

ESTUDIO DE LA FOTO-OXIDACIÓN IR DEL CLOROFORMO

M. Freytes¹, J. Codnia¹, M. L. Azcárate^{1,2*}

¹CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)
JUAN BAUTISTA DE LA SALLE 4397 - (B1603ALO) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA

²CARRERA DEL INVESTIGADOR CONICET

e-mail :mfreytes@citefa.gov.ar, jcodnia@citefa.gov.ar, lazzarate@citefa.gov.ar

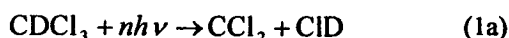
Se estudió la disociación multifotónica IR (DMFIR) del CDCl_3 en mezclas con CHCl_3 , en presencia de gases aceptores a fin de analizar la selectividad isotópica. Las mezclas se irradiaron con un láser de CO_2 pulsado sintonizado en la línea 10P(48). El análisis de los productos se llevó a cabo con un espectrómetro FTIR. Se encontró un aumento de la probabilidad de disociación por pulso con el agregado de O_2 como gas aceptor. Se propuso un esquema cinético para explicar los posibles mecanismos que siguen a la disociación del CDCl_3 . Se sustituyó O_2 por NO_2 con el fin de reducir el mecanismo y tener una mejor comprensión de los primeros pasos de reacción. A fin de analizar una posible recombinación de los radicales producidos en la DMFIR se utilizó HCl como gas aceptor.

The IR multiphoton decomposition (IRMPD) of CDCl_3 was studied in mixtures with CHCl_3 and in the presence of different acceptor gases. The gas mixtures were irradiated with the 10P(48) line of a pulsed CO_2 laser. The reaction products were analyzed with a FTIR spectrometer. An enhancement of the dissociation probability in presence of O_2 as acceptor gas was found. A kinetic scheme was proposed to explain the mechanism following the CDCl_3 decomposition. In order to simplify the mechanism, NO_2 was used instead of O_2 . Finally, HCl was used as acceptor gas in order to analyze a possible recombination reaction of the radicals produced in the CDCl_3 IRMPD.

I-INTRODUCCIÓN

La aplicación de la técnica de disociación multifotónica IR, DMFIR, a procesos de separación isotópica ha sido sujeto de numerosos estudios. En particular, la DMFIR del CDCl_3 ha sido reportada en diferentes trabajos¹⁻⁵ debido a su posible aplicación en la remoción de tritio del agua pesada. Estos estudios dan cuenta de distintos canales de disociación y de sus respectivas eficiencias pero no proveen un mecanismo cinético claro y unívoco que explique los distintos resultados observados. En este sentido el presente trabajo apunta a analizar estos mecanismos de reacción mediante el agregado de diferentes gases aceptores.

Como resultado de la DMFIR el CDCl_3 se disocia según⁶



con eficiencias del 99 % y del 1 % el canal 1a y 1b, respectivamente.

Se realizaron distintas experiencias de DMFIR de CDCl_3 en mezclas con O_2 y NO_2 para capturar el radical CCl_2 . A fin de analizar la selectividad isotópica del proceso se realizaron experiencias en mezclas con CHCl_3 y O_2 . Finalmente, con el objetivo de estudiar una posible reacción de recombinación de los radicales producidos en la reacción (1a), se estudió la DMFIR de CDCl_3 en mezclas con HCl .

II-PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias de DMFIR del CDCl_3 , se realizaron utilizando una celda de vidrio pyrex, 10 cm de largo y 2,6 cm de diámetro, con ventanas de KCl selladas con araldite a los extremos. El dispositivo experimental se esquematiza en la Fig. 1.

