

SECCIÓN: Química Teórica y Computacional
ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE UN PODEROSO CONTAMINANTE
MEDIOAMBIENTAL: EL COMPUESTO HEXACLOROBENCENO

María V. Castillo, Elida Romano, María E. Manzur, Verónica Runco y Silvia A. Brandán

Cátedra de Química General. Instituto de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. 4000. San Miguel de Tucumán. Tucumán. R. Argentina. E-mail: vitimol@hotmail.com

Introducción

Como parte de una serie de estudios estructurales y vibracionales de compuestos que contienen diferentes anillos heterocíclicos en sus estructuras [1-6], en este trabajo se presenta el estudio estructural y vibracional del hexaclorobenceno (HCB). Este compuesto es un poderoso agente contaminante medioambiental, un hidrocarburo químico industrial totalmente clorado que es prácticamente insoluble en agua, pero es muy soluble en grasas, aceites y solventes orgánicos. Este compuesto tiende a permanecer durante mucho tiempo en el ambiente y se bioacumula en él, en los animales, y en los humanos [7-9]. Hasta la fecha, sólo las características principales del espectro Raman en fase sólida fue recientemente publicada por Zhang y col. [10].

Objetivo. En este trabajo se presenta compuesto la completa asignación de todas las bandas observadas en los espectros de infrarrojo y Raman y se reportan los parámetros geométricos, cargas atómicas, órdenes de enlace, principales energías de estabilización, parámetros topológicos, constantes de fuerza y los valores HOMO-LUMO. Los resultados fueron analizados y comparados con los obtenidos para un compuesto clorado con propiedades antagónicas, el ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi).

Resultados

Optimización de las estructuras

La geometría inicial de HCB fue modelada con el programa *GaussView* [11] y luego optimizadas usando los niveles de teoría B3LYP/6-31G* y 6-311++G** mediante el Programa Gaussian 03 [12]. La estructura de HCB y la numeración de los átomos se observan en la Figura 1.

Los cálculos a nivel B3LYP/6-31G* muestran una estructura planar con simetría D_{6h} mientras que con el otro conjunto de funciones base 6-311++G** la estructura optimizada es ligeramente no planar, como fue observado por Moran y col. [13] para benceno y arenos usando conjunto de funciones base de mayor tamaño. Así, el valor del momento dipolar es nulo en el primer caso y aumenta ligeramente con el método B3LYP/6-311++G**.

Los parámetros geométricos, cargas atómicas, órdenes de enlace, principales energías de estabilización, parámetros topológicos, constantes de fuerza y los valores HOMO-LUMO, obtenidos para HCB con los dos métodos, fueron comparados con los obtenidos para el ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi), un compuesto que tiene

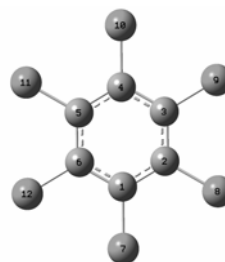


Fig.1. Estructura molecular de HCB y numeración de los átomos.

dos átomos de cloro en el anillo y presenta propiedades antagónicas. Los valores de las cargas atómicas en este último compuesto clorado son ligeramente menores que para HCB mientras que los órdenes de enlaces para los átomos de C y Cl en HCB tienen valores mayores que para los dos conformeros del ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi). Las diferencias observadas son atribuidas a los distintos grupos sustituyentes sobre el anillo aromático.

La estabilidad de HCB se estudió mediante estudios de orbitales naturales de enlace (NBO) [14]. Los resultados muestran que las contribuciones de las transferencias de cargas $\sigma_{C-C} \rightarrow \sigma_{C-C}$ y $LP(3)Cl \rightarrow \sigma_{C-C}$ a las energías de estabilización tienen los mismos valores usando el nivel 6-31G* debido a la planaridad de HCB mientras que los valores cambian con el otro conjunto de funciones base. El análisis de las propiedades topológicas calculadas para los puntos críticos de los anillos de los dos compuestos comparados muestran que los valores son aproximadamente iguales y que los resultados son ligeramente dependientes del conjunto de funciones base.

Análisis vibracional

La estructura de HCB tiene simetría D_{6h} y 30 modos normales de vibración clasificados como: $2 A_{1g} + A_{2g} + 2 B_{2g} + 2 E_{1g} + 2 E_{2g} + 4 E_{2g} + A_{2u} + 2 B_{1u} + 2 B_{2u} + 3 E_{1u} + 2 E_{2u}$ donde los modos vibracionales A_{2u} y E_{1u} y, A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} son activos tanto en el espectro de infrarrojo como en Raman, respectivamente. Las restantes vibraciones son inactivas en ambos espectros. Así, cuando en los cálculos teóricos se usa la aproximación armónica se esperan sólo dos bandas en el espectro de infrarrojo y cinco en el espectro Raman. En Figura 2 se presenta el espectro Raman de HCB comparado con el correspondiente teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G*.

