K. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2006**, 184, 273.
- ¹⁶ Amama, P.; Itoh, K. y Murabayashi, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 176, 165.
- ¹⁷ Bani, P.; Oppenheimer, C.; Tsanev, V.; Carn, S.; Cronin, S.; Crimp, R.; Calkings, J.; Charley, D.; Lardy, M. y Robert, T. *Bull Volcanol.* **2009**, 71, 1159.
- ¹⁸ Cullis, C. y Hilschler, M. *Atmos. Environ.* **1980**, 14, 1263.
- ¹⁹ Christiansen, C. y Francisco, J. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 9163.
- ²⁰ Shevtsova de Vargas, G. *Revista de Química.* **1992**, 6, 87.
- ²¹ Ficha de datos de seguridad. Sigma-Aldrich de Argentina S.R.L. **2017**, 1.
- ²² Francis, J. E. y Leith, C. H. *Can. J. Chem.* **1957**, 35, 348.

- ²³ Perutz, R. y Turner, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 462.
- ²⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E., Hratchian, H. P.; Cross, J. B; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.;Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S., Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; AlLaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ²⁵ Picone, A. L. **2008**. *Formación y estudio de complejos moleculares de van der Waals*. Tesis Doctoral. CEQUINOR. La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- ²⁶ Lide, R. D. *Handbook of Chemistry and Physics*. **2000**, 11-56.
- ²⁷ GaussView 4.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- ²⁸ Mc Donalds, S.; Jhonson, G.; Keelan, B. y Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2892.
- ²⁹ Paolucci, D. M.; Gunkelman, K.; McMahon, M. T.; McHugh, J. y Abrash, S. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10506.
- ³⁰ Nagy, P. I.; Smith, D. A.; Alagona, G. y Ghio, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 486.
- ³¹ Matsumura, K.; Lovas, F. J. y Suenram, R. D. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 5887.
- ³² Goodwin, E. J. y Legon, A. C. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 6828.
- ³³ Fillery-Travis, A. J. y Legon, A. C. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 4.

-
- ³⁴ Robles, N. L.; Antognini, A. F. y Romano, R. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, 223, 194.
- ³⁵ Bondi, A. *J Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- ³⁶ Cotton, A. *La Teoría de grupos aplicada a la Química.* **1991**, México, DF, Editorial Limusa.
- ³⁷ Allen, G. y Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* **1954**, 32, 1044.
- ³⁸ Housser, T. J.; Bernstein, R. B.; Miekka, R. G. y Angus, J. C. *Notes.* **1955**, 77, 6201.
- ³⁹ Sodeau, J. R. y Withnall, R. J. *Phys. Chem.* 1985, 89, 4484.
- ⁴⁰ Jackson, W. F. y Kistiakowsky. Communications to the editor. Frick Chemical Laboratory. Princeton University, New Jersey. 1930, 52, 3471.
- ⁴¹ Gómez Castaño, J. E.; Fantoni, A. y Romano, R. M. *J. Mol. Struct.* **2008**, 881, 68.
- ⁴² Tamezane, T.; Tanaka, N.; Nishikiori, N. y Fujii, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 423, 434.
- ⁴³ Catalano, E. y Pitzer, K. S. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of California, Berkeley. **1958**, 80, 1054.
- ⁴⁴ Lester, A. J. *Chem. Phys.* **1968**, 48, 979.
- ⁴⁵ Ito, F. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 014505-1.
- ⁴⁶ Mann, D. E.; Acquista, N. y White, D. J. *Phys. Chem.* **1966**, 44, 3453.
- ⁴⁷ Hopkins, A. G. y Brown, C. W. *J. Phys. Chem.* **1975**, 62, 2511.
- ⁴⁸ Sodeau, J. R. y Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3358.
- ⁴⁹ Budsak, S.; Carbonniere, P.; Medved, M. y Cernusak, I. *Mol. Phys.* **2014**, 1.
- ⁵⁰ Góbi, S.; Csonka, I. P.; Baszó, G. y Tarczay, G. *ACS. Earth. Space. Chem.* **2021**, 5, 1180.
- ⁵¹ Bava, Y. B.; Tamone, L. M.; Juncal, L. C.; Seng, S.; Tobón, Y. A.; Sobanska, S.; Picone, A. L. y Romano, R. M. *J. Photoch Photobio A.* **2017**, 344, 101.
- ⁵² McMurry, J. *Química Orgánica.* **2008**, México, DF, Editorial Cengage.
- ⁵³ Turkevich, J. y Stevenson, J. C. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 328.
- ⁵⁴ Kline, C. H. y Turkevich, J. *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 300.