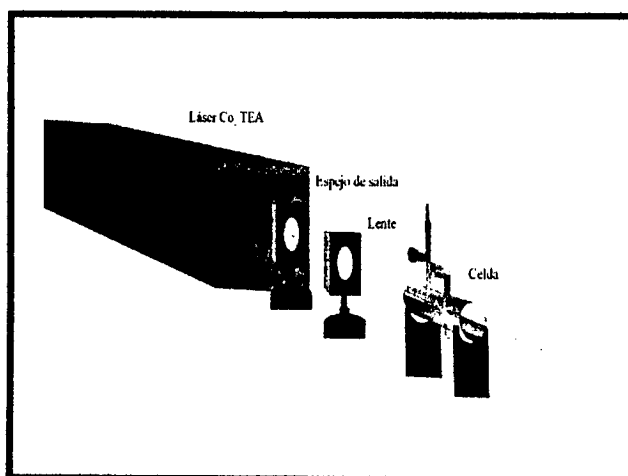


Fig. 1. Esquema del dispositivo experimental

Como fuente de excitación se utilizó un láser de CO_2 TEA pulsado, sintonizable (1J a 2Hz, 180 ns de duración del pulso). Se sintonizó en la línea 10P(48) y se enfocó en la celda con una lente de Ge de 12,7 cm de distancia focal obteniéndose en el foco un diámetro del haz de 1 mm. La operación de carga se realizó en una línea de vacío libre de grasa.

Las concentraciones de los reactivos y de los productos se determinaron mediante espectrometría IR con un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer, System 2000. En todas las experiencias la presión parcial de CDCl_3 fue de 0,5 Torr. Las presiones de los distintos gases aceptores se variaron entre 0,25 y 20 Torr. Los compuestos utilizados fueron: CDCl_3 , Merck UVASOL 99,8%; CHCl_3 , Merck UVASOL 99%; O_2 , Alphagaz, 99,9995 %; NO_2 , Liquid Carbonic, 99,5%; HCl , Union Carbide, 99,9%.

III-RESULTADOS

Se realizaron experiencias de DMFIR de CDCl_3 en presencia de NO_2 , O_2 y HCl . En la Fig. 2 se muestran los espectros FTIR de dos muestras de 0,5 Torr de CDCl_3 con el agregado de 3 Torr de NO_2 en una de ellas, y de O_2 la otra, obtenidos luego de la irradiación con 400 pulsos de 450 mJ de energía por pulso. Los porcentajes de disociación obtenidos en estas experiencias fueron del 15 % y del 19 % para la muestra con NO_2 y O_2 , respectivamente. En estos espectros pueden observarse las dos bandas de absorción del CDCl_3 centradas en 745 cm^{-1} y 914 cm^{-1} , y la del producto mayoritario obtenido en ambas experiencias, CCl_2O , centrada en 850 cm^{-1} . La banda de absorción del NO_2 centrada en 2910 cm^{-1} se observa solamente en el espectro correspondiente a esa experiencia.

En la Fig. 3 se muestra el gráfico comparativo de la fracción disociada por pulso, γ , en función de la presión de compuesto oxigenado agregado. Se obtuvo una fracción disociada por pulso mayor con agregado de O_2 que con agregado de NO_2 .

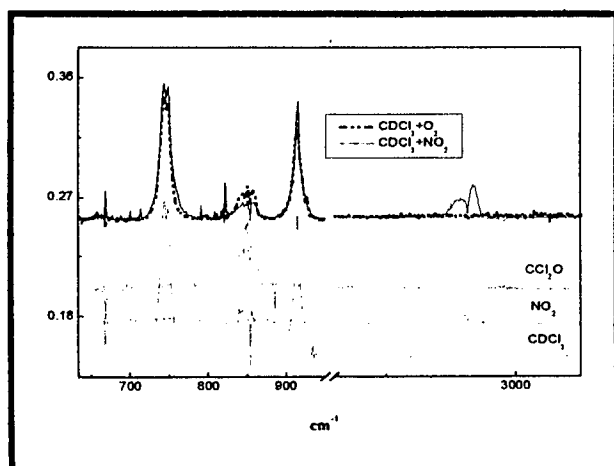


Fig. 2. Espectro FTIR de dos muestras de 0,5 Torr de CDCl_3 con agregado de 3 Torr de gas aceptador (NO_2 , O_2) irradiadas con 400 pulsos de 450 mJ. Se muestran también los espectros de los gases que sirvieron de patrón para el análisis cuantitativo.

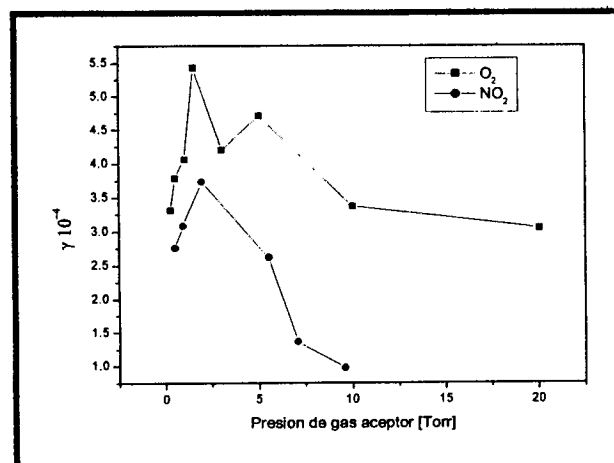


Fig. 3. Fracción disociada por pulso, γ , en función de la presión de gas aceptador.

