

VCH-FC
DOC-Q
E 562
c1

FOTOCUIMICA DE CEPONAS ALIFATICAS QUE CONTIENEN

HIDROGENO " 8 "

TESIS

Presentada a la Universidad de Chile para optar
al grado de Doctor en Ciencias, mención Química.

FACULTAD DE CIENCIAS



01-020 0980

María Victoria Encina Rojas

Enero, 1975.



A mi Madre.

Al recuerdo de mi Padre.



Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a mi profesor guía, Dr. Eduardo Lisci, por su valiosa y constante ayuda en la realización de este trabajo.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Técnica del Estado, por haber facilitado los medios para la realización de este trabajo.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por haberme brindado la posibilidad de participar en el plan de Doctorado.

A los miembros del grupo de Cinética de la Universidad Técnica del Estado por su gran ayuda y estímulo.

RESUMEN



Se estudió la conducta fotoquímica de cetonas alifáticas que contienen hidrógeno en posición " γ " respecto al grupo carbonilo. En estas cetonas el principal modo de fotodescomposición es la reacción Norrish Tipo II, la cual ocurre a través de un birradical intermediario obtenido por la abstracción de hidrógeno " γ " por parte del grupo carbonilo excitado.

Este estudio se hizo examinando los siguientes aspectos:

- Cambios estructurales.
- Efectos de la temperatura.
- Efectos del solvente.
- Efectos de fase.

A partir de las medidas de rendimiento cuántico de tripletes, de productos de la reacción Norrish Tipo II y de la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno desde los estados singulete y triplete electrónicamente excitados se puede concluir:

- La velocidad de la reacción de abstracción intramolecular de hidrógeno proveniente del estado singulete es mayor que la velocidad de la reacción del estado triplete; esta diferencia

de reactividades es consecuencia de una menor energía de activación para la reacción del estado singulete.

- Los valores de los factores pre-exponenciales para esta reacción son del orden de $10^{11} - 10^{12} \text{ seg}^{-1}$, lo que concuerda con el esperado para una reacción que procede a través de un mecanismo que involucra la formación de un complejo activado formado por un anillo de 6 miembros.
- Se encuentra que la conducta del birradical es distinta, dependiendo del estado excitado del cual procede.
- Los "δ" metil sustituyentes tienen efecto tanto sobre el estado excitado como sobre el birradical. Estos aumentan la velocidad de abstracción de hidrógeno, lo que es consecuencia de la disminución de la energía de activación.
- Los "β" metil sustituyentes producen una leve disminución en la velocidad de abstracción de hidrógeno desde ambos estados excitados, pero no presentan efecto sobre la conducta del birradical intermediario.
- El benceno afecta el estado triplete electrónicamente excitado, siendo éste menor cuando disminuye el tiempo de vida del triplete de las cetonas en estudio.
- El estado triplete no es afectado por la fase. La conducta del birradical proveniente del estado triplete es la misma en ambas fases, sin embargo hay una notable diferencia cuando el birradical se origina del estado singulete.

INDICE DE TEMAS

	Páginas
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Indice de tablas	viii
Indice de figuras	x
I. INTRODUCCION	
A. Transiciones electrónicas en compuestos carboní- licos	1
B. Procesos primarios en la fotólisis de cetonas .	2
C. Procesos fotofísicos primarios en la fotólisis de cetonas	3
C-a Transiciones radiativas	3
C-b Transiciones no radiativas	10
D. Transferencia de energía	12
D-a Transferencia de energía vibracional-vibracional	12
D-b Transferencia de energía electrónica-electrónica	16
E. Reacciones fotoquímicas	20
F. Reacciones químicas unimoleculares	22
F-a Reacción de Norrish Tipo I	24
F-b Reacción de Norrish Tipo II	31

	Páginas
G. Efecto del solvente en la fotólisis de cetonas .	52
H. Reacciones bimoleculares	55
I. Objetivos del presente trabajo	58
II. TRABAJO EXPERIMENTAL	
A. Fotólisis en fase gaseosa	60
B. Fotólisis en fase líquida	65
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES	
A. Fotoquímica de la 2-pentanona en fase gaseosa.	70
B. Fotoquímica de cetonas en fase líquida	73
B-a Determinación del tiempo de vida del estado triplete en solución de n-hexano	73
B-b Determinación del tiempo de vida del estado triplete en solución de benceno	83
B-c Determinación del rendimiento cuántico total de la reacción Norrish Tipo II	83
B-d Determinación de la contribución de los esta- dos singlete y triplete a la reacción No- rrish Tipo II	85
B-e Determinación del rendimiento cuántico de tri- pletos	86
B-f Determinación del rendimiento cuántico de la reacción Norrish Tipo I, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	87

B-g	"Quenching" de los tripletes de la 2-pentanona y de la 4-metil-2-pentanona por benceno ..	90
B-h	"Quenching" de los tripletes de la 2-pentanona por tetracloruro de carbono	93

IV. DISCUSION

A.	Fotólisis de la 2-pentanona en fase gaseosa .	99
A-a	Descomposición del estado singulete electrónicamente y vibracionalmente excitado	99
A-b	Tiempo de vida del triplete de la 2-pentanona	101
B.	Fotólisis de la 2-pentanona en fase líquida..	102
C.	Comparación de la fotoquímica de la 2-pentanona en fase gaseosa y en solución	108
D.	Fotoquímica de la 4-metil-2-pentanona	110
E.	Efectos de sustituyentes metílicos en posición "γ"	126
E-a	Efecto sobre la velocidad de abstracción de hidrógeno	126
E-b	Efecto sobre el birradical intermediario....	134
F.	Comparación del comportamiento fotoquímico en n-hexano y en benceno de las cetonas estudiadas	141
G.	"Quenching" del estado triplete de cetonas por benceno	145
H.	"Quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por tetracloruro de carbono	146

BIBLIOGRAFIA	Páginas 150
--------------------	----------------

INDICE DE TABLAS

I.	Datos característicos para los procesos fotoquímicos en compuestos carbonílicos	13
II.	Correlación entre la constante de descomposición de la reacción Norrish Tipo I del estado triplete y la estructura molecular	25
III.	Efecto de la recombinación en la "caja de solvente" sobre el rendimiento cuántico de la reacción Norrish Tipo I	27
IV.	Datos de procesos primarios para cetonas cíclicas en fase líquida	30
V.	Datos característicos de los procesos primarios en cetonas alifáticas de cadena lineal que contienen hidrógeno " γ "	33
VI.	Rendimientos cuánticos de fotoreacciones de cetonas con H " γ ", ópticamente activas	40
VII.	Reactividad de los estados excitados en cetonas alifáticas con H " γ "	42
VIII.	Efectos de " γ " sustituyentes sobre la reactividad de fenil alquil cetonas	44
IX.	Rendimiento cuántico y constantes de velocidad para fotoprocesos del estado singulete en cetonas alifáticas con H " γ "	46

X.	Efecto de la longitud de la cadena sobre el rendimiento cuántico de fotoeliminación en alquil y alquil fenil cetonas	47
XI.	Parámetros de Arrhenius en la abstracción intramolecular de H " γ " en alquil fenil cetonas	52
XII.	Constantes de velocidad para el proceso de "quenching" de estados excitados por benceno y tetracloruro de carbono	54
XIII.	Efecto del agregado de 1,3-butadieno y de la presión total sobre el rendimiento cuántico de etileno, en la fotólisis de la 2-pentanona en fase gaseosa	71
XIV.	Datos experimentales	78
XV.	Efecto de la conversión, del tiempo de reacción y de la concentración de cetona en la fotólisis de la 2-pentanona	82
XVI.	Efecto del agregado de dietil amina sobre la producción de acetona e isobutano en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	89
XVII.	Constantes de velocidad para el "quenching" del estado triplete de cetonas por benceno y tetracloruro de carbono	93
XVIII.	Fotoquímica de acetona y 2-pentanona en presencia de tetracloruro de carbono	96

XIX.	Eficiencia con que el birradical da productos de reacción Norrish Tipo II desde ambos estados excitados, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	113
XX.	Valores de las constantes de velocidad difusional y de "quenching" y los valores de la fracción de radicales que recombinan en la "caja de solvente"	116
XXI.	Rendimiento cuántico de la reacción Tipo I, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona ..	117
XXII.	Datos experimentales para la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno	130
XXIII.	Efecto de la temperatura y la energía del enlace δ (C-H) en la conducta del birradical.	135
XXIV.	Efecto del solvente en la fotoquímica de las cetonas estudiadas	142
XXV.	"Quenching" del estado triplete de cetonas por benceno	146

INDICE DE FIGURAS:

1.	Procesos primarios en la fotólisis de compuestos carbonílicos	4
2.	Esquema del sistema utilizado	61

	Páginas
3. Esquema del sistema de cromatografía gaseosa...	63
4. Efecto del agregado de 1,3-butadieno sobre el rendimiento cuántico etileno en la fotólisis en fase gaseosa de la 2-pentanona	72
5. Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por 1,3-pentadieno	74
6. Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 4-metil-2-pentanona por 1,3-pentadieno	75
7. Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-heptanona	77
8. Efecto del tiempo de reacción sobre la formación de acetona, en la fotólisis de la 2-pentanona	81
9. Variación del rendimiento cuántico de isomerización cis \rightarrow trans del 1,3-pentadieno sensibilizada por 2-pentanona en función de la concentración de cis-1,3-pentadieno	84
10. Gráfico de Stern-Volmer del "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por benceno ...	91
11. Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 4-metil-2-pentanona por benceno	92

	Páginas
12. Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por tetracloruro de carbono.....	94
13. Efecto de la presión total sobre el rendimiento cuántico de etileno a "quenching" total de tripletes	100
14. Gráfico de Arrhenius para la razón entre las constantes de velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno y la velocidad de cruce entre sistemas, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	112
15. Gráfico de Arrhenius para la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	120
16. Gráfico de Arrhenius para la razón entre la constante de velocidad de la reacción Tipo I y la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona	125
17. Gráfico de Arrhenius para la razón entre las constantes de velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete y la velocidad de cruce entre sistemas en la fotólisis de la 2-heptanona	127

<p>18. Gráfico de Arrhenius para la razón entre las constantes de velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno y la velocidad de cruce entre sistemas, en la fotólisis de la 5-metil-2-hexanona</p>	<p>128</p>
---	------------

I. INTRODUCCION

I.A Transiciones electrónicas en compuestos carbonílicos:

La absorción de la radiación ultravioleta o visible en compuestos carbonílicos produce moléculas electrónicamente excitadas.

Este proceso consiste en la promoción de un electrón de un orbital no enlazante (n) o bien de un orbital enlazante (σ o π) a un orbital antienlazante (σ^* o π^*).

Cuando en la transición electrónica, el electrón promovido conserva su spin, el estado resultante se llama "singulete". En tanto que, si hay en la transición una inversión de spin se obtiene un estado electrónico excitado llamado "triplete".

En general, los estados tripletes son de menor energía que los estados singuletes de la misma configuración.

La estructura del grupo cromóforo responsable de la absorción en compuestos carbonílicos consiste en un orbital " σ " fuertemente localizado entre los átomos de carbono y oxígeno, en un sistema " π " deslocalizado sobre los átomos de carbono y oxígeno y en orbitales no enlazantes " n " en el átomo de oxígeno.

Las cetonas simples muestran varias regiones de absorción en el ultravioleta:¹

- La primera banda de absorción corresponde a la transición débil singulete-triplete ($n \rightarrow \pi^*$) y ocurre alrededor de 4000 \AA .
- Alrededor de 2800 \AA se encuentra una transición débil singulete-singulete ($n \rightarrow \pi^*$).
- Además de estas transiciones débiles, hay una banda de absorción, moderadamente intensa, alrededor de 1950 \AA , asignada a la transición ($n \rightarrow \sigma^*$) correspondiente al enlace (C-O).
- Finalmente hay una banda muy intensa a mayor energía, alrededor de 1500 \AA , que corresponde a la excitación ($\pi \rightarrow \pi^*$).

En las cetonas conjugadas las bandas de absorción de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ se desplazan hacia longitudes de onda más largas, siendo la magnitud del corrimiento $\pi \rightarrow \pi^*$ mayor que en la transición $n \rightarrow \pi^*$.

I.B Procesos primarios en la fotólisis de cetonas:

La irradiación de compuestos carbonílicos con luz de longitud de onda comprendida entre 2400 y 3600 \AA conduce a la población de niveles vibracionales superiores del primer estado singulete excitado ($n \pi^*$).

La desactivación de esta molécula excitada ocurre a través de una serie de procesos que pueden involucrar:

- a) Emisión de la luz.
- b) Transferencia de energía.
- c) Reacción química.