- ⁵⁵ Wilmshust, J. K. y Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* **1957**, 35, 1183.
- ⁵⁶ Wong, J. N. y Colson, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, 104, 129.
- ⁵⁷ Andrews, L.; Johnson, G. L.; Kelsall, J. B. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3374.
- ⁵⁸ Ramanathan, N.; Sundararajan, K.; Vidya, K. y Jemmis, E. D. *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, 157, 69.
- ⁵⁹ Silva, D. S. y Oliveira, B. G. *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, 173, 160.
- ⁶⁰ Bitton, G.; Delfino, J. J. y Cline, P. V. *Kinetics and Degradation Products of Trichloroethene*. 1986, University of Florida.

Conclusión General

En la presente Tesis de Doctorado se han estudiado principalmente dos compuestos: tricloroetileno (TCE) y cloruro de dicloroacetilo (CDA). Para la purificación se emplearon técnicas de vacío que se describieron en este trabajo y fueron adecuadas para poder emplear los compuestos (TCE y CDA). Para el TCE fue posible preparar el compuesto deuterado *d*-TCE con un 92 % de pureza a través de intercambios sucesivos con agua deuterada.

El estudio de reacciones fotoquímicas de estos compuestos se realizó empleando dos metodologías experimentales que fueron por un lado la fotoquímica de aislamiento de especies en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas y por otro la fotoquímica en fase gaseosa. En ambos casos se empleó la espectroscopia infrarroja para el seguimiento de la evolución de los reactivos, intermediarios y productos. Además se emplearon cálculos teóricos mediante técnicas computacionales y reportes bibliográficos que aportaron un punto de comparación y solidez a la interpretación de los datos experimentales obtenidos.

La técnica de matrices de gases inertes permite aislar una especie química en un entorno rígido (gas inerte en estado sólido a bajas temperaturas ~ 10 K). Las especies contenidas y rodeadas por el gas (Ar, N₂) no pueden moverse libremente ni reaccionar con otras sustancias, salvo aquellas que se encuentren contenidas en el mismo sitio de matriz. Este tipo de técnica presenta ventajas que son importantes para destacar y son presentadas en la *Figura 5.1*. En esta figura se indican las características de esta metodología que dan lugar a la obtención de espectros IR con bandas angostas en comparación con las obtenidas para fase gaseosa a temperatura ambiente. Además, debido a que la sustancia en estudio se encuentra rodeada de un entorno rígido a bajas temperaturas, su difusión y por lo tanto el encuentro con otras moléculas se encuentra impedido. Otra característica que da lugar a la obtención de bandas angostas en los espectros experimentales de matrices de gases inertes es que las sustancias en estudio se encuentran muy diluidas en comparación con el gas de matriz empleado (1:1000), evitando en tal caso las interacciones inermoleculares.

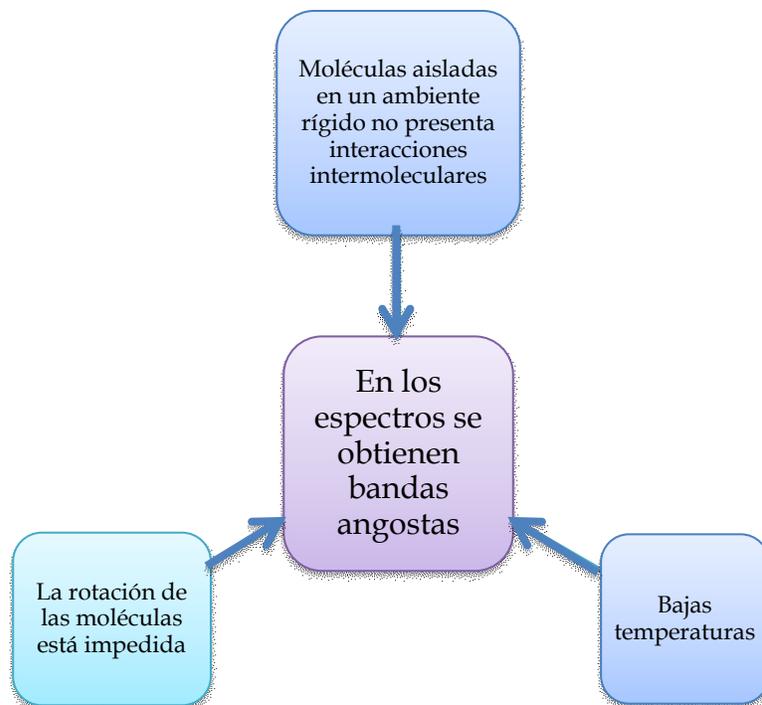


Figura 5.1 Esquema mostrando ventajas del empleo de la técnica de matrices de gases inertes.