También se irradiaron mezclas de CDCl_3 y CHCl_3 en presencia de O_2 . En este caso se obtuvo una fracción disociada de CDCl_3 menor que la obtenida con la mezcla de CDCl_3 y O_2 y aproximadamente igual a la obtenida con la mezcla de CDCl_3 y NO_2 , como se observa en la Fig. 4.

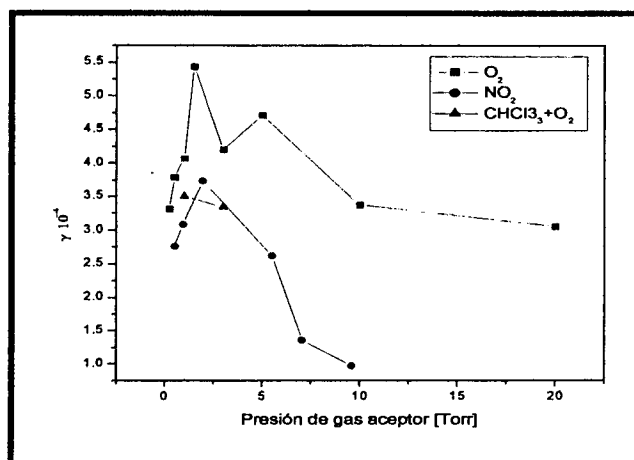


Fig. 4. Fracción disociada por pulso, γ , en función de la presión de gas agregado (O_2 , NO_2); comparación entre muestras de CDCl_3 y mezclas de CDCl_3 y CHCl_3 .

Por último se irradiaron muestras de CDCl_3 en presencia HCl . En la Fig. 5 se muestra un espectro FTIR de una muestra de 0,5 Torr de CDCl_3 y 3 Torr de HCl irradiada con 400 pulsos de 450 mJ de energía. Se observan las bandas de absorción del CDCl_3 y del HCl así como también la del único producto observado, CHCl_3 .

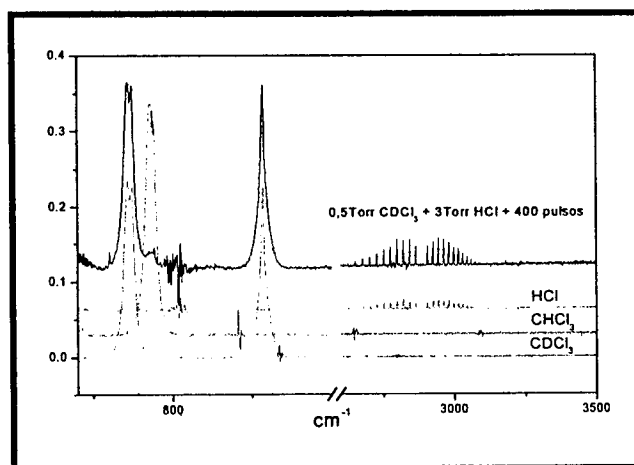
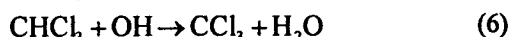
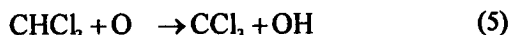
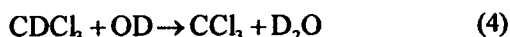
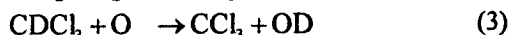
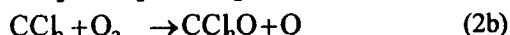
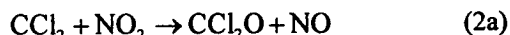


Fig. 5. Espectro de una mezcla de 0,5 Torr de CDCl_3 y 3 Torr de HCl . Se muestran También los espectros de los gases que sirvieron de patrón para el análisis cuantitativo.

IV-DISCUSIÓN

Los resultados de la fracción disociada por pulso, γ , en función de la presión de gas agregado (Fig. 4) pueden describirse mediante el siguiente esquema de reacciones que siguen a la DMFIR del CDCl_3 , ec. (1):



En presencia de NO_2 , el gráfico de γ vs. presión de gas aceptor representa la disociación producida solamente por el láser. Esta es seguida por la reacción (2a) que genera productos estables que no reaccionan con el CDCl_3 .