Cada uno de estos procesos pueda ocurrir ya sea desde el estado formado primariamente por la absorción de un fotón o bien desde cualquier otro estado electrónico de igual o diferente multiplicidad, obtenido a través de transiciones isocenergéticas. Estos últimos se denominan: "conversión interna" en el caso de transformaciones entre estados de igual multiplicidad y "cruce entre sistemas" en el caso de transformaciones entre estados de multiplicidad diferente.

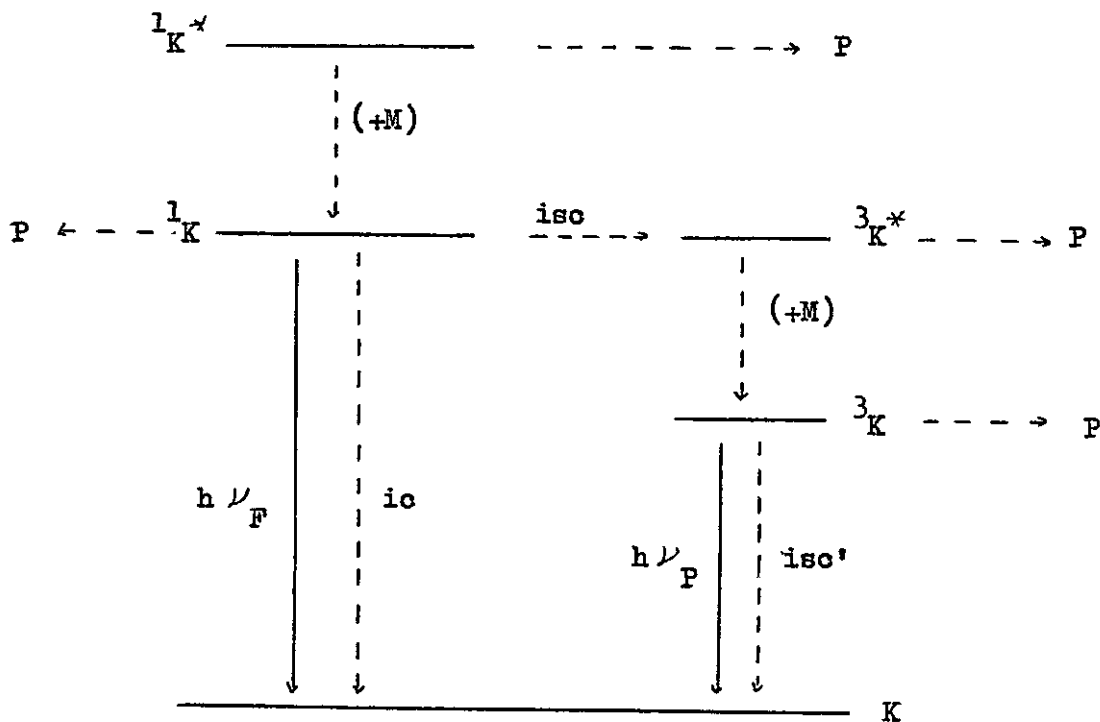
Existen básicamente dos mecanismos propuestos en la literatura que permiten representar los principales procesos fotofísicos y fotoquímicos de los estados excitados de compuestos carbonílicos. Estos son: el mecanismo clásico y el propuesto por O'Neal y Larson.² Estos mecanismos difieren en lo que respecta al estado que participa del proceso de "cruce entre sistemas" singulete-triplete. El mecanismo propuesto por O'Neal y Larson consiste en que el cruce al estado triplete ocurre a partir del estado singulete obtenido primariamente por absorción de un fotón, formándose por lo tanto un triplete que contiene una excitación vibracional que depende de la longitud de onda de irradiación. El mecanismo clásico, considera en cambio que el cruce al triplete ocurre a partir del estado singulete que posee equilibrio térmico vibracional, formándose por lo tanto un triplete que contiene una excitación vibracional que es independiente de la longitud de onda de irradiación.

En general, se usa el mecanismo clásico ya que permite explicar de manera más satisfactoria la mayoría de los fenómenos observados, en especial a aquellos originados en el estado singulete.

La serie de procesos que considera el mecanismo clásico pueden representarse por el esquema mostrado en la figura 1 .

FIGURA 1

Procesos primarios en la fotólisis de compuestos carbonílicos.



En el esquema precedentes:

- K : Estado fundamental de la cetona.
- $^1K^*$: Primer estado singulete excitado, con exceso de energía vibracional.
- 1K : Primer estado singulete excitado, vibracionalmente termalizado.
- $^3K^*$ y 3K : Se refieren en forma similar al estado triplete.
- M : Molécula de gas inerte que forma parte del medio ambiente y que actua como termalizante de la energía vibracional.
- $h\nu_F$ y $h\nu_P$: Se refieren a la fluorescencia y fosforescencia, respectivamente.
- ic : Proceso de conversión interna.
- isc y isc' : Procesos de cruce entre sistemas.
- P : Productos.

La eficiencia que presenta cada una de las transformaciones dadas en la figura 1 para desactivar la molécula excitada depende de los valores relativos de las constantes de velocidad de los procesos que se originan en un mismo estado y, a su vez, los valores de estas constantes dependen de las condiciones experimentales y de la estructura molecular.

Rendimiento cuántico de un proceso primario:

La eficiencia que presenta cada uno de los procesos primarios señalados en la figura 1 para desactivar la molécula excitada, está medida por el rendimiento cuántico, ϕ_i , definido como la fracción de la energía total absorbida, que se disipa a través del proceso i .

Debido a la existencia de procesos primarios que compiten desde un mismo estado, el rendimiento cuántico de un proceso dado no es una buena medida de la velocidad con que ocurre; no obstante, medidas de éste son útiles para establecer ciertos aspectos del comportamiento fotoquímico del compuesto en estudio.

Determinación de la reactividad de los estados excitados:

Los estados singlete y triplete de cetonas son desactivados a través de los procesos unimoleculares señalados en la figura 1.

Si una molécula Q es capaz de aceptar la energía de excitación electrónica de estos estados, se la denomina "quencher".

El rendimiento cuántico de un proceso de desactivación del singlete o del triplete, medido como función de la concentración de "quencher" Q , permite obtener información acerca de las velocidades relativas de "quenching" y desactivación unimolecular del estado excitado.

Una expresión útil para relacionar el proceso de desactivación con la concentración de "quencher" es la llamada ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{\phi^0}{\phi} = 1 + k_q [Q] \tau \quad (1)$$

donde,

ϕ^0 : rendimiento cuántico de un proceso dado en ausencia de Q .

ϕ : idem en presencia de Q .

k_q : constante de velocidad bimolecular para el proceso de "quenching" .

τ : tiempo de vida del estado excitado desde el cual se origina el proceso considerado.

$[Q]$: concentración de "quencher" .

A partir de la ecuación (1) se puede ver que la pendiente de un gráfico lineal de medidas experimentales de ϕ^0 / ϕ vs Q permite determinar el valor de $k_q \tau$ desde el cual se puede obtener el tiempo de vida del estado excitado si se conoce el valor de k_q .

Una desviación del comportamiento que predice la ecuación de Stern-Volmer indica por lo general la participación de más de un estado excitado en el proceso considerado.

Puesto que $\phi_i = k_i \tau_i$, es posible conocer la constante de velocidad del proceso a partir de medidas de tiempo de vida del estado que da el proceso en estudio y de su rendimiento cuántico.

En general, para una fotorreacción esta constante es una medida de la reactividad del estado excitado del cual proviene.

I.C Procesos fotofísicos primarios en la fotólisis de cetonas:

a) Transiciones Radiativas:

La disipación de energía por emisión de un cuanto de luz es un proceso de poca importancia en compuestos carbonílicos.

Las características principales de la fluorescencia de cetonas alifáticas son las siguientes:³⁻⁶

- Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son del orden de 10^{-3} .
- La distribución espectral de la fluorescencia es idéntica para una serie de cetonas simples, presentando una banda amplia y sin estructura vibracional, con un máximo a longitud de onda 4000 \AA . Esta similitud en la distribución espectral sugiere que la emisión se localiza en el grupo carbonilo.
- El desplazamiento entre el máximo de la banda de absorción y de emisión es bastante grande ($\sim 12,000 \text{ cm}^{-1}$), sugiriendo una diferencia significativa entre la geometría del estado fundamental y la del estado excitado.
- El rendimiento cuántico de fluorescencia aumenta ligeramente en solventes polares o en solventes capaces de formar enlaces de hidrógeno.

En la tabla I, se muestra la dependencia del rendimien-

to cuántico de fluorescencia y del tiempo de vida radiativo con la estructura molecular modificada por sustitución en los carbonos α y γ , observándose las siguientes características:

- En cetonas alifáticas sin H " δ ", el rendimiento cuántico de fluorescencia aumenta al sustituir en el carbono α un hidrógeno por un grupo alquilo, tanto en cetonas de cadena abierta como en cetonas cíclicas; sin embargo, el tiempo de vida radiativo permanece constante.^{3,4}
- En cetonas alifáticas de estructura general R-CO-R y CH₃-CO-R, donde R es un grupo alquilo de cadena lineal, el rendimiento cuántico de fluorescencia crece con el aumento de la longitud de la cadena, en tanto que la variación del tiempo de vida radiativo es despreciable.⁵
- En cetonas con H " γ " se presenta una notable reducción del rendimiento cuántico de fluorescencia al disminuir la energía del enlace γ (C-H).⁷

La transición radiativa del estado triplete, esto es la fosforescencia, es también un proceso poco significativo. Se ha observado sólo en cetonas alifáticas en medio rígido a 77 °K, la longitud de onda máxima de fosforescencia para estos compuestos permanece constante a $4500 \pm 30 \text{ \AA}$. La fosforescencia de estos compuestos presenta características similares a las de la fluorescencia en lo que respecta a la dependencia de los rendimientos cuánticos y los tiempos de vida radiativos con la estructura molecular.⁸

b) Transiciones no radiativas:

La teoría de las transiciones no radiativas entre estados electrónicos se ha elaborado en términos de los factores de Frank-Condon, dado que la probabilidad de este tipo de transiciones es proporcional a la integral de recubrimiento entre el estado inicial y el estado final.⁹

Puesto que, estas transiciones involucran un cambio de superficie, sus velocidades dependerán de:

- La conservación del spin entre los estados electrónicos implicados en la transición. Esto significa que las transiciones entre estados de igual multiplicidad serán más probables que las transiciones entre estados de diferente multiplicidad.
- El acoplamiento spin-órbita, en los casos en que hay inversión de spin.
- El número de puntos de cruce entre las superficies potenciales de los estados electrónicos involucrados, siendo más importante, cuanto mayor sea el número de puntos de cruce.
- Las energías del punto cero de los estados electrónicos considerados. Disminuyendo con el aumento de la diferencia de energía de dichos estados.
- El número cuántico vibracional del estado al que se llega. Siendo la velocidad menor a medida que aumenta este número.
- La conservación de simetría, siendo máxima cuando se conserva.

La similitud de la distribución espectral de los estados

implicados en estos procesos para los diferentes compuestos carbonílicos indica que no deben esperarse grandes variaciones en los valores de la velocidad con que ocurren.

En la tabla I se puede ver que la velocidad para el proceso de cruce entre sistemas $^1K \rightarrow ^3K$ es aproximadamente la misma en cetonas de diferente estructura, adoptando un valor de $1-4 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$.

La velocidad de la transición $^3K \rightarrow K$ es mucho menor, debido a la mayor diferencia de energía entre los estados que participan; en fase gaseosa la constante de velocidad de este proceso se ha determinado sólo en el caso de la acetona obteniéndose un valor de $2,9 \times 10^3 \text{ seg}^{-1}$; ² en medio rígido a 77°K se ha determinado la velocidad para una serie de cetonas alifáticas sin H "δ", obteniéndose valores similares al de la acetona en cuanto a orden de magnitud, mostrándose además una ligera disminución de la velocidad al aumentar la sustitución en el carbono α . ³

Para la transición no radiativa $^1K \rightarrow K$ en cetonas sin H "δ", no se han obtenido los valores de la velocidad de este proceso; no obstante, a partir de medidas de rendimientos cuántico de descomposición, de cruce entre sistemas y tiempo de vida del estado singulete excitado, se puede estimar el valor de la constante de velocidad para estas cetonas, siendo del orden de 10^8 seg^{-1} .