Cabe destacar que se realizaron estudios fotoquímicos tanto para especies aisladas como para mezclas de diferentes especies con el objetivo de estudiar reacciones fotoquímicas. En la **Figura 5.2** se presentan las virtudes de emplear fotólisis de una especie aislada en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

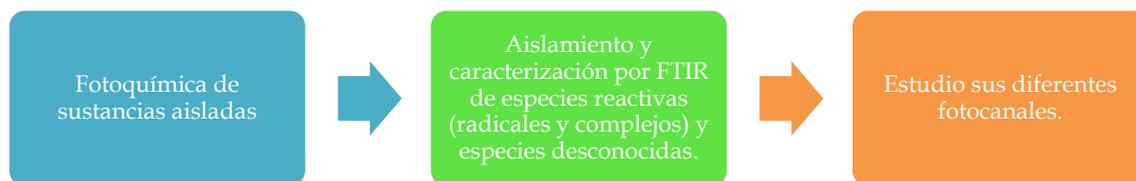


Figura 5.2 Fotólisis de especies aisladas empleando la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

La combinación de los resultados obtenidos mediante técnicas de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas y los provenientes de estudios de reacciones fotoquímicas en fase gaseosa posibilitó la obtención de información que resultó determinante para realizar análisis y comparaciones entre los resultados obtenidos en cada una de estas condiciones. Por ejemplo, en fase gaseosa, los productos de fotólisis de la molécula de CDA son HCl, CO y CHCl_3 ; además, ciertas señales se asignaron al compuesto cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo, $\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$ (CTP). En la literatura no se reporta el espectro vibracional de este compuesto por lo que el espectro vibracional calculado permitió asignar las bandas observadas a dicho compuesto, planteando por lo tanto un mecanismo de reacción en fase gaseosa. Una de las etapas de dicho mecanismo consistió en la adición del radical diclorocarbeno a la molécula de CDA dando lugar a la formación del CTP. Estos resultados se compararon con los obtenidos experimentalmente, lo que constituyó una herramienta adicional para corroborar la identidad de la molécula.

Es importante resaltar que al emplear la técnica de espectroscopia IR en fase gaseosa se tiene certeza de la especie asignada debido a que se dispone del espectro vibrorrotacional, es decir en fase gaseosa los espectros son inequívocos.

Conclusión General

En cambio en condiciones de matrices de gases inertes, la posición de las bandas puede verse afectada por la presencia de diferentes especies en los sitios de matriz. Estos pequeños corrimientos generan dudas en cuanto a la asignación, así por ejemplo como se discutió en esta tesis el estiramiento CO de las cetenas ($R_1R_2=C=O$), que corresponde a la banda generalmente más intensa, ocurre en la misma zona del espectro que el estiramiento de la molécula monóxido de carbono. Más aún, la posición de esta banda puede verse modificada por formación de complejos moleculares (como fue el caso de los complejos CO y cloroformo), lo que dificulta la asignación de las señales IR a la especie. En ese sentido las experiencias en fase gaseosa resultaron un complemento importante a las experiencias de matrices permitiendo reafirmar ciertas asignaciones.

Otro punto importante a destacar es que, como se mencionó anteriormente, el estudio realizado para el CDA se originó a partir de los resultados obtenidos para la reacción del TCE con oxígeno molecular. El estudio de la reacción fotoquímica en fase gaseosa y en condiciones de matriz del TCE y oxígeno molecular fue el primer estudio realizado en esta tesis. Para dicha reacción se encontró que el CDA resulta ser un intermediario en ambas condiciones experimentales. Al revisar la literatura no se encontró un estudio completo del CDA en condiciones de matriz. Por tal motivo se procedió a su estudio, lo que resultó fundamental a la hora de comprender las reacciones que involucraron al TCE y oxígeno. Este análisis completo dio lugar a una publicación realizada en el año 2021.¹

A continuación se mencionan ciertos puntos principales que pueden destacarse de los estudios realizados para el CDA. El espectro FTIR del CDA presenta absorciones que fueron asignadas a dos conformeros, *syn* y *gauche*. Además se encontraron absorciones en condiciones de matrices criogénicas que pudieron asignarse a especies diméricas, siendo el dímero más estable el $(CDA)_2$ -*syn*, compuesto por dos moléculas de CDA en la conformación *syn* que interactúan a través de dos puentes de hidrógeno. La fotólisis del CDA aislado en matriz de

Conclusión General

argón genera la diclorocetena, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, como intermediario de reacción para luego evolucionar en la formación de diferentes complejos moleculares 1:1 formados entre $\text{CHCl}_3:\text{CO}$. Estos complejos fueron estudiados y descritos en la sección 3.3.4. En fase gaseosa, los productos de fotólisis de la molécula de CDA son HCl , CO , CHCl_3 y $\text{ClC}(\text{O})\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$ (CTP), reconocible a partir de la comparación de las bandas más intensas con los espectros simulados mediante métodos computacionales ya que, como se mencionó anteriormente, no existen en la literatura estudios vibracionales.