En la DMFIR de CDCl_3 en presencia de O_2 la reacción (2b) produce oxígeno triplete, O , el cual reacciona con CDCl_3 a través de las reacciones (3) y (4), produciendo un mayor consumo del mismo respecto del obtenido en las experiencias con agregado de NO_2 .

En las experiencias en mezclas con CHCl_3 y O_2 se obtiene una fracción disociada de CDCl_3 menor que con O_2 sólo como consecuencia de la competencia por el O entre las dos especies isotópicas (ecs. (3) – (6)).

A diferencia del mecanismo con O_2 , la disociación en presencia de NO_2 es isotópicamente selectiva.

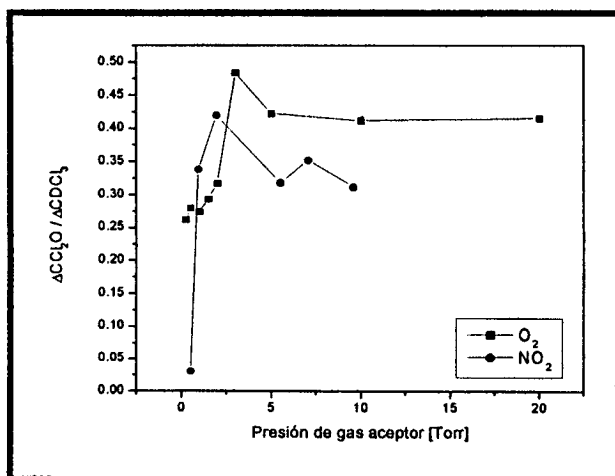


Fig. 5. Cociente entre las cantidades de CCl_2O formado y de CDCl_3 disociado por pulso en función de la presión de gas aceptor.

Por otro lado, se analizó la formación de CCl_2O vs. presión de gas aceptor. En la Fig. 5 se muestra el

cociente entre CCl_2O formado y CDCl_3 disociado por pulso en función de la presión de compuesto oxigenado agregado (O_2 , NO_2). En la misma se observa que dicho cociente alcanza valores similares tanto en las experiencias con agregado de O_2 como de NO_2 . Este resultado indica que la eficiencia cuántica de formación de CCl_2O en ambos procesos es 1.

Finalmente, en las experiencias en las que se utilizó HCl como gas aceptor, la reacción (7) explica la producción de CHCl_3 :



V-CONCLUSIONES

Se estudió la DMFIR de CDCl_3 en una celda estanca con un láser de CO_2 TEA en presencia de distintos gases aceptores.

La DMFIR de CDCl_3 en presencia de HCl , produjo CHCl_3 evidenciando la existencia de la reacción de recombinación de los radicales producidos en la reacción 1a.

En las experiencias en las que se utilizaron NO_2 , HCl , y mezclas de CHCl_3 con O_2 , como gases aceptores se obtuvieron valores similares de la fracción de CDCl_3 disociada. En la DMFIR de CDCl_3 en presencia de O_2 la fracción disociada resultó aproximadamente 1,5 veces mayor. En relación a los mecanismos propuestos este efecto se debe a las reacciones (3) y (4).

A partir de la saturación de la relación entre las cantidades de CCl_2O formado y de CDCl_3 disociado por pulso en las experiencias con O_2 y NO_2 se concluye que el CCl_2O es el producto mayoritario.

REFERENCIAS

1. F. Magnotta, I. P. Herman, F. T. Aldridge. Chem. Phys. Lett. 92, 600 (1982).
2. F. Magnotta, I. P. Herman. J. Chem. Phys. 81, 2363 (1984).
3. I. P. Herman, F. Magnotta, F. T. Aldridge. Isr. J. Chem. 24, 192 (1984).
4. A. Yokoyama, K. Suzuki, G. Fujisawa, N. Ishikawa, M. Iwasaki. Appl. Phys. B 38, 99 (1985).
5. A. K. Nayak, S. K. Sarkar, D. J. Biswas, K. V. S. RamaRao, J. P. Mittal. Appl. Phys. B 53, 246 (1991).
6. I. P. Herman, F. Magnotta, R. J. Buss, Y. T. Lee. J. Chem. Phys. 79, 1789 (1983)