



INGENIERIA UC

Organo de Divulgación Científica y Tecnológica
de la Facultad de Ingeniería
de la Universidad de Carabobo



FACULTAD
DE
INGENIERIA
U.C.

LOS RENDIMIENTOS CUANTICOS DE VARIAS REACCIONES FOTOQUIMICAS EN SISTEMAS ARENO-AMINAS

Dr. Stefan Kretonosich, Laboratorio Tecnológico del Ambiente.

Facultad de Ingeniería. U.C.

Lic. José Jiménez¹, Centro de Investigaciones Químicas.

Facultad de Ingeniería. U.C.

Resumen

Las investigaciones sobre la conducta fotoquímica de sistemas arenó-aminas han sido enfocadas preferentemente desde el punto de vista de síntesis y mecanismos de las reacciones en cuestión, aunque en ocasiones se han reportado los rendimientos cuánticos. Así, en el presente trabajo se establecieron dos objetivos principales, la construcción de un equipo para determinaciones cuánticas y una vez construido aplicarlo a ciertas reacciones fotoquímicas en los sistemas areno-aminas.

El equipo construido consiste de banco óptico que dispone de un soporte giratorio con capacidad de ocho muestras en cubetas de cuarzo de 10 mm que se iluminan con dos lámparas germicidas de 15 vatios cada una, instaladas sobre dos placas reflectoras. Esto implica que el equipo está diseñado para estudio a 254 nm.

La calibración del instrumento se realizó por medio de la técnica de actinometría con ferrioxalato de potasio, obteniéndose un valor de IO igual a 1.047×10^{16} cuantos/segundo e inmediatamente se procedió al estudio de la reacción fotoquímica intermolecular de sistemas areno-aminas en diferentes condiciones. Para la detención y cuantificación de los productos se empleó la técnica de cromatografía de gases. En el caso particular del sistema denceno-trietilamina los resultados obtenidos para el rendimiento cuántico oscilan entre 0,03 y 0,38 dependiendo del solvente utilizado. Los estudios abarcan también aminas alifáticas primarias y secundarias con rendimientos cuánticos del orden de ~ 0.5 .

1. INTRODUCCION

Son varios los trabajos en el área de la fotoquímica que se han realizado en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo; llegando a crearse una "línea de avance científico", por así definirla, en esta interesante y apasionante rama de la química. Tales trabajos han sido enfocados principalmente en el estudio del comportamiento fotoquímico de los sistemas areno-aminas, los cuales en la actualidad son tenidos muy en cuenta en el ámbito universal de la fotoquímica por su futura aplicabilidad tanto en la rama de la ciencia de la salud como de la química en general.

¹ Autor . quien debe enviarse cualquier comunicación

Un análisis de los trabajos bajo consideración lleva a establecer que estos han sido desarrollados siguiendo una metodología cualitativa, debido a que el objetivo para entonces fijado, consistía básicamente en observar y conocer el comportamiento fotofísico y fotoquímico de ciertos sistemas areno - animas tanto inter como intramoleculares; evaluando a demás desde el punto de vista de síntesis, las características cualitativas de los productos de dichas interacciones, en caso de producirse reacciones fotoquímicas.

Todo esto sin embargo, no es tan simplista. La información obtenida permite reafirmar de manera particular para los sistemas estudiados, y de manera general para los sistemas areno-aminas, las teorías y mecanismos propuestos por otros investigadores en anteriores ocasiones, aportando al mismo tiempo nuevos conocimientos para la teoría fotoquímica de estos sistemas.

Es bien sabido que las investigaciones a nivel cualitativo son incompletas y se hace necesario el avance hacia objetivos cuantitativos. En fotoquímica, se maneja un parámetro de extrema importancia y utilidad, como es el rendimiento cuántico, que resulta ser la medida del fenómeno fotofísico o fotoquímico observando, por lo que pasa a ser un marcador del comportamiento seguido por el sistema durante el desarrollo de dicho fenómeno.