En cetonas cíclicas y en cetonas alifáticas que contienen enlaces $\gamma(\text{C}-\text{H})$, en las cuales las transiciones no radiativas pueden considerarse como provenientes de un intermediario no reactivo (con características de birradical), se presenta una gran

influencia estructural sobre la velocidad de estos procesos (ver tabla I); en estos casos, los procesos no radiativos $^1K \rightarrow K$ y $^3K \rightarrow K$ no son fotoefísicos y, por lo tanto, no están gobernados por los factores que determinan el tipo de transición involucrada.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de los procesos no radiativos que dependen de los factores de Frank-Condon no se ha investigado extensamente, sin embargo, la teoría de Siebrand¹⁰ sugiere un efecto muy leve de esta variable sobre la velocidad de la transición en moléculas con diferencias de energías pequeñas entre los estados involucrados; asimismo, la mayoría de los trabajos experimentales que analizan el efecto de la temperatura sobre el comportamiento fotoquímico de compuestos carbonílicos considera a las transiciones no radiativas como independientes de la temperatura, o bien, ligeramente dependientes de ella.¹¹⁻¹³

I.D Transferencia de energía:

a) Transferencia de energía vibracional-vibracional:

La disipación de energía vibracional de un estado electrónico implica un proceso colisional con el medio ambiente que sólo puede ser despreciable en fase gaseosa, a muy bajas presiones; no obstante, debido a los bajos coeficientes de absorción que presentan los compuestos carbonílicos para la transición $n \rightarrow \pi^*$ (~ 10), frecuentemente se necesita trabajar a concentraciones de gas mayores que 10^{-3} M, condiciones bajo las cuales la desactivación por colisión es un proceso importante.

TABLA I

Datos característicos de los procesos fotoquímicos en compuestos carbonílicos.

Cetona	$\frac{\phi_F}{\phi}$ (a)	$\frac{\tau_F}{\tau}$ (b)	$\frac{\tau_{1\lambda}}{\tau}$ (c)	$\frac{k_{150}}{k}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{\phi_{150}}{\phi}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{k_{150}}{k}$ $\times 10^{-6}$	$\frac{k_{150}^2}{k}$ $\times 10^{-3}$	Ref.
Acetona	1.0	2.5	2.5	4.5 ^f	1.0 ^h		2.9 ^k	3,b,k
2-butanona	1.27	2.3	2.9		1.0 ^l			3,l
3-pentanona (P)	1.68	1.9	3.2		1.0 ^j			3,j
2,4-dimetil-P	2.5	1.7	4.2				0.16 ^m	3,k
2,2,4,4-tetrametil-P	4.41	2.0	8.8	1.5 ^f	0.4 ^f			3,f
ciclohexanona (OH)	1.7	2.7	2.5 ^d	1-4				4,d
2-metil-OH	2.2	2.4	3.0 ^e	1-4				4,e
2,6-dimetil-OH	2.7	2.2		1-4				4
ciclopentanona (OP)	1.6	2.3		1-4				4
2-metil-CP	2.6	2.7	2.7 ^g	1-4				4,g
2,5-dimetil-CP	5.4	2.2		1-4				4



Continuación tabla I:

Cetona	$\phi_{\overline{p}}$ (a) $\times 10^3$	\overline{z}_p (b) $\times 10^6$	\overline{z}_{1x} (c) $\times 10^9$	$\frac{k_{isc}}{\times 10^{-8}}$	ϕ_{isc}	$\frac{k_{ic}}{\times 10^{-8}}$	$\frac{k_{isc}'}{}$	Ref.
2-pentanona	1.28	0.72	1.8	3.1 ⁶	0.63 ⁶	1.7 ⁶		7,8
2-hexanona (H)	0.58	0.32	0.61	3.7 ⁶	0.27 ⁶	8.5 ⁶		7,8
5-metil-2-II	0.26	0.14	0.35	2.7 ⁶	0.11 ⁶	19.0 ⁶		7,8
2-heptanona	0.54	1.7	0.9					5
2-octanona	0.44	1.8	0.8					5
2-nonanona	0.44	1.6	0.7					5
2-undecanona	0.41	1.6	0.7					5
3-pentanona	1.49	1.9	2.8					5
4-heptanona	1.13	1.6	1.8					5
6-undecanona	0.35	1.5	0.5					5
12-tricosanona	0.35	1.5	0.5					5

Referencias Tabla I:

Las constantes de velocidad y rendimientos cuánticos se refieren a los procesos señalados en la figura 1 y corresponden a valores obtenidos irradiando con $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente salvo indicación contraria.

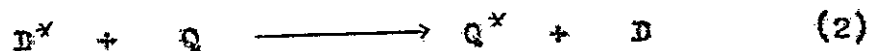
- a) Rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_F), relativo al valor 0.09 para el triptofano (ref. 14).
- b) Tiempo de vida radiativo del estado singulete (τ_F), calculado del espectro de absorción. En seg.
- c) $\tau_F = \phi_F \tau_{1K} \cdot \tau_{1K} =$ tiempo de vida del estado singulete electrónicamente excitado.
- d) Ref. 15.
- e) Ref. 16, solvente: ciclohexano.
- f) Ref. 17, solvente: n-hexano.
- g) Ref. 18, solvente: n-hexano.
- h) Ref. 2, fase gaseosa, alta presión, 25 °C.-
- i) Ref. 19, fase gaseosa, 25 °C.
- j) Ref. 20, fase gaseosa, 25 °C.
- k) Ref. 8, medio rígido, 77 °K.

Los tiempos de vida están dados en seg. y las constantes de velocidad en seg^{-1} .

La velocidad de este proceso depende de la cantidad de energía vibracional que posee la especie excitada y de la naturaleza de la molécula que actúa como desactivante, presentando mayor eficiencia para la desactivación las moléculas con muchos grados de libertad vibracionales.

b) Transferencia de energía electrónica-electrónica:

La transferencia de energía electrónica por parte de una molécula de donador D a un aceptor Q llamado "quencher" puede representarse por la ecuación (2) llamada proceso de "quenching":



donde (*) denota un estado electrónicamente excitado.

En reacciones en fase gaseosa, el valor máximo de la velocidad de esta reacción será igual al número de colisiones. En general, se tiene:

$$(k_q)_{\max} = \text{número de colisiones} = 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

En reacciones en fase líquida, el valor máximo es el impuesto por la reacción controlada por difusión.

La constante de velocidad para una reacción controlada por difusión puede calcularse a partir de la ecuación de Debye (3):

$$k_{\text{dif}} = \frac{8 k T}{2000 \eta} \quad (3)$$

donde η es la viscosidad del solvente.

La ecuación (3) predice una dependencia lineal para

k_{dif} en función de la inversa de la viscosidad del solvente (η).

Wagner²¹ estudió la relación entre la viscosidad del solvente y la velocidad de transferencia de energía del estado triplete de la valerofenona ($E_p > 72$ kcal/mol) al 2,5-dimetil-2,4-hexadieno ($E_p < 58$ kcal/mol); este proceso se describe como controlado por difusión, sin embargo, en solventes de baja viscosidad la transferencia de energía no es una función lineal de $1/\eta$, indicando que no todos los encuentros son eficientes en transferir energía aun en reacciones altamente exotérmicas.

Se puede generalizar diciendo que para solventes de $\eta > 3$ cP es válida la ecuación (3) para representar la velocidad de la transferencia, sin embargo, para solventes de $\eta < 3$ cP las velocidades de la transferencia de la energía son algo menores que la velocidad de difusión.

Una técnica frecuentemente empleada para estudiar la transferencia de energía del estado triplete de compuestos carbonílicos consiste en el uso de 1,3-dienos como aceptores de energía y en particular el 1,3-pentadieno.²²⁻²³

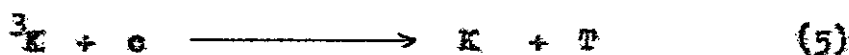
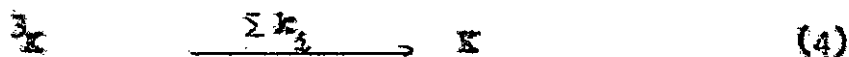
Los 1,3-dienos presentan la característica de poseer una gran separación de energía entre el primer estado excitado singulete y el primer triplete y de no poseer absorción en la región del 2800 - 3130 Å útil para la transición $n \rightarrow \pi^*$ de compuestos carbonílicos.

La energía del estado singulete de estos compuestos es mucho mayor que la del estado 1K de compuestos carbonílicos, mientras que la energía del triplete de los dienos es menor que la de los estados 3K , lo que parecería conferirles características de "quencher"

selectivos del estado triplete de los compuestos carbonílicos; no obstante, se ha encontrado²⁹ que la fluorescencia de la 2-pentanona, 3,3-dimetil-butanona y acetona es "quenched" por altas concentraciones de diolefina.

El método que utiliza 1,3-dienos como aceptores de energía para estudiar las características del estado triplete de compuestos carbonílicos consiste en medir la isomerización cis - trans de la diolefina, isomerización que ocurre a partir del estado triplete sensibilizado por el compuesto que actúa como donador.

Los procesos que deben considerarse en la isomerización sensibilizada son los que se presentan en las ecuaciones (4) - (8) :



donde:

"c" y "t" son los isómeros cis y trans de la diolefina.

T es el estado triplete de la diolefina.

$\sum k_i$ representa la suma de las constantes de velocidad de los procesos que ocurren desde el estado 3K de la cetona.

La determinación de los rendimientos cuánticos de foto-isomerización puede llevarse a cabo midiendo las velocidades iniciales del proceso cis \rightarrow trans ó trans \rightarrow cis, partiendo de los

isómeros puros.

El rendimiento cuántico inicial, proveniente del isómero cis está dado por la ecuación (9):

$$\phi_{c \rightarrow t} = \phi_{isc} \frac{k_5 [c]}{k_5 [c] + \sum k_i} \frac{k_7}{k_7 + k_8} \quad (9)$$

donde:

ϕ_{isc} es el rendimiento cuántico de cruce entre sistemas para el sensibilizador.

Trabajando en solución y con sensibilizadores de alta energía con respecto al triplete de la diolefina, la transferencia de energía (5) & (6) puede ser considerada como controlada por difusión y por lo tanto $k_5 = k_6 = k_{dif}$ adopta un valor conocido.

La ecuación (9) permite la determinación del ϕ_{isc} y del tiempo de vida media del estado 3K de la cetona que actúa como sensibilizador midiendo el $\phi_{c \rightarrow t}$ en función de la $[c]$.

Otro mecanismo de transferencia de energía es a través de la formación de un complejo entre la molécula excitada y un aceptor.

Estos complejos se denominan "excímeros", si son del tipo:

$$D^* + D \longrightarrow [D D]^*$$

y "excíplote", si son del tipo:

$$D^* + Q \longrightarrow [D Q]^*$$

Estos complejos pueden sufrir una serie de transformaciones, tales como: transferencia de energía al aceptor, emisión de luz o formación de productos.

La formación de complejos entre el estado triplete de cetonas y las moléculas en el estado fundamental ha sido de particular interés, especialmente el "quenching" de tripletes de cetonas por aminas,³⁰⁻³² por bencenos sustituidos³³ y por halobencenos.³⁴

I.E Reacciones fotoquímicas:

El estudio de las reacciones fotoquímicas involucra:

a) la caracterización del estado que fotodescompone y b) la evaluación de las constantes de velocidad y los parámetros cinéticos de la reacción.

a) Los mecanismos de reacción propuestos en la fotoquímica de compuestos carbonílicos muestran la participación de los estados $^1K^*$, 1K , $^3K^*$ y 3K ; decidir que productos provienen desde cada estado y con que velocidad se forman puede resultar bastante difícil, pero se dispone de la ayuda que proporciona el estudio de:

- i) El efecto de la longitud de onda de la irradiación.
- ii) El efecto de la presión total del sistema.
- iii) El efecto del agregado de eliminadores de tripletes.
- iv) La producción de tripletes por fotosensibilización.

Las reacciones fotoquímicas provenientes de estados vibracionalmente excitados, dependerán de la cantidad de energía vibracional y sus rendimientos cuánticos serán afectados por variaciones en la longitud de onda de irradiación y en la presión total del sistema.

En fase líquida, la termalización vibracional es un

proceso extraordinariamente rápido, y por lo tanto, todos los procesos que dan reacción química ocurrirán desde estados vibracionalmente equilibrados.

El agregado de eliminadores de tripletes y la producción de tripletes por fotosensitización ayuda en la caracterización de la multiplicidad del estado que fotodescompone.

b) Las constantes de velocidad para las reacciones provenientes de estados vibracionalmente equilibrados, (1K y 3K), se determinan a partir de medidas experimentales de tiempo de vida de los estados implicados y de los rendimientos cuánticos de las reacciones que desde ellos ocurren.