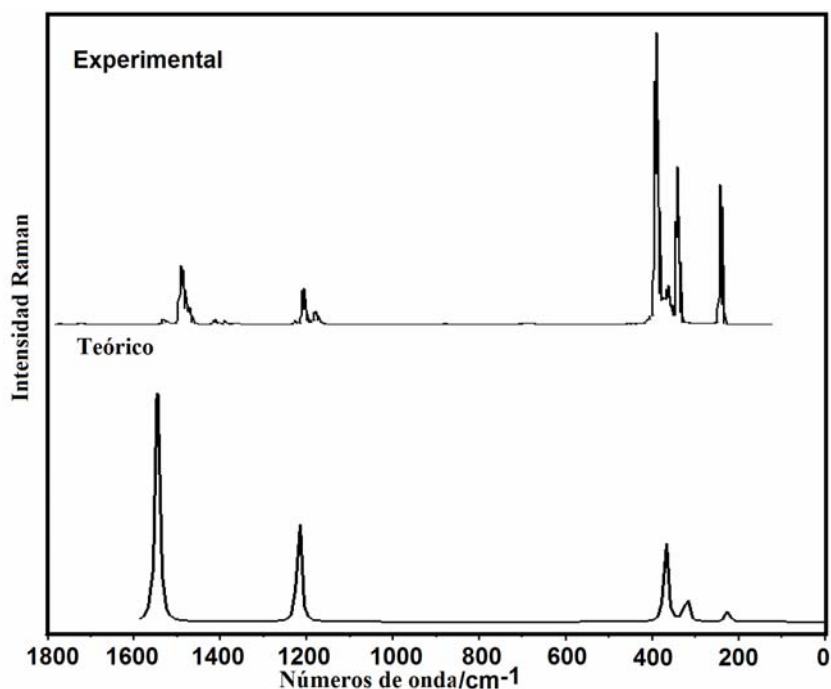


Figura 2. Espectro Raman experimental de hexaclorobenceno: Superior, espectro del sólido en un capilar de vidrio; inferior, espectro calculado usando el nivel B3LYP/6-31G*.

La comparación entre ambos espectros Raman muestra una muy buena correlación. Notar que el número de bandas observadas en el espectro experimental son mayores que las esperadas debido a que los cálculos teóricos fueron llevados a cabo en fase gas, usando la aproximación armónica, mientras que la conformación

experimental para HCB corresponde al estado sólido donde las fuerzas de empaquetamiento en el cristal son importantes. Las asignaciones de las bandas experimentales a los esperados modos normales de vibración fueron realizados sobre las distribuciones de energía potencial en términos de coordenadas de simetría y teniendo en cuenta la asignación previa [10].

Constantes de fuerza

Las constantes de fuerza para HCB fueron calculadas a partir de los correspondientes campos de fuerza escalados usando el programa MOLVIB [15] y la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado (SQM) [16]. Los valores calculados fueron comparados con los obtenidos para los dos confórmeros del ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi). La mayor ocupación de electrones en los enlaces C-C en ambos confórmeros de aquel compuesto, que en los correspondientes a HCB, justifican las diferencias en los valores de constantes de fuerza $f(\nu_{C-C})$. Por otra parte, las menores distancias C-Cl en HCB justifican los mayores valores de $f(C-Cl)$ en relación al otro compuesto clorado.

HOMO-LUMO

Los orbitales fronteras fueron calculados para HCB y comparados con los valores obtenidos para el ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi). Los resultados claramente muestran que ambos orbitales están localizados sobre los anillos, indicando que son del tipo π -antienlazantes y que los valores de energías de separación entre aquellos orbitales son mayores en HCB que en el compuesto diclorado. Este mayor valor muestra una muy buena estabilidad y una alta dureza química. Estas razones junto a la baja capacidad de disolverse en agua hacen que el hexaclorobenceno permanezca retenido en el medioambiente por largo tiempo.

Conclusiones

La asignación previamente hecha fue corregida y completada en concordancia con los presentes resultados teóricos. La presencia de seis átomos de cloro en el anillo de benceno le otorga al hexaclorobenceno una buena estabilidad y una alta dureza química en relación el ácido acético 5,7-dicloro-(quinolin-8-yloxi).

Agradecimientos. CIUNT, CONICET y ANPCYT PICT 0394.

Referencias

- [1] C. D. Contreras y col. Spectrochim. Acta Part A 79 (2011) 1710– 1714.
- [2] E. Romano y col. Spectrochim. Acta Part A 84 (2011) 111–116.
- [3] C. D. Contreras y col. J. Raman Spect. 42(1) (2011) 108-116.
- [4] C. D. Contreras y col. Vibrat. Spect. 57 (2011) 108–115
- [5] P. Leyton y col. Spectrochim. Acta Part A 88 (2012) 162– 170.
- [6] E. Romano y col. J. Mol. Simulation (2012) 1-6.
- [7] C. Den Besten y col. Chem Biol Interact 90 (1994)121-137.
- [8] Z. Mehmood y col. Chemosphere 33(4) (1996) 759-769.
- [9] P. Schielen y col. Toxicol Appl Pharmacol 131 (1995) 37-43.
- [10] X. Zhang y col. Sensors (Basel). 2011; 11(12): 11510-11515.
- [11] A.B. Nielsen y col. User's Reference, GAUSSIAN, Inc.: Pittsburgh, PA, USA 1997-1998.
- [12] J. A. Pople y col. Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [13] D. Moran y col. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9342-9343.
- [14] A. E. Reed y col. Chem. Rev. 88 (6) (1988) 899-926.
- [15] T. Sundius, J. Mol. Struct. 218 (1990) 321-326.
- [16] P. Pulay y col. J. Am. Chem. Soc. 101(10) (1979) 2550.