Así, en este trabajo se expone la necesidad de establecer las bases científicas que relacionan el parámetro rendimiento cuántico con los fenómenos fotoquímicos de ciertos sistemas areno-aminas.

Lo anterior, no es más que la base que permite definir los objetivos planteados para esta investigación:

“Instalar un equipo para realizar las mediciones de rendimientos cuánticos de las reacciones fotoquímicas, particularizando obviamente las que involucran sistemas areno-aminas.”

" Realizar estudios sobre algunos sistemas fotoquímicos intermoleculares,:

- ❖ Benceno-Trietilamina
- ❖ Benceno-Dietilamina
- ❖ Benceno-t-Butilamina

es decir, algunos sistemas benceno-aminas alifáticas intermoleculares."

2. ACTINOMETRIA

El rendimiento cuántico de un proceso fotoquímico determinado, es una relación entre la cantidad de reactante consumido o de producto formado durante la fotoreacción y la cantidad total de luz absorbida por el sistema, a la longitud de onda utilizada durante el transcurso de dicho proceso. En la práctica, se considera a la "Actinometría " como la herramienta que permite determinar la cantidad total de la luz absorbida durante un proceso fotoquímico; por lo que amerita su consideración como:

Técnica soporte en la instalación de un aparato o montaje de mediciones de rendimiento cuántico, de reacciones fotoquímicas; ya que " permite la calibración de la lámpara del equipo de irradiación, con la consecuente determinación de la intensidad de la luz que esta ofrece."

Los actinómetros pueden ser químicos o físicos y su selección depende de muchos factores, pero se puede señalar en el caso de los actinómetros físicos involucran métodos más elaborados que la actinometría química, lo que viene a explicar la preferencia por esta última.

En la literatura se encuentran muchos tipos de actinómetros tanto de tipo gaseoso como líquido; sin embargo, es obvio que la selección del actinómetro ideal se fundamenta en, además del estado físico del sistema a estudiar, en una serie de características que deben ser tomadas muy en cuenta, a saber:

- disponibilidad,
- aplicabilidad en un relativamente amplio rango de longitudes de onda con resultados totalmente reproducibles,
- el cambio químico en el cual se fundamenta debe ser claro y libre de reacciones colaterales y por supuesto, de fácil seguimiento.

para el presente proyecto que involucra el estudio fotoquímico cuantitativo de sistemas arenoaminas en fase líquida se seleccionó al actinómetro químico en base a ferrioxalato de potasio que tiene como principio:

i.- " La reducción específica del ion (Fe^{+3}) del complejo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ en solución diluida de ácido sulfúrico, a ion Fe^{+2} por medio de la irradiación del sistema en un rango de 2000 a 5770 Å, según la siguiente reacción;



ii.- "El ion ferroso producido es analizado por medio de una simple determinación espectrofotométrica, a 5100 Å, al acomplejarse con 1,10-fenantrolina (el Fe^{+3} excedente forma un complejo con la fenantrolina que es transparente a 5100 Å.)."

Lógicamente, la reacción involucrada en este actinómetro ha sido ampliamente estudiada y su rendimiento cuántico está exactamente determinado para varias longitudes de ondas, concluyéndose a demás que "La absorción de luz por los reactantes es buena en el rango comprendido entre 4800 y 2500 Å"

2.- El rendimiento cuántico aumenta ligera y regularmente a medida que se hace menor la longitud de onda; pero es muy pequeña la dependencia de éste con la concentración de los reactantes y productos, la intensidad de la luz incidente y la temperatura, en un rango considerable."

El actinómetro de ferrioxalato de potasio es muy útil y permite determinar la intensidad de la luz por medio de la siguiente ecuación

$$I(\text{einstein / min}) = \frac{A \times F}{\epsilon \times \phi(\mu) \times t}$$

donde:

A: es la absorción de la disolución de la actinométrica irradiada corregida por un blanco.

B: factor de dilución del volumen irradiado.