Las descomposiciones desde estados que contienen excitación vibracional, compiten con la desactivación colisional que involucra una transferencia de energía vibracional-vibracional; con el objeto de determinar el tiempo de vida del estado excitado vibracionalmente, es necesario suponer un modelo para la desactivación vibracional y conocer la eficiencia relativa que presentan como desactivante las moléculas de sustrato y de gas inerte.

La mayoría de los mecanismos de reacción propuestos en la literatura suponen un modelo de "colisión dura" para la desactivación vibracional, no obstante, en algunos casos se ha establecido una degradación en etapas,³⁵ poblando niveles vibracionales intermedios.

A partir del modelo de "colisión dura", la eficiencia relativa que presentan para la desactivación las moléculas de sustra-

to y de gas inerte es determinable a partir del efecto de la presión sobre los procesos radiativos de fluorescencia y fosforescencia³⁶ o sobre las reacciones químicas que provienen del estado que se está desactivando.

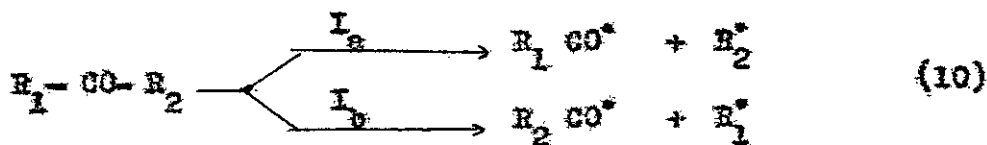
La evaluación de los parámetros cinéticos de las reacciones fotoquímicas se realiza observando el efecto de la temperatura sobre los rendimientos cuánticos de fotoproductos y los tiempos de vida de los estados de los cuales proviene la reacción.

I.P Reacciones químicas unimoleculares:

La mayoría de los productos formados en las descomposiciones fotoquímicas de cetonas alifáticas saturadas pueden ser interpretados en función de los siguientes tipos de reacción:

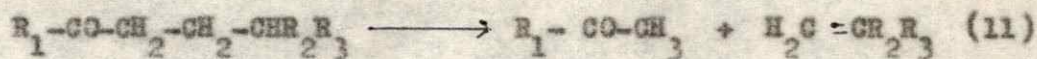
I) Reacción de Norrish Tipo I :

Esta reacción consiste en la ruptura del enlace (C- C) en posición "α" con respecto al carbonilo dando como productos un radical acilo y un radical alquilo:



II) Reacción de Norrish Tipo II:

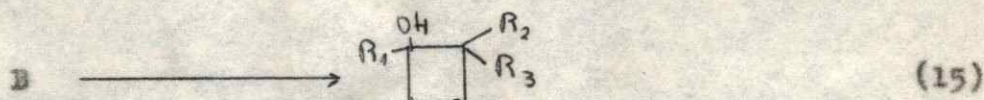
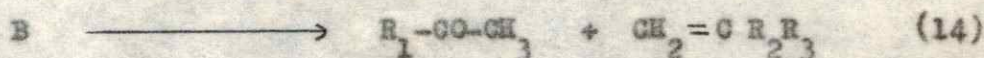
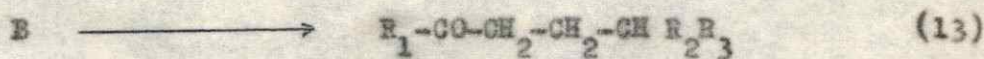
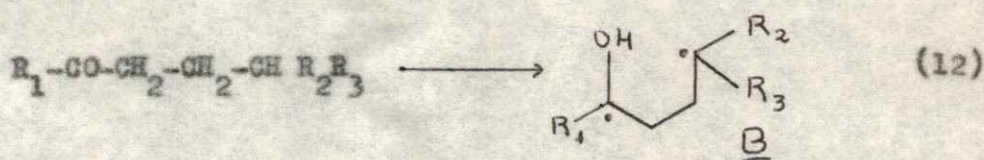
Consiste en una fotoeliminación que da como productos una olefina y una metil alquil cetona:



III) Reacción de fotociclación:

Consiste en la formación de ciclobutanol.

La reacción de Merrish Tipo II y la reacción de fotociclación son características de cetonas que contienen enlaces γ (C-H) con respecto al carbonilo y se postula que estas reacciones ocurren a través de un birradical intermediario, obtenido a través de un proceso de abstracción del H " γ " por parte del grupo carbonilo excitado; el birradical intermediario puede ser singlete o triplete, dependiendo de la multiplicidad del estado reactivo y puede seguir los procesos (13) - (15) que explican los productos de las reacciones II y III :



En general, a los productos obtenidos de la descomposición del birradical (15) y (16) se les designa como provenientes de la reacción Tipo II .

I.F-a Reacción Norrish Tipo I:

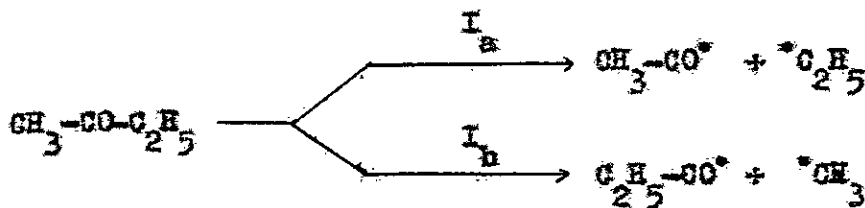
Cetonas alifáticas de cadena lineal:

El comportamiento fotoquímico de cetonas alifáticas de cadena abierta, frente a la reacción Norrish Tipo I, depende de la naturaleza de los grupos R_1 y R_2 vecinos al carbonilo.

Las principales características de este tipo de reacciones son:

- Si la cetona es asimétrica ocurre predominantemente al proceso Tipo I, que involucra la ruptura del enlace más débil a longitudes de onda largas y a temperaturas bajas; no obstante esta selectividad disminuye cuando se aumenta la temperatura o la energía de la radiación incidente.

Así, por ejemplo la fotólisis de la metil etil cetona en fase gaseosa a temperatura de 100°C ,³⁷ muestra la siguiente dependencia:



$\lambda (\text{\AA})$	ϕ_{I_A} / ϕ_{I_B}
3130	40
2654	5.5
2537	2.4

- La velocidad del proceso Tipo I, que implica el enlace más débil, correlaciona con la estructura molecular en lo que respecta a la sustitución en el C "α".

Se ha observado¹⁹ que el reemplazo sucesivo de un hidrógeno por un grupo CH_3 , a partir de la acetona, aumenta la velocidad del proceso Tipo I del estado tripleta y éste es paralelo a la disminución de la energía del enlace que se rompe.

Esta correlación se ha interpretado en función de un mecanismo que implica la participación en el proceso de fotodescomposición de un estado repulsivo para la unión que se rompe, conduciendo a la formación de productos no excitados.

En la tabla II se dan los valores los valores de descomposición del tripleta de una serie de cetonas, donde se refleja esta correlación:

TABLA II

Correlación entre la constante de descomposición de la reacción Norrish Tipo I del tripleta y la estructura molecular. $\lambda = 3130 \text{ \AA}$

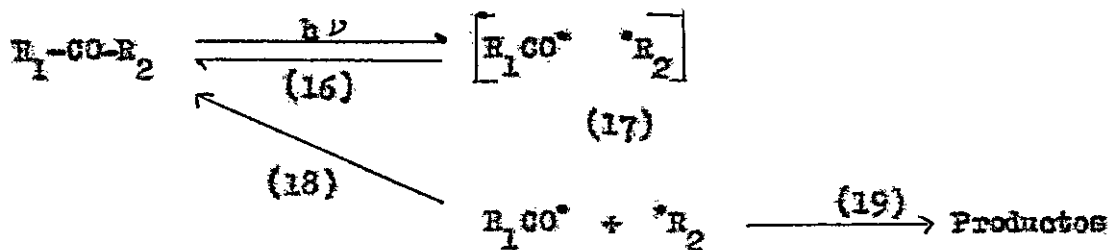
<u>Cetona</u>	<u>k_{3T} (seg⁻¹)^(a)</u>	<u>D_e (kcal/mol)^(b)</u>
Acetona	1.4×10^3	-
Butanona	6.9×10^4	3
3-pentanona (3-P)	1.2×10^5	3
metil-butanona	6.0×10^6	5
2,4-dimetil-(3-P)	2.5×10^7	5
3,3-dimetil-butanona	5.0×10^9	8.3
2,2,4,4-tetrametil-(3-P)	6.0×10^9	8.3

(a) : referencia 19.

(b) : D_0 = energía de disociación del enlace que se rompe, calculada a partir de $D_0 (R_1-CO-R_2) - D_0 (CH_3-CO-CH_3)$.

- Los productos observados en la fotólisis de cetonas que dan reacción Tipo I están determinados por las reacciones secundarias en las cuales participan los radicales formados primariamente (descarbonilación, desproporciónación, abstracción de hidrógeno, etc.).

Las fotólisis en solventes inertes frecuentemente muestran rendimientos cuánticos de productos provenientes de la reacción Norrish Tipo I que son considerablemente menores que los obtenidos en fase gaseosa,^{25,38-40} lo que puede ser consecuencia de la recombinación en la "caja de solvente", ecuación (16), y fuera de ella, ecuación (18), del par de radicales formados en el proceso primario:



Así, por ejemplo, en el estudio realizado por Guillet⁴¹ sobre el efecto de la longitud de la cadena en el rendimiento cuántico de la reacción Tipo I para una serie de metil alquil cetonas,

se observa que:

- i) ϕ_I disminuye al aumentar la longitud de la cadena en la fotólisis en un mismo solvente.
- ii) A bajas temperaturas, ϕ_I disminuye con el aumento de la viscosidad del solvente.
- iii) A altas temperaturas, ϕ_I no varía con la viscosidad del solvente.

Algunos datos característicos se muestran en la tabla III .

TABLA III

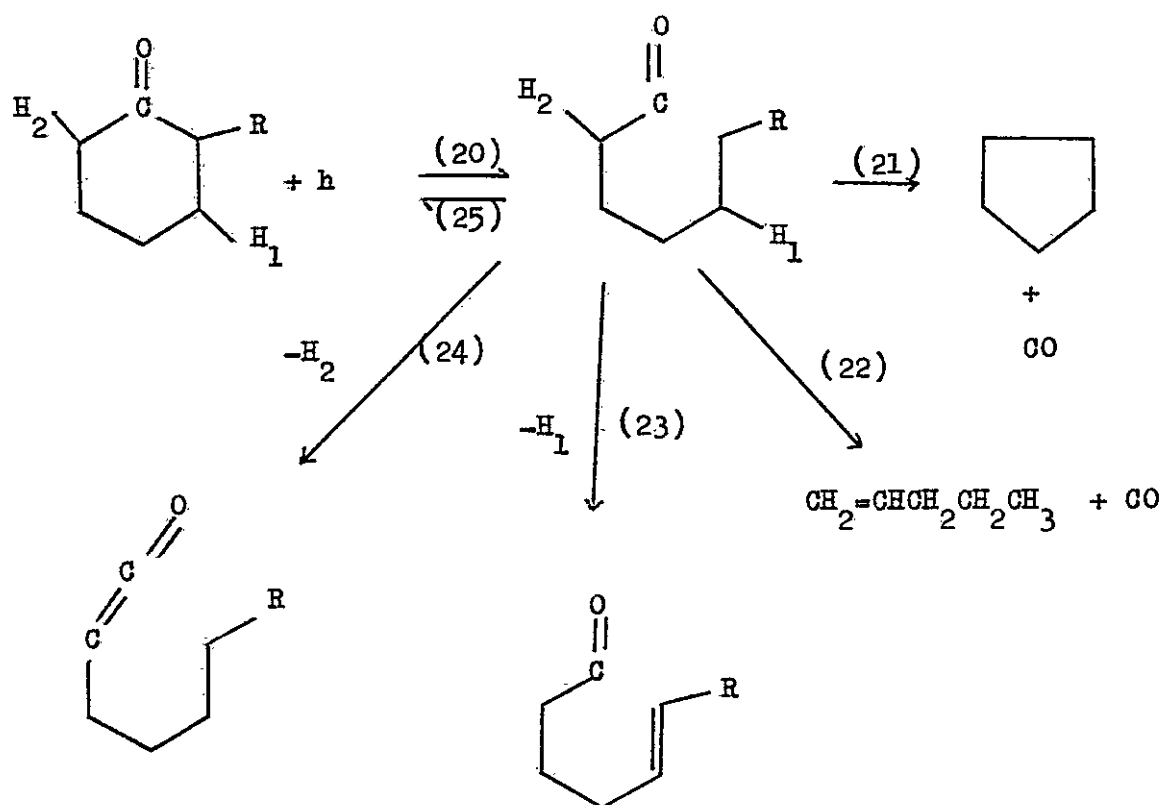
Efecto de la recombinación en la "caja de solvente" sobre el rendimiento cuántico de la reacción Norrish Tipo I , (ϕ_I) .