Las reacciones fotoquímicas entre CDA y O_2 generan Cl_2CO y CO_2 , tanto en matriz como en fase gaseosa. La diferencia radica en que, en fase gaseosa, se genera HCl y en matriz no. Además en fase gaseosa se observa CO que se produce de la descomposición del Cl_2CO .

El TCE fue estudiado por espectroscopia FTIR en fase gaseosa y en matrices de gases inertes para disponer de estos resultados como punto de partida para el análisis de las reacciones de TCE con O_2 y SO_2 . Al irradiar con luz UV-Vis ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) una muestra gaseosa de TCE no se observaron cambios. Sin embargo, cuando la experiencia se repitió en condiciones de matriz el TCE se descompone en su totalidad para producir el aducto formado entre $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ y HCl . En este caso, lo que la experiencia en condiciones de matriz sugiere es que es muy probable que en fase gaseosa el TCE por irradiación genere el dicloroacetileno y HCl pero que estos productos reaccionen para generar nuevamente TCE, y que al tratarse de una adición rápida no se logre observar ningún cambio por el método de estudio elegido. Se espera poder completar este estudio empleando espectroscopias resueltas en el tiempo ya que el instituto en donde se desarrolló la actividad experimental dispone de un equipo FTIR con accesorios que permiten realizar mediciones resueltas en el tiempo (Marca: BRUKER. Modelo: INVENIO R con accesorio RAM II).

El análisis de las experiencias de reacciones fotoquímicas de TCE con O_2 en fase gaseosa se dividieron según la proporción de oxígeno empleada. Cuando la

Conclusión General

proporción de oxígeno es baja con respecto al TCE, se forma CDA, y posteriormente decrece. El CDA en primer lugar libera HCl para formar la diclorocetena, que rápidamente se descompone en CO y el biradical diclorocarbeno. Además, no fue posible detectar claramente la presencia de CTP ($\text{ClC(O)CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$), ya que sus absorciones probablemente solapan con otras bandas en el espectro, aunque no puede descartarse su presencia. Cuando la proporción de oxígeno es alta, el TCE se consume totalmente observándose la formación de CDA, como intermediario, que luego reacciona con oxígeno para formar fosgeno. Luego, el fosgeno se descompone en CO que reacciona con O_2 para dar CO_2 . En las reacciones fotoquímicas entre TCE y O_2 en matriz se observaron bandas que pudieron asignarse a los siguientes compuestos: HCl, CO_2 , CO, Cl_2CO y $\text{CHCl}_2\text{C(O)Cl}$. El HCl, situado en $\sim 2830\text{ cm}^{-1}$, se encuentra perturbado por la presencia de otros productos en el sitio de matriz y por ende el estiramiento se encuentra a menores números de ondas que el HCl libre aislado ($2869,9\text{ cm}^{-1}$). Como se enunció en la Sección 4.8.1, fue importante detectar las absorciones correspondientes al birradical diclorocarbeno, ya que dio lugar a la propuesta de otro mecanismo. El empleo de la técnica de matrices de gases inertes hizo factible la observación del birradical. Además, la generación de dicho radical se plantea a partir de un canal fotoquímico en donde el TCE reacciona directamente con el oxígeno y no a través del CDA, ya que no se observa en las reacciones fotoquímicas de CDA y oxígeno en matrices.

Por último, se realizaron experiencias entre TCE y SO_2 , en fase gaseosa y experiencias de TCE/*d*-TCE y SO_2 en matriz de argón. En fase gaseosa el mecanismo propuesto involucra diferentes fotocanales en donde los productos son CDA, HCl y OCS. Además se observó la presencia de Cl_2CO como intermediario. Por otro lado, la presencia de nuevas absorciones en matrices de gases inertes antes de la irradiación, que no estaban presentes en los espectros de cada una de las especies aisladas en las mismas condiciones, sugirió la formación de aductos.

Conclusión General

Debido a esta observación se propuso la formación de complejos moleculares, asignando las bandas nuevas observadas al complejo $\text{Cl}_2\text{CCClH/D}\cdots\text{O}_2\text{S}$.

A modo de interpretación final, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se estudiaron equilibrios conformacionales, dímeros y complejos moleculares. Además, fue posible realizar la asignación correspondiente según las bandas observadas y se propusieron mecanismos de reacción en función a los productos obtenidos durante las experiencias realizadas, tanto en matrices de gases inertes como en fase gaseosa, para ambas sustancias (TCE y CDA) y para las reacciones de estos compuestos con oxígeno molecular y dióxido de azufre. Asimismo, los cálculos computacionales fueron de gran ayuda a la hora de interpretar los datos experimentales.

Referencias Bibliográficas

¹ Tamone, L. M.; Picone, A. L. y Romano, R. M. *J Photochem Photobiol.* **2021**, *6*, 100019.