ϵ : coeficiente de extinción molar del complejo Fe^{+2} / fenantrolina a 510 nm.

$\phi(\mu)$: rendimiento cuántico de formación de Fe^{+2} a la longitud de onda de trabajo, cuyo valor es seleccionando de una tabla reportada con esa finalidad.

t: tiempo de irradiación en minutos.

El análisis de esta ecuación permite establecer que este actinómetro es muy práctico para determinar la cantidad de luz que pueda ofrecer la fuente de irradiación, es decir, la intensidad de la fuente.

Finalmente, a continuación se reseñan algunas de las ventajas y desventajas más sobresalientes que este sistema actinométrico presenta:

Ventajas:

- Alta eficiencia cuántica en un amplio rango de longitudes de onda y de intensidades.
- Alta sensibilidad.
- Alta estabilidad.
- Fácil y rápido de usar.
- Valores de ϕ conocidos.

- No dependencia crítica de la eficiencia cuántica con la composición ni la temperatura.
- Aplicable en la región azul.

Desventajas:

- No conveniente para períodos largos de exposición.
- Puede hacerse necesario el uso de filtros y/o correcciones.
- Puede resultar necesario una corrección cuando se estudian sistemas con índices de refracción diferentes al del agua.

3. LOS SISTEMAS ARENO – AMINAS

Tal como se expresó en la sección introductoria, el objetivo principal del proyecto abarca la instalación de un instrumento de determinación de rendimiento cuántico para reacciones fotoquímicas, así como su aplicación en algunos sistemas areno - aminas. Es muy significativo exponer acá los detalles concernientes a las reacciones que puede sufrir el anillo aromático y las aminas alifáticas para lograr entender finalmente la interacción fotoquímica entre estos compuestos orgánicos.

La literatura referente a las reacciones fotoquímicas que pueden sufrir las aminas alifáticas y el anillo aromático permite escribir los siguientes detalles:

A.- Reacciones que involucran al anillo aromático:

- .- Adición de carbonos
- .- Reacciones del estado base del benceno con especies fotoexcitadas.
- .- Reacciones donde el benceno:
 - es excitado y posteriormente sufre fotoisomerización ó fotoadición.
 - Sufre transferencia de carga, actuando ya sea como aceptor o como donador.

B.- Reacciones que involucran aminas alifáticas.

- .- En caso de aminas primarias, las reacciones se caracterizan por una homólisis del enlace N-H.
- .- En el caso de aminas secundarias, las reacciones se caracterizan por la homólisis de los enlaces N-H y N-C.
- .- En el caso de aminas terciarias, las reacciones involucran homólisis del enlace N-C.
- .- Obviamente, después de dichos rompimientos se presentan las subsiguientes reacciones de los radicales formados.

Las aminas pueden intervenir como agentes donadores en procesos con transferencias de carga fotoinducida.

- .- Las aminas terciarias sin H(a) que puedan ser sustraídos conllevan al quenching del sistema.
- .- Las aminas pueden reaccionar con compuestos aromáticos entre otros.

C.- Finalmente, interacciones fotoquímicas entre aminas alifáticas y compuestos aromáticos.

Todos estos detalles bibliográficos permiten extraer la importancia de la investigación fotoquímica de los sistemas areno-aminas, ya que dejan una clara idea de las características de interacción entre las aminas alifáticas y los compuestos aromáticos. Obviamente que esta comprensión de la interacción de manera general, debe ampliarse con el conocimiento de los valores del rendimiento cuántico que les corresponden.

4. ESTUDIOS EXPERIMENTALES

Los estudios experimentales del presente proyecto se enfocaron a tres sistemas areno-aminas intermoleculares:

- Benceno t-butilamina.
- Benceno dietilamina.
- benceno trietilamina.

Los estudios a efectuarse se resumen en el esquema mostrado a continuación, donde se expresan además, las etapas constituyentes del desarrollo experimental:

- i.- Estudios de irradiación cualitativa.
- ii.- Estudios de actinometría.
- iii.- Estudios de irradiación cuantitativa:
rendimientos cuánticos.