Cetona	Temp (°C)	ϕ_I	Solvente
2-heptanona	70	0.006	dodecano
2-nonanona	70	0.0046	dodecano
2-undecanona	25	0.0006	hexano ($\eta = 0.29$ cP)
	25	0.00033	dodecano ($\eta = 1.35$ cP)
	70	0.0019	dodecano
	100	0.0074	dodecano
	120	0.012	dodecano ($\eta = 0.4$ cP)
	120	0.013	decalina ($\eta = 0.62$ cP)
	120	0.011	aceite mineral ($\eta = 2.1$ cP)
2-nonadecanona	70	0.002	dodecano

Reacción Norrish Tipo I en cetonas cíclicas:

En las fotodescomposiciones de cetonas cíclicas se obtienen productos de descarboxilación, hidrocarburos cíclicos, olefinas, monóxido de carbono, cetonas y aldehidos no saturados.

Estos productos provienen de un proceso primario de ruptura en "α" para generar un birradical intermediario que posteriormente se descompone o se cierra para generar la cetona inicial. Para el caso de la ciclohexanona, estos procesos se representan en el esquema siguiente:



En la fotólisis en fase gaseosa se obtienen productos de descarboxilación y de desproporción. ⁴²⁻⁴⁴ El rendimiento cuántico de los productos de descarboxilación aumenta con el incremento de la energía de excitación y disminuye con el aumento de la presión del sistema. Esto significa que tienen su origen en el estado singuleta vibracionalmente excitado.

En las fotólisis en fase líquida, los únicos productos que se obtienen son aldehídos no saturados y cetonas. ^{16,45-51} La formación de aldehídos es completamente "quencheada" por 1,3-pentadieno obteniéndose gráficos de Stern-Volmer lineales que indican que estos productos provienen exclusivamente del estado triplete.

En la tabla IV se muestran algunos resultados de "quenching" y rendimientos cuánticos para una serie de cetonas cíclicas. En esta tabla se puede observar que la sustitución en posición "α" respecto al grupo carbonilo aumenta la constante de velocidad del proceso de ruptura como consecuencia de la estabilización del birradical intermediario, presentándose paralelamente un incremento del rendimiento cuántico de formación de aldehído; la participación de un birradical como intermediario está avalada por el hecho de que se observa la formación de isómeros cis y trans de los aldehídos no saturados. ⁵¹

La reactividad de los estados singuleta y triplete frente a la ruptura en "α" en este tipo de cetonas fue estudiada por Dalton y Turro ^{48,49} quienes encontraron que el triplete es aproximadamente dos órdenes de magnitud más reactivo que el singuleta, pero no se ha dado ninguna explicación de esta diferencia a nivel molecular.

TABLA IV

Datos de procesos primarios para cetonas cíclicas en fase líquida.

<u>Cetona</u>	ϕ (a)	$k_q \tau_{3K}$ (b)	$\frac{1}{\tau_{3K}}$ (c) $\times 10^{-8}$	<u>Solvente</u>	<u>Ref.</u>
Ciclopentanona (CP)		20.0	2.5	metanol	50
2-metil-CP	0.26	1.4	36.0	benceno	48
2-metil-CP		1.7	29.0	metanol	50
2,2,4,4-tetrametil-CP	0.61	0.1	50.0	benceno	48
Ciclohexanona (CH)	0.09	152.0	0.33	benceno	47
2-metil-CH	0.42	10.6	4.7	benceno	47
2,2-dimetil-CH	0.41	2.8	18.0	benceno	47
2,6-dimetil-CH	0.40	5.4	9.3	benceno	47
3-metil-CH	0.03	209.0	0.25	benceno	47
3,5-dimetil-CH	0.01	206.0	0.24	benceno	47
3,3,5-trimetil-CH	0.002	200.0	0.25	benceno	47
Ciclohexanona		264.0	0.19	metanol	50
3-metil-CH		10.0	5.0	metanol	50

(a) : rendimiento cuántico de formación de aldehído.

(b) : pendiente del gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" por 1,3-pentadieno.

(c) : valores calculados suponiendo $k_q = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ en benceno y en metanol.

Efecto de la temperatura sobre la reacción Tipo I :

El efecto de la temperatura sobre el rendimiento cuántico y distribución de productos provenientes de la reacción Tipo I se ha estudiado tanto en fase gaseosa como en solución, pero se han obtenido sólo energías de activación aparentes.^{41,52-56}

El único estudio que permite determinar los parámetros cinéticos de la reacción Tipo I es el realizado por O'Neal y Larson² sobre la fotoquímica de la acetona; para este compuesto se determinaron los parámetros cinéticos para la reacción Tipo I proveniente del estado triplete térmicamente equilibrado, encontrándose un factor pre-exponencial sorprendentemente bajo para este tipo de reacción.

En general, se puede decir que el rendimiento cuántico de la reacción Tipo I en cetonas alifáticas de cadena lineal aumenta con el incremento de la temperatura, tanto en fase gaseosa como en solución.^{41,52,53}

I.F-b Reacción de Norrish Tipo II:

Estados que fotodescomponen:

Dougherty⁵⁷ y Wagner y Hammond^{23,24} realizaron los primeros estudios tendientes a determinar la multiplicidad de los estados excitados que participan en la reacción Tipo II de alcanonas en solución.

Estos autores encontraron que la reacción Tipo II en la 2-pentanona, 2-hexanona y 2-octanona puede ser "quemada" sólo en forma parcial por 1,3-pentadieno lo que implica que ambos estados, singulete y triplete son fotoactivos.

La participación de estos estados en la reacción Tipo II de cetonas alifáticas de cadena abierta se ha confirmado posteriormente por varios autores.^{18,58-62} Sin embargo hay grandes discrepancias en los valores de los rendimientos cuánticos de fotoproductos provenientes desde cada estado excitado, como se puede ver en la tabla V.

En cetonas cíclicas hay pocos estudios de fotoreacción Tipo II.^{16,48,50,63-65} Sin embargo, también existen evidencias que muestran la participación de ambos estados según el efecto del agregado de 1,3-pentadieno.

En fase gaseosa, hay pocas investigaciones sobre el comportamiento fotoquímico de cetonas con $H^{\alpha} \delta^{\eta}$, no obstante, para la 2-pentanona los estudios realizados por Wattaok y Hoyes²⁶ indican que ambos estados son precursores de la reacción Tipo II.

Asimismo, Nicol y Calvert⁵² sugirieron la participación tanto del estado singulete como del triplete electrónicamente excitados en la reacción Tipo II, en la fotólisis en fase gaseosa de una serie de n-propil alquil cetonas.

TABLA V

Datos característicos de procesos primarios en cetonas alifáticas de cadena lineal que contienen H^α γ^β.

<u>Cetona</u>	<u>Solvente</u>	<u>M.E.</u>	ϕ_{1K}^{II}	ϕ_{3K}^{II}	$k_{\frac{\gamma}{\alpha}}^{\frac{\beta}{\alpha}}$	<u>Ref.</u>
2-pentanona (2P)	benzene	a	0.06	0.37	44	60
	metanol	a	0.06			60
	tert-butanol	a	0.05	0.80		60
	hexano	a	0.05	0.39	40	23
	hexano	c	0.04	0.26		23
	hexano	c,d	0.026	0.172	50	23
	hexano	d	0.033	0.244		23
	hexano	e	0.025	0.25		18
	heptano	g,c	20 ^α	30 ^α	380	66
	heptano	h,c			60	66
	benzene	q			390	67
	fase gaseosa	c,i	35 ^α	65 ^α		26
	hexano	e			680	68
2-hexanona (2H)	hexano	a	0.21	0.29	5	23
	hexano	c	0.18	0.26		23
	hexano	d	0.14	0.19	10	23
	hexano	c,d	0.12	0.17		23
	hexano	e	0.12	0.23		18

<u>Estera</u>	<u>Solvente</u>	<u>M.E</u>	ϕ_{1K}^{II}	ϕ_{3K}^{II}	$\frac{k_q}{z_{3K}}$	<u>Ref.</u>
2-hexanoa (2H)	hexano	c	0.08	0.14		59
	tert-butanol	n	0.08	0.29		59
	heptano	c, g			25	66
	benceno	q			50	67
	dodecano	e	0.084	0.154		41
	pentano	a	0.104	0.233		58
	pentano	c, k	0.097	0.155	6.5	58
	pentano	f, k	0.007	0.068	7	58
5-d-2H	pentano	a	0.078	0.291		58
	pentano	c, k	0.072	0.201	9	58
	pentano	f, k	0.006	0.09	9.7	58
5,5-d ₂ -2H	pentano	a	0.052	0.359		58
	pentano	c, k	0.047	0.251	22	58
	pentano	f, k	0.005	0.108	20.7	58
2H-d ₁₂	pentano	a	0.047	0.362		58
	pentano	c	0.043	0.251		58
	pentano	f	0.004	0.111		58
5-metil-2H	hexano	e	0.10	0.09		18
	heptano	c, g			4	66

<u>Cetona</u>	<u>Solvente</u>	<u>N.E</u>	ϕ_{1K}^{II}	ϕ_{3K}^{II}	$k_q \tau_{3K}$	<u>Ref.</u>
5-metil-2H	benceno	e			13	67
	benceno	a	0.27	0.22	5	60
	benceno	f	0.006	0.053	6	60
	ciclohexano	a	0.24	0.23		60
	ciclohexano	f	0.008	0.039		60
	metanol	a	0.29	0.71		60
	metanol	f	0.006	0.083		60
	tert-butanol	a	0.24	0.54		60
	tert-butanol	f	0.008	0.1		60
(S)-(+)-5-metil 2-heptanona	hexano	a	0.073	0.035		61
	hexano	c	0.071	0.057		61
	hexano	f	0.006	0.019		61
	hexano	n	0.002	0.08		61
	tert-butanol	a	0.07	0.11		61
	tert-butanol	c	0.058	0.099		61
	tert-butanol	f	0.004	0.025		61
	tert-butanol	n _o		0.04		61
4-metil-2P	benceno	c	35 ^x	65 ^x	167	69

<u>Cetona</u>	<u>Solvente</u>	<u>M.E</u>	ϕ_{1k}^{II}	ϕ_{3k}^{II}	$k \sigma_{3k}$	<u>Ref.</u>
2-octanona	benzene	a	0.20	0.27	33	60
	benzene	f	0.003	0.042	29	60
	metanol	a	0.21	0.79		60
	metanol	f	0.002	0.058		60
	tert-butanol	a	0.20	0.64		60
	tert-butanol	f	0.004	0.082		60
	hexano	a	0.20	0.30		70
	tert-butanol	a	0.19	0.70		70
	tert-butanol	j	20 ^F	80 ^F		57
	tert-butanol	j,k	18 ^F	82 ^F		57
	dodecano	c	0.07	0.111		41
	-	c	0.064	0.117		41
4-octanona	hexano	l	0.044	0.12		59
	hexano	n	0.004	0.007		59
	hexano	f	0.005	0.029		59
	hexano	l,k	0.049			59
	hexano	m,k	0.004			59
	tert-butanol	l	0.042	0.19		59
	tert-butanol	m	0.003	0.009		59
	pentano	p,c	0.052			71
2-nonadecanona	dodecano	a	0.056	0.098		41

Referencias tabla V :

M.E. = método experimental.

El "quencher" empleado es 1,3-pentadieno, salvo indicación contraria.

- a) Rendimiento cuántico de consumo de cetonas.
- b) Rendimiento cuántico de la reacción proveniente del estado singulete, determinado a partir de "quenching" total de tripletes por diolefinas.
- c) Rendimiento cuántico para la formación de cetona.
- d) El rendimiento cuántico se determinó suponiendo un valor de 0.33 para el rendimiento cuántico de consumo de 2-hexanona, ref. (58).
- e) Rendimiento cuántico para la formación de cetona y ciclobutanol.
- f) Rendimiento cuántico para la formación de ciclobutanol.
- g) Conversión menor que 3 %.
- h) Conversión aproximadamente 20 %.
- i) Fase gaseosa, "quencher" 1,3-butadieno.
- j) Rendimiento cuántico de formación de olefina.
- k) "Quencher" usado : cis-di-Cl-etileno.
- l) Rendimiento cuántico para la formación de 2-pentanona.
- m) Rendimiento cuántico para la formación de 2-hexanona.
- n) Rendimiento cuántico de racemización.
- o) Rendimiento cuántico de la reacción proveniente desde ambos estados excitados.
- p) Reacción sensibilizada al 1-metil-naftaleno.
- q) Medido por isomerización cis-trans del 1,3-pentadieno.
- r) Formación de productos dado en porcentaje.