5. ESTUDIOS DE IRRADIACION CUALITATIVA.

Estos estudios se efectuaron con la finalidad de verificar las reacciones fotoquímicas en los tres sistemas y por supuesto, la puesta a punto de los cromatógrafo de gases para objetos tanto preparativo como analítico. En los tres casos, los productos de las reacciones se separaron por cromatógrafo preparativa, para la verificación estructural de dichos fotoproductos.

Así mismo, los productos recolectados que presentaron una alta pureza fueron empleados como patrones en los estudios de calibración para las determinaciones de los rendimientos cuánticos.

6. ESTUDIOS DE ACTINOMETRIA.

Los estudios de actinometría se basaron en el método de Hatchard y Parker para la actinometría con ferrioxalato de potasio, los detalles se resumen en el siguiente esquema:

El anterior diagrama resalta las diferentes etapas que comprenden esta parte del trabajo experimental:

- Calibración del actinómetro.
- Determinación de NFe(II).
- Determinación de la intensidad de la fuente de irradiación.

El desarrollo de estas etapas experimentales se fundamenta en la construcción del equipo de actinometría de la figura mostrada a continuación en la cual se observa claramente que las lámparas utilizadas para estos estudios son lámparas de vapor de mercurio a baja presión, que se caracterizan por emitir más del 95% de la radiación total como ondas de 2537 Å.

Obsérvese que el aparato de irradiación para el trabajo de actinometría y estudios del rendimiento cuántico consta de:

- Un soporte giratorio para 8 cubetas ó celdas de reacción .
- un sistema de dos lámparas acopladas a amplios reflectores.

Las cubetas utilizadas son de cuarzo con dos caras pulidas y calzan perfectamente en el soporte giratorio, el cual a su vez permite la entrada de la luz a través de ranuras verticales (2.5 x 0.6 cm) para cada cubeta, lo cual

asegura que solo parte de la cubeta es irradiada, disminuyendo así, el efecto de la refracción de la luz sobre el valor del rendimiento cuántico.

Cada cubeta tiene una capacidad de 4 ml como volumen de irradiación. Todo el sistema está soportado en un banco óptico lo cual permite fijar las distancias entre las lámparas y el soporte giratorio.

Todo el equipo está ubicado en un cuarto oscuro iluminado con una lámpara amarilla para facilitar el trabajo. En base a lo expresado hasta acá, referente al desarrollo experimental de actinometría, la determinación del valor exacto de la intensidad de luz en el seno de las celdas de irradiación, arrojaron el siguiente resultado:

$$I_0 = 1.7 \times 10^{14} \text{ cuantos/min}$$

Este parámetro obtenido permite evaluar el rendimiento cuántico de cualquier reacción fotoquímica que se fundamenta en la radiación ultravioleta de 2540 \AA , por medio del conocimiento de la cantidad exacta de producto formado después de un tiempo o período de irradiación con la fuente calibrada.

Hasta este punto, resulta evidente, que para cualquier sistema areno-amina a estudiar hay que establecer dos tipos de irradiaciones, esto es, la irradiación cualitativa y la cuantitativa. La primera de ella se refiere a la necesidad de llevar a cabo una fotoreacción en el sistema y separar con alta pureza los productos, lo que permitirá después la calibración del sistema de detección del cromatógrafo de gases.

La separación y purificación en nuestras circunstancias, se efectúan preferentemente por medio de la cromatografía de gases tipo preparativo.

La irradiación cuantitativa se fundamenta en el sistema de rendimiento cuántico en combinación con el cromatógrafo de gases tipo analítico previamente calibrado, para establecer la cantidad de producto formado en un cierto período de irradiación.