- ϕ_{1k}^{II} : rendimiento cuántico de la reacción Tipo II proveniente del estado singulete electrónicamente excitado.
- ϕ_{3k}^{II} : rendimiento cuántico de la reacción proveniente del estado triplete electrónicamente excitado.
- τ_{3k} : tiempo de vida del estado triplete electrónicamente excitado.

Birradical intermediario en la reacción Tipo II:

Las primeras postulaciones de que la reacción Tipo II tiene lugar a través de un 1,4-birradical fueron las de Yang,⁷² fundamentadas en el hecho de observar la formación simultánea de productos de eliminación y ciclación.

Por otro lado, Wagner^{59,70} encontró que el rendimiento cuántico de la reacción Tipo II aumenta en solventes polares, permaneciendo inalterada la fracción de la reacción total que proviene del estado singulete; este hecho se ha atribuido a la solvatación del birradical impidiendo la desproporción de éste para generar la cetona en el estado fundamental.

Asimismo, para las fenil alquil cetonas que sólo reaccionan del estado triplete,²⁴ se ha encontrado que el rendimiento cuántico de la reacción Tipo II se aproxima a uno cuando estas cetonas se fotolizan en solventes tales como tert-butanol.^{73,74} Algunos datos característicos se muestran en la tabla VI .

Evidencia adicional de la participación de un birradical

se obtiene en la fotólisis de cetonas que son asimétricas en el carbono " γ ", ya que en estos casos se observa fotorracemización.

Algunos resultados experimentales para la (4S)-(+)-4-metil-1-fenil-1-hexanona⁷⁴ y para la (S)-(+)-5-metil-2-heptanona⁵¹ se muestran en la tabla VI, en los cuales se observa que:

- i) En solventes polares el rendimiento cuántico de la reacción Tipo II aumenta, en tanto que el rendimiento cuántico de racemización disminuye.
- ii) La reacción proveniente desde el estado singuleto procede sin racemización.

Otra evidencia de que la reacción Tipo II proceda a través de la formación de un birradical, es el efecto de agregado de oxígeno en la fotólisis de la 4-metil-1-fenil-1-pentanona.⁷⁵ La presencia de oxígeno aumenta el rendimiento cuántico de la formación de productos. Este hecho descarta el efecto del oxígeno sobre el tripleto de la cetona, debiendo ser sobre el birradical.

A partir de los antecedentes antes presentados se puede concluir que:

- a) La reacción Tipo II procede a través de un intermediario que pierda su configuración en el carbono " γ " y vive lo suficiente como para regenerar la cetona en el estado fundamental.
- b) De acuerdo con el efecto del solvente sobre el rendimiento cuántico de la reacción Tipo II, se puede decir que este intermediario se forma con 100 % de eficiencia desde el estado tripleto.

TABLA VI

Rendimientos cuánticos de fotorreacciones de cetonas con $H\alpha$ ópticamente activas.

<u>Solvente</u>	$\phi_{II}^{(a)}$	$\phi_c^{(b)}$	$\phi_{\text{racemización}}$
(S)-(+)-4-metil-1-fenil-1-hexanona			
Benceno	0.23	0.03	0.78 \pm 0.05
benceno + 2 % tert-butanol	0.33	0.03	0.57 \pm 0.05
tert-butanol	0.94	0.06	0.0 \pm 0.03
(S)-(+)-5-metil-2-heptanona			
hexano	0.128	0.025	0.08 \pm 0.02
tert-butanol	0.157	0.029	0.04 \pm 0.02
hexano + 2.5 M de 1,3-pentadieno	0.071	0.006	0.002 \pm 0.01
tert-butanol + 2.5 M de 1,3-pentadieno	0.058	0.004	

(a) : rendimiento cuántico de formación de cetona.

(b) : rendimiento cuántico de formación de ciclobutanol.

- c) Dado que el proceso Tipo II desde el triplete involucra dos intermediarios de corta vida (el estado excitado y el birradical), los efectos introducidos por las variaciones estructurales, temperatura, solvente, etc. deben ser independientes sobre cada uno de ellos.
- d) Dado que la reacción del estado singulete procede sin racemización y no presenta efectos de solventes polares, se puede postular que a partir de este estado la fotoeliminación ocurre a través de un intermediario de muy corta vida que no llega a solvotarse, ni a rotar alrededor del enlace β, γ (C-C) .

Reactividad de los estados excitados de cetonas con H " γ " .

Las determinaciones de la reactividad de los estados singulete y triplete para la abstracción intramolecular de hidrógeno muestran que el estado singulete es casi un orden de magnitud más reactivo que el triplete, ^{16,18,65,67} sin embargo este último presenta una mayor eficiencia en formar productos.

En la tabla VII se muestran algunos valores de reactividad, así como también de la eficiencia de productos a partir del birradical. desde cada estado.

Para tripletes $n\pi^*$ de cetonas con H " γ " , el principal proceso de desactivación es la formación del birradical, luego la reactividad de este estado será igual a la inversa de su tiempo de vida ($k_r = 1/\tau_{3K}$) . En general, los tiempos de vida y, por consiguiente, k_r se determinan por estudios de "quenching" por diolefinas .

TABLA VII

Reactividad de los estados excitados en cetonas alifáticas con H^{α} y H^{β} .

Cetona	$\frac{k_r^1}{k_r}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{k_r^3}{k_r}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{1}{\beta}$	$\frac{3}{\beta}$	Ref.
2-pentanona	1.9	0.13	0.07	0.40	67
2-hexanona	8.6	1.0	0.14	0.85	67
5-metil-2-hexanona	21.4	3.8	0.11	0.82	67
2-n-propil-ciclohexanona	10.0	7.0			16
cis-2-n-propil-4-tert-butil ciclohexanona	5.0	1.0			65

k_r en seg^{-1} .

$\frac{1}{\beta} = \frac{\phi_{II}}{(1 - \phi_{isc})}$, eficiencia con que el birradical singlete da reacción Tipo II.

$\frac{3}{\beta} = \frac{\phi_{II}}{\phi_{isc}}$, idem. para el birradical triplete.

Influencia de la estructura molecular sobre la reactividad de los estados excitados.

i) Efecto sobre la descomposición del estado triplete:

Wagner y Hammond^{23,24} fueron los primeros en estudiar la reactividad del triplete de cetonas alifáticas hacia la abstracción intramolecular de hidrógeno, a través de medidas de "quenching" por 1,3-pentadieno encontrando que la 2-hexanona es un orden de magnitud más reactiva que la 2-pentanona.

Barltrop y Coyle⁵⁰ obtuvieron resultados similares en la comparación de las reactividades de la 2-pentanona, 2-octanona y 5-metil-2-hexanona.

Un estudio sistemático de la reactividad del triplete en función de la energía del enlace γ (C-H) fue realizado por Wagner^{67,76,77} en cetonas alifáticas y en alquil fenil cetonas, donde se observó que la reactividad aumenta al disminuir la energía del enlace γ (C-H). En la tabla VIII se muestran los resultados obtenidos para las fenil alquil cetonas.

En esta tabla se puede ver que las velocidades relativas de enlaces γ (C-H) terciario : primario guardan una relación de 161 : 1. En los 8 últimos compuestos los enlaces γ (C-H) son todos secundarios, no obstante, se puede observar un efecto estabilizador del birradical por parte de los sustituyentes; enlaces (C-H) bencílicos y alílicos son más reactivos que el mismo tipo de enlace simple.



TABLA VIII

Efecto de "δ" sustituyentes sobre la reactividad de fenil alquil co-
tonas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_1)\text{R}_2$)

$\frac{\text{R}_1}{\text{I}}$	$\frac{\text{R}_2}{\text{II}}$	ϕ (a)	ϕ (b)	ϕ (c)	$k_{\text{I}} \times 10^{-3}$
H	H	0.36	0.03	1.0	0.08
CH ₃	H	0.33	0.07	1.0	1.3
CH ₃	CH ₃	0.25	0.03	1.0	4.8
C(CH ₃) ₃	H	0.24			2.0
C_6H_5	H	0.50	0.06	1.0	4.2
CH ₂ CH	H	0.26	0.04		5.0
CH	H	0.31		1.0	3.9
OCH ₃	H	0.23	0.09	1.0	6.2
N(CH ₃) ₂	H	0.03			4.0
Cl	H	0.09	0.003	0.18	0.3
CO ₂ CH ₃	H	0.50			0.1
OH	H	0.30			0.05

Solvente benceno.

(a) : rendimiento cuántico de reacción de fotoeliminación.

(b) : rendimiento cuántico de formación de ciclobutanol.

(c) : rendimiento cuántico máximo de eliminación y ciclación, obtenido por adición de alcohol tert-butílico.

k_{I} en seg^{-1} .

En general, sustituyentes dadores de electrones (OH , CH_3O) aumentan la reactividad, mientras que sustituyentes aceptores de electrones la disminuyen (Cl , CF). Estos hechos pueden ser el reflejo de efectos inductivos sobre el birradical; del mismo modo se han encontrado efectos inductivos producidos por sustituyentes en posición " δ " y " ϵ " con respecto al carbonilo.⁷⁷

La influencia de la energía del enlace $\gamma(\text{C-H})$ se refleja también en la fotoquímica de cetonas que contienen enlaces $\gamma(\text{C-H})$ primarios y secundarios dentro de una misma molécula; así por ejemplo, en la fotólisis de la 4-metil-2-hexanona⁷⁸ en etanol se observa que el rendimiento cuántico de los productos que provienen de la reacción Tipo II, que implican la abstracción de hidrógeno secundario, es 16 veces mayor que la reacción que involucra la abstracción de hidrógeno primario.

Se encontraron resultados similares en la fotólisis de la 4-octanona, tanto en fase líquida,⁵⁹ como en fase gaseosa.⁵²

La deuteración de la cetona en posición " γ " introduce un efecto similar sobre la reactividad del estado triplete.⁵⁸

ii) Efecto de la reacción desde el singulete:

Se ha observado que el efecto de la energía del enlace $\gamma(\text{C-H})$ sobre la reactividad del estado singulete es similar a la que se presenta sobre el estado triplete.^{16,18}

En la tabla IX se muestran algunos valores de las constantes de velocidad y los rendimientos cuánticos desde cada estado.

TABLA IX

Rendimientos cuánticos y constantes de velocidad para fotoprocesos del estado singuleto en cetonas alifáticas con H "γ".

<u>Cetona</u>	ϕ_{isc}	$\phi_{II}^{I_K}$	$\frac{k_{II}^{I_K}}{\times 10^{-8}}$	$\frac{k_{ic}^{I_K}}{\times 10^{-8}}$	$\frac{k_{isc}}{\times 10^{-8}}$	<u>Ref.</u>
2-pentanona	0.63	0.025	1.8	1.7	3.1	18
2-hexanona	0.27	0.11	8.6	8.5	3.7	18
5-metil-2-hexanona	0.13	0.11	21.4	19.0	2.7	18
2-metil-ciclohexanona			2.0		3.3	16
2-n-propil-ciclohexanona			1.0		3.3	16

Los datos de la tabla IX muestran que el rendimiento cuántico del proceso de cruce entre sistemas, ϕ_{isc} , decrece al pasar de una cetona con H "γ" primario a una cetona con H "γ" terciario, en tanto que la constante de velocidad de este proceso permanece prácticamente constante; la disminución del ϕ_{isc} es entonces una consecuencia directa del aumento de $k_{II}^{I_K}$ al disminuir la energía del enlace $\gamma(C-H)$.

Influencia de la longitud de la cadena vecina al CO en la reacción

Tipo II:

En la tabla X se muestra el efecto de la longitud de la cadena sobre el rendimiento cuántico de fotoeliminación para una serie de dialquil y alquil aril cetonas.

TABLA X

Efecto de la longitud de la cadena sobre el rendimiento cuántico de fotoeliminación en alquil y alquil aril cetonas.

<u>R(átomos de C)</u>	<u>CH₃-CO-R^(a)</u>	<u>R-CO-R^(b)</u>	<u>C₆H₅-CO-R^(c)</u>
4	0.25	0.11	0.31
5	0.20		0.31
6	0.20	0.092	0.25
7	0.20	0.080	0.30
8			0.29
9	0.20		
11		0.072	R= 8-13 0.31 ± 0.02
17	0.15		
21		0.059	

(a) ± ref. (41), temperatura 25 °C .