Al observar los valores de quantum yield obtenidos para los sistemas benceno-dietilamina y benceno-t-butilamina y compararlos con los valores obtenidos en otras investigaciones, lo cual es mostrado en la siguiente tabla:

| Sistema Estudiado | Condiciones | Obtenido en este trabajo | Reportado en otro trabajo |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------|---------------------------|
| Sistema Benceno Dietilamina. | Sin solvente | $\phi = 0,278$ | -- |
| | 50% C_6H_{12} | $\phi = 0,307$ | $\phi = 0,012$ |
| Sistema Benceno t- Butilamina. | sin solvente | $\phi = 0,206$ | -- |
| | | $\phi = 0,168$ | -- |
| | 50% C_6H_{12} | $\phi_a = 0,221$ | $\phi_a = 0,004$ |
| | | $\phi_b = 0,197$ | $\phi_b = 0,003$ |

Se aprecian ciertas discrepancias observadas se explican especialmente por la diferencia de tiempo de irradiación, sin menospreciar que fueron diferentes los equipos, metodología, etc. La significancia de la influencia del factor tiempo de irradiación radica en el hecho que para los valores reportados se involucran 112 horas mientras que en el presente trabajo el período se fijó en 1 hora.

Al irradiar en períodos largos es posible provocar la degradación de los productos, originando así, reacciones laterales, lo que no permite asegurar que el valor del rendimiento cuántico se corresponda con la fotoreacción bajo estudio.

Al considerar la eficiencia de las tres fotoreacciones estudiadas, se observó una marcada diferencia entre ellas; la eficiencia cuántica de los sistemas que involucran la amina primaria es mayor que la que observó para el caso de la amina secundaria; y a su vez, la eficiencia de la fotoreacción donde participó la amina terciaria resultó ser menor que las anteriores.

Al analizar los datos obtenidos durante el estudio del sistema benceno-trietilamina en varios solventes., se observa que el rendimiento cuántico (Φ_p) de la formación de producto de esta fotoreacción, se ve altamente afectado por el medio de la reacción. Es interesante indicar que los valores más altos de Φ_p se presentan cuando en el medio de reacción están presentes especies donadoras de protones como son los casos de etanol y metanol. Por otro lado, el menor valor se obtuvo para el acetonitrilo que es un solvente polar pero incapaz de donar protones. Estas observaciones experimentales reflejan el doble efecto del solvente sobre el rendimiento cuántico de la fotoreacción; esto es, polaridad y capacidad de protonación del solvente.

El efecto de la polaridad resalta cuando se compara los valores de Φ_p para los casos donde el metanol o el etanol se usaron como solvente, con los casos donde el solvente utilizado era una mezcla de metanol o etanol con un solvente de baja polaridad como ciclohexano ó éter etílico; esta comparación, lleva a argumentar que al bajar la polaridad del medio, pero manteniendo la posibilidad de intercambio protónico, se aumenta la eficiencia de la fotoreacción.

Los resultados obtenidos en el estudio fotoquímico de los sistemas areno-aminas intermoleculares pueden ser comprendidos recordando el mecanismo de reacción propuesto, que se caracteriza por una transferencia de protones como paso crucial en la formación de productos, que además involucra el efecto de caja producido por los solventes polares sobre el par iónico, que es formado en una etapa previa a la transferencia de protones; este efecto caja limita la difusión hacia la formación del exciplex.

7. CONCLUSIONES

Los estudios experimentales llevados a cabo en una serie de sistemas areno-aminas intermoleculares permiten establecer cuatro declaraciones significativas:

1) Para estos sistemas, la eficiencia de la fotoreacción está relacionada con el orden de sustitución del nitrógeno de la amina, cumpliendo con la siguiente serie:

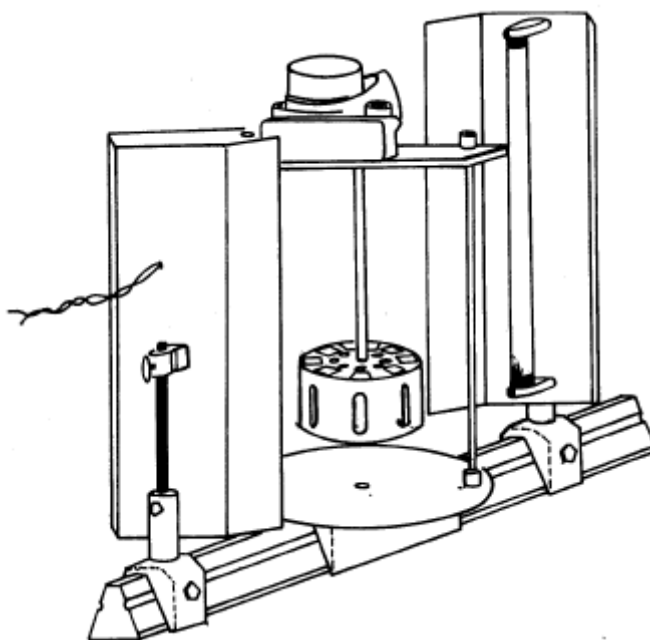


2) Para sistemas areno-aminas intermoleculares que involucran aminas primarias y secundarias, la presencia de un solvente poco polar aumenta el valor del rendimiento cuántico de producto Φ_p de la fotoreacción.

3) Para sistemas areno-aminas intermoleculares donde la amina es de tipo terciario la presencia de un agente donador de protones provoca un aumento del valor del rendimiento cuántico Φ_p , mientras que un aumento en la polaridad del medio provoca una disminución de este parámetro fotoquímico.

4) En general para estos sistemas bajo consideración el rendimiento cuántico variará con las características del medio según:

Agt.donador de H⁺/baja polaridad > agt.donador H⁺ > baja polaridad > alta polaridad



Equipo para determinación del quantum yield

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bryce-Smith, D.: A. Gilbert, *Tetrahedron* 32, 1309 (1976), 33, 2459 (1977).
- 2.- Bryce-Smith, D., *Pure and Applied Chemistry*, 34, 183, 1973.
- 3.- Bryce-Smith, D., Clarke, M.T., Gilbert A., Klun Klin G. y Manning C., *Chem. Commun.*, 916, 1971.
- 4.- Bryce-Smith, D., Bellas M., Clarke M., Gilbert A. et al, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2571, 1977.
- 5.- Calvert, J. : J.N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley Inc., 1966.
- 6.- Cox A. Y T.J. Kemp, *Introductory Photochemistry*, Mc Graw Hill, Londres, 1970.
- 7.- Evans, T.R. : *Energy Transfer and Organic Photochemistry.*, (P. A. Leermakers, A. Wessberg, A. Lamola y N. Turro, Eds.) Interscience, New York, 1969.
- 8.- Hatchard, C. G.: C.A. Parker, *Proceedings of the Royal Society, Londres*, A235, 1956.
- 9.- Krestonosich, Stefan, *Comportamiento fotoquímico de ciertos sistemas areno-aminas. Trabajo de ascenso. Universidad de Carabobo*, 1982.
- 10.- Krestonosich, Stefan, *Tesis, Ph.D., Reading*, 1977.
- 11.- Manning, C., *Tesis, Ph.D., Reading*, 1974.
- 12.- Mezerhane A., Claret. *Fotorreacciones de compuestos aromáticos simples con ciertas alilaminas.*, Tesis de Grado, Universidad de Carabobo, Escuela de Química, Julio 1984.
- 13.- Morales, Antonio J., *Fotólisis de ciertos sistemas areno-aminas. Tesis de Grado. Universidad de Carabobo, Escuela de Química*, Octubre 1986.
- 14.- Murov, S.L.: *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1973.
- 15.- Rabek, J.F., *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics.* J. Wiley & Sons Inc., New York, 1982.
- 16.- Usmanghani, Iqbal Ahmad y colaboradores, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 18, 229, 1975.
- 17.- Usmanghani, Iqbal Ahmad, *Kar. Univ. J. Se.* 5, 65, 1977.
- 18.- Wilson, S., *Tesis, Ph.D., Reading*, 1977.