(b) ± ref. (79), 70 °C , solventes: aceite de parafina.

(c) ± ref. (80), 25 °C, solventes: benceno o n-hexano.

Se ha observado que en metil alquil cetonas $\text{CH}_3\text{CO R}$ y en cetonas simétricas de estructura R CO R , donde R es un alquilo, el aumento del largo de la cadena disminuye el rendimiento cuántico de fotoeliminación,^{41,79} mientras que en fenil alquil cetonas⁸⁰ permanece prácticamente constante.

Por otro lado, experiencias de "quenching" indican que la razón de fotoeliminación Tipo II entre singulete y triplete es independiente de la longitud de la cadena.⁴¹

Los antecedentes anteriores permiten concluir que al aumentar el largo de la cadena adquiere mayor importancia el proceso de desproporción del birradical para generar la cetona inicial, ya que se ve disminuida la posibilidad de rotación alrededor de los enlaces (C-C) impidiendo que el birradical adquiriera una conformación favorable para la reacción de fotoeliminación.

Influencia de los sustituyentes en posición α y β :

Lewis³⁸ estudió el efecto que introduce la sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo en las posiciones α y β de la butirofenona sobre la conducta fotoquímica, encontrando que:

- i) La sustitución en α aumenta el porcentaje de productos de ciclación, mientras que la sustitución en β tiene un efecto contrario.
- ii) Las sustituciones en α y en β disminuyen el rendimiento cuántico de fotoeliminación, siendo menor el efecto de la sustitución en β .

iii) Ambas sustituciones no afectan la reactividad del triplete frente a la abstracción del hidrógeno en " γ ".

De estos hechos se ha concluido que las sustituciones en " α " y en " β " afectan el birradical intermediario, lo que se ha interpretado en función de las conformaciones requeridas por el birradical para dar los productos de ciclación y eliminación. En general, las interacciones estéricas que aumentan la energía de una conformación dada disminuyen el rendimiento cuántico de formación de productos.

Efecto de la longitud de onda de irradiación y de la presión del sistema:

El rendimiento cuántico de fotoliminación Tipo II en fase gaseosa es independiente de la presión total^{26,81} y de la longitud de onda de irradiación en el rango de (3130- 2537 Å).

Sin embargo, el porcentaje de reacción proveniente del estado singlete aumenta frente al incremento de la energía de la luz incidente y frente a la disminución de la presión del sistema.

Por ejemplo, para la 2-pentanona se tienen los siguientes valores:²⁶

λ (Å)	% de reacción Tipo II desde el singlete
3130	38
2654	82
2537	82

Rebberth y Ausloos⁸¹ estudiaron el efecto de la longitud de onda y de la presión del sistema sobre el rendimiento cuántico de productos provenientes de la reacción Tipo II en la fotólisis de la 2-pentanona encontrando que el rendimiento cuántico de ciclobutanol disminuye al aumentar la energía de la luz incidente y al disminuir la presión del sistema, mientras que la formación de acetona permanece constante con la variación de estos factores. Estos hechos caracterizan un estado vibracionalmente equilibrado como estado foto-reactivo para la formación del ciclobutanol.

La longitud de onda de irradiación presenta también efectos sobre la reactividad en la formación de productos selectivos provenientes de la fotoeliminación.

Así, por ejemplo, en la fotólisis de la 2-pentanona-4,5,5-d₃ que da como productos DHC-CHD y D₂C-CHD, a través de la abstracción de un D^α o de un H^α, se ha observado⁸² que la reacción de abstracción de D^α adquiere mayor importancia cuando decrece la longitud de onda de irradiación.⁸² Asimismo, en la fotólisis de cetonas que contienen H^α primarios y secundarios, el aumento de la energía de excitación incrementa la probabilidad de abstracción del H^α primario.⁷⁸

Efecto de la temperatura:

La mayor parte de los trabajos registrados en la literatura sobre el efecto de la temperatura en la reacción Tipo II, estudian el efecto de esta variable sobre los rendimientos cuánticos y la

distribución de productos.

Para una serie de cetonas alifáticas, tanto en fase líquida^{41,79,81,82} como en fase gaseosa,^{26,52,81,82} se ha encontrado que el rendimiento cuántico de fotoeliminación es independiente de la temperatura.

Pitta y colaboradores⁸³ y Barltrop y Coyle⁸⁴ investigaron el efecto de la temperatura sobre el rendimiento cuántico de formación de productos en la fotólisis de aril alquil cetonas; los cambios observados reflejan sólo el efecto en los valores relativos de las velocidades de los procesos de eliminación, ciclación y desproporciónación.

Barltrop y Coyle relacionan la variación del rendimiento cuántico de fotoproductos con la energía del enlace C-H involucrado en la abstracción intramolecular de hidrógeno. En las fotólisis de alquil fenil cetonas en solución de acetonitrilo encuentran que el rendimiento cuántico de fotoreacción aumenta con la temperatura cuando el enlace C-H comprometido en la reacción es primario, permanece constante en el caso de enlace secundario y disminuye en el enlace terciario. Este efecto se ha atribuido a las diferencias en energías de activación entre la reacción del birradical para formar productos y la desproporciónación de éste para dar la cetona en el estado fundamental.

Scaiano y Grotewold⁸⁵ determinaron los parámetros de Arrhenius para la abstracción de H "δ" en aril alquil cetonas con diferentes energías de enlace γ (C-H); estos datos se muestran en la tabla XI.

TABLA XI

Parámetros de Arrhenius en la abstracción de H " δ " en aril alquil cetonas.

<u>Cetona</u>	<u>E (kcal/mol)</u>	<u>log A (seg⁻¹)</u>	<u>log k_r (20°C)</u>
Butirofenona	6.95	12.08	6.93
Valerofenona	5.65	12.3	8.12
2-metil-5-fenil-5-pentanona	4.65	12.15	8.72

Nicol y Calvert⁵² encontraron una diferencia de 1,3 kcal/mol para la abstracción de un H " δ " primario con respecto a uno secundario. Además, se ha observado⁸² que el aumento de la temperatura en la fotólisis de la 2-pentanona-4,5,5-D₃ aumenta la probabilidad de la abstracción del D " δ " .

I.C Efecto del solvente en la fotólisis de cetonas:

En estudios fotoquímicos, la elección de un solvente es muy importante dado que hay pocas fotorreacciones que no son afectadas por el solvente. Una de las principales complicaciones que puede presentar un solvente es el de actuar como "quencher" de alguna de las

especies excitadas involucradas en la reacción.

Se ha demostrado que las cetonas alifáticas y aromáticas son capaces de abstraer átomos de H de varios solventes compitiendo esta reacción con la abstracción intramolecular.⁴⁴

Además de este efecto, se ha encontrado que cambios en el solvente pueden producir grandes variaciones en la eficiencia de formación de productos; por ejemplo, el rendimiento cuántico de la reacción Tipo II aumenta apreciablemente cuando aumenta la polaridad del solvente.^{59,70,73,74}

Se ha visto que el benceno y el $C Cl_4$, que podrían considerarse como solventes inertes, interactúan con los estados excitados de los compuestos carbonílicos.

Yip y Loufty³⁰ encontraron que el benceno actúa como "quencher" del estado triplete de la acetona y de la benzofenona como consecuencia de la formación de un complejo entre el estado triplete de la cetona y la molécula de benceno; las constantes de velocidad para este proceso de "quenching" se dan en la tabla III.

El tiempo de vida del triplete de la benzofenona es menor en $C Cl_4$ que en otros solventes. Este hecho se ha atribuido a efecto de átomo pesado³⁶ y a efectos de impurezas en el solvente,³⁷ sin embargo, podría pensarse en un proceso de "quenching" dado que otros estudios han demostrado que el singulete de cetonas alifáticas es "quencheado" por $C Cl_4$.^{38,39}

En la fotólisis de la di-isopropil cetona se ha observado la formación del par de radicales $C Cl_3^{\bullet} /$ isopropilo,³⁸ éste tiene como precursor el estado singulete (el estudio de la multiplicidad

del estado precursor de los radicales se realizó por el método denominado CIDEP, polarización dinámica nuclear inducida químicamente).

Del mismo modo, Guillet³⁹ encontró la formación de C_2Cl_6 y HCl en la fotólisis de acetona, 4-heptanona y 8-pentadecanona en solución de $C Cl_4$. Las constantes de velocidad de esta reacción fueron determinadas por medidas de fluorescencia. Los valores obtenidos se incluyen en la tabla XII. Se propone que ocurre transferencia de energía del singlete de la cetona al $C Cl_4$, según se representa en la ecuación (25):

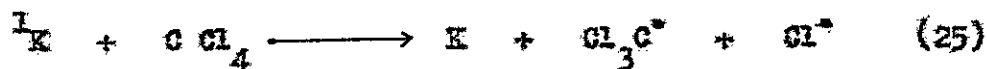


TABLA XII

Constantes de velocidad para el proceso de "quenching" de estados excitados por benceno y $C Cl_4$.

<u>Solvente</u>	<u>Cetona</u>	<u>k_q ($M^{-1} \text{seg}^{-1}$)</u>	<u>Ref.</u>
<u>"Quenching" del triplete</u>			
Benceno	Acetona	2.8×10^6	30
Benceno	Benzofenona	9.6×10^3	30
<u>"Quenching" del singlete</u>			
$C Cl_4$	Acetona	3.6×10^7	39
	3-pentanona	14.0×10^7	39
	4-heptanona	11.0×10^7	39
	5-nonanona	20.0×10^7	39
	8-pentadecanona	24.0×10^7	39
	12-tricosanona	26.0×10^7	39

I.H Reacciones bimoleculares

Entre las reacciones bimoleculares que puede dar un estado excitado de un compuesto carbonílico, figuran como principales:

- i) Las fotorreducciones.
- ii) Las fotoadiciones.

i) Fotorreducciones

Quando los compuestos carbonílicos se fotolizan en presencia de solventes hidrogenados, el proceso principal es la abstracción de hidrógeno del solvente. Este proceso de fotorreducción conduce a una serie de productos que dependen del camino que siguen los radicales formados inicialmente.

La eficiencia del proceso de fotorreducción del estado " $n\pi^*$ " de los compuestos carbonílicos puede atribuirse al electrón " n " altamente localizado sobre el oxígeno.

Se espera de este hecho, que la reactividad de la abstracción de un átomo de hidrógeno aumente de acuerdo a los siguientes factores:

- Con el incremento de la densidad electrónica en el átomo de hidrógeno que se abstrae.
- Con la disminución de la energía del enlace de hidrógeno que se abstrae.
- Con el aumento de la estabilidad del radical formado inicialmente.

Una de las reacciones más estudiadas es la fotorreducción de la benzofenona.⁹⁰⁻⁹³ Esta reacción se ha estudiado en presencia de una gran variedad de hidrocarburos. La constante de velocidad de este proceso varía entre $0,5 - 9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, mostrando una marcada correlación con la energía del enlace de hidrógeno que se abstrae.

Por otra parte, se ha encontrado que las cetonas alifáticas son fotorreducidas por sustratos capaces de dar hidrógeno. Así, en la fotólisis de la acetona en solvente ciclohexano⁷² y hexano⁹⁴ se ha hallado 2-propanol entre los productos de fotorreacción.

También se han determinado productos de fotorreducción en la fotólisis de la 3-pentanona, en una serie de solventes hidrogenados.⁹⁵

En cetonas que contienen $\text{H}^{\alpha} \delta^{\pi}$, la abstracción intramolecular de hidrógeno es un proceso de mayor importancia que la abstracción intermolecular. No obstante, se ha encontrado que el estado triplete de la 4-metil-2-pentanona da reacciones de fotorreducción en solventes tales como etil benceno, tolueno e isopropil benceno.⁹⁶

En general las fotorreducciones ocurren del estado triplete electrónicamente excitado y no desde el singulete. Esto puede reflejarse a) una menor velocidad de la reacción del estado singulete.

b) Un tiempo de vida más corto.

El único estudio que compara la reacción de fotorreducción desde ambos estados excitados, frente a un mismo sustrato, es la abstracción de hidrógeno desde el $(n\text{-butil})_3\text{Sn H}$ por el bisacetilo⁹⁷ mostrando

que el triplete es más reactivo ($k_{1K} = 3 \times 10^6$, $k_{3K} = 1.5 \times 10^7$ $M^{-1} \text{ seg}^{-1}$).

ii) Fotoadiciones:

Las reacciones de adición de compuestos carbonílicos a olefinas para formar oxetanos se han estudiado ampliamente.⁹⁸⁻¹⁰²

Hay dos mecanismos distintos para fotocicloadiciones, que dependen de la densidad electrónica del doble enlace olefínico.

En olefinas de alta densidad electrónica, en general, la adición ocurre a través del ataque del átomo de oxígeno deficiente de electrones del compuesto carbonílico ($n\pi^*$) sobre el estado fundamental de la olefina, formando un birradical intermediario, el cual isomeriza o se cierra para formar un oxetano. Este proceso ocurre tanto del estado singulete como del estado triplete electrónicamente excitado del compuesto carbonílico.

En olefinas deficientes de electrones, la fotocicloadición involucra el ataque del estado singulete excitado sobre la olefina para formar un complejo singulete, en el cual se transfiere un electrón desde el estado ($n\pi^*$) a la olefina. Este complejo reacciona estereoespecíficamente para dar oxetano o volver a los reactivos originales.

Un factor que puede limitar la eficiencia de la formación del oxetano es la posibilidad de transferencia de energía desde el triplete del compuesto carbonílico a la olefina. Este mecanismo es de mayor importancia en dienos conjugados, ya que la energía del

triplete de éstos es menor que en las monocolefinas.

De los resultados obtenidos en las reacciones de fotoexcitación de los estados singuleta y triplete de la acetona a 1-metoxi-1-buteno,¹⁰³ a nitrilos no saturados,¹⁰¹ y a diolefinas,¹⁰² tales como 1,3-butadieno, isopropeno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, y de los estados singuleta y triplete de la 2-pentanona a 1,3-butadieno¹⁰² se puede concluir que:

- El rendimiento cuántico de formación de oxetano es mayor desde el estado singuleta que desde el triplete.
- Las constantes de velocidad son similares en ambos estados excitados.

I.1 Objetivos del presente trabajo:

Este trabajo se ha realizado con el objeto de complementar la información dada en la literatura sobre los procesos primarios en la fotólisis de cetonas alifáticas que contienen hidrógeno en posición "γ" respecto al grupo carbonilo, en relación a los siguientes aspectos:

- Las discrepancias en los valores de tiempo de vida del estado triplete y rendimientos cuánticos de fotodescomposición provenientes desde ambos estados excitados.
- El efecto de la temperatura sobre la conducta fotoquímica de estas cetonas, con el objeto de obtener los parámetros cinéticos

de las reacciones involucradas.

- La influencia del solvente y de la fase sobre los procesos fotoquímicos primarios de estas cetonas.
- Los efectos de la energía del enlace δ (C-H), en los procesos fotoquímicos primarios provenientes desde ambos estados electrónicamente excitados.
- Los efectos de la "β" metil sustitución sobre las constantes de velocidad de los procesos primarios de estas cetonas.
- La descomposición desde estados vibracionalmente excitados.

II. TRABAJO EXPERIMENTAL

II.A Fotólisis en fase gaseosa:

La fotólisis en fase gaseosa de la 2-pentanona se llevó a cabo utilizando el sistema estático que se muestra en la figura 2, en la cual se ha excluido el diagrama del sistema de cromatografía gaseosa por razones de simplicidad.

El sistema consiste en esencia de una línea de vacío "C", que se evacúa en forma continua mediante una bomba mecánica y una difusora de mercurio (i). Entre esta última y "C" se ha intercalado una trampa fría "B", con el objeto de evitar que lleguen a la difusora y / o a la bomba mecánica las sustancias que se manejan en el sistema.

La parte "E" del sistema se utiliza para guardar los reactivos. Se han dibujado sólo dos recipientes por razones de simplicidad.

"F" se utiliza para introducir los reactivos a la línea.

"G" es la zona de medida y carga de los reactivos, en la que hay un manómetro de mercurio (L).

"D" conecta a un manómetro de Hg/ dibutil ftalato, cuya sensibilidad es 0,0923 torr/mm.

"H" es la celda de reacción, a la cual se conectó el manómetro de Hg/ dibutil ftalato (M).

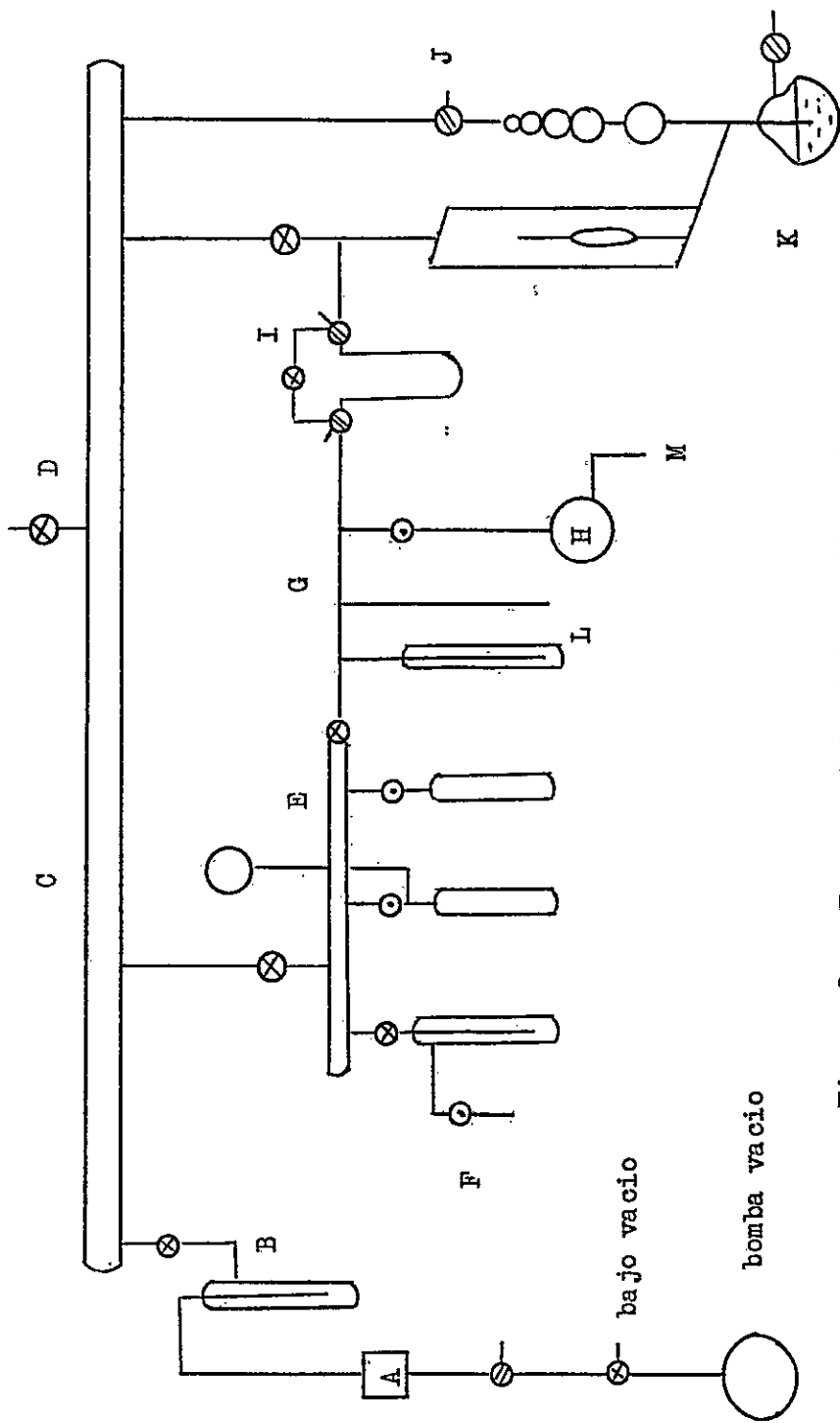


Figura 2: Esquema del sistema utilizado.

- ⊕ Llaves esmeriladas
- ⊖ Llaves sin grasa
- ⊕ Llaves doble vía
- ⊖ Hg

- " I " es el sistema de inyección a la cromatografía de las sustancias condensables a la temperatura del nitrógeno líquido.
- " J " conecta con el sistema de inyección de gases no condensables a la cromatografía.
- " K " es una bomba Fospler.

Celda de reacción:

Se utilizó una celda de vidrio Pyrex de 330 ml, sumergida en un baño de aceite termostatzado a 25°C .

Esta celda se iluminó mediante una lámpara de mercurio de presión media, Hanovia, 125 W, refrigerada por circulación de aire.

La luz se filtró usando 2 vidrios Pyrex de 2 mm de espesor, que trasmite a $\lambda > 2900 \text{ \AA}$.

Las intensidades usadas fueron del orden de 7×10^{11} cuantos/ seg ml.

Sistema de cromatografía gaseosa:

El sistema está descrito en la figura 3 :

- "H" corresponde al balón de hidrógeno (usado como gas portador), provisto de una válvula reguladora.
- "Q" es el detector de conductividad térmica, Gow-Mac, con filamentos

de tungsteno simples (9225); alimentado mediante una fuente de poder (Gow-Mac Instrument Co. Madison N.J.). La corriente se ajusto a 300 mámp. La señal del detector se recibió en un registrador de 1 mVolt (Speedowax).

"R" sistema de inyección de gases no condensables, conectado a la línea de vacío en "J" de la figura 2.

"I" sistema de inyección de gases condensables.

"T" es un tubo con sílica gel, mantenido a la temperatura del nitrógeno líquido, con el fin de eliminar la humedad u otras impurezas del gas portador.

"S₁" y "S₂" columnas de cromatografía.

Se utilizó una columna de alúmina activada, 40-60 Mesh, con 2% de escualano en tubo de 1/4" y 2 m de longitud, instalada en un baño de aceite termostatzado.

Procedimiento experimental:

Los reactivos previamente desgasados desde un baño frío, se introdujeron en la celda de reacción por expansión, con el fin de lograr una mezcla homogénea de ellos. Las respectivas presiones de carga se midieron en el manómetro diferencial conectado a la celda.

Los productos de reacción se fraccionaron en trampas a bajas temperaturas en 3 partes:

- 1) La fracción retenida a -100°C no se analizó.
- 2) De la fracción retenida a la temperatura del nitrógeno líquido se

analizó el etileno.

- 3) La fracción no condensable a la temperatura del nitrógeno líquido no se analizó.

II.B Fotólisis en fase líquida:

Todas las experiencias se realizaron en tubos Pyrex sellados, de 6 mm de diámetro exterior.

Los reactivos se desgasaron a la temperatura del nitrógeno líquido, conectando estos tubos a la línea de vacío en "F", (figura 2) .

Las fotólisis se realizaron iluminando con una lámpara de mercurio de presión media, Hanovia 125 W, refrigerada por circulación de agua, colocada frente a un portabombas circular acoplado a un agitador mecánico, sistema que permitió girar los tubos de reacción alrededor de la lámpara, con el objeto de que recibieran la misma intensidad de luz. Todo este sistema se introdujo en un baño termostático a temperatura regulada en $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

En las experiencias en que se hizo necesario variar la intensidad de la luz incidente, ésto se logró introduciendo en el paso de la luz mallas de alambre.

La intensidad de la luz absorbida se determinó empleando como actinómetro la fotólisis de la 2-heptanona y / o la acetona. Se trabajó bajo condiciones de igual absorción obtenidas ajustando las concentraciones de la cetona en estudio y la cetona usada como

actinómetro, de acuerdo con el valor relativo de sus coeficientes de absorción. Los valores relativos de los coeficientes de absorción se determinaron a distintas temperaturas y en el rango de longitud de onda comprendido entre 3050- 3200 Å, observándose que dicha relación permanecía constante.

Los productos de la fotólisis se analizaron por cromatografía gaseosa, en un cromatógrafo Gow-Mac, usando detector de conductividad térmica.

La cantidad de estos productos se determinó a partir de las alturas o áreas de las señales obtenidas, por calibración de soluciones estándar de concentración conocida.

Estudios de "quenching":

Para los estudios de "quenching" se prepararon soluciones de las cetonas en los solventes usados, a las cuales se agregaron diferentes cantidades de "quencher". Para cada gráfico de Stern-Volmer, se usaron 5 ó más concentraciones de este.

Los "quencher" empleados fueron:

- 1,3-pentadieno, en el estudio de las reacciones de Tipo II.
- Dietil amina, cuando se estudió la reacción Norrish Tipo I.

Después de cada fotólisis se analizaron los productos de reacción y el "quencher" no consumido (éste último sólo en las experiencias en que se usó 1,3-pentadieno). El análisis se hizo

por cromatografía gaseosa, utilizando una columna de 15 % de Apieson L sobre Chromosorb G, a temperatura de 85 °C.

Determinación del rendimiento cuántico de tripletes:

Se determinó por la isomerización sensibilizada del cis-1,3-pentadieno, empleando como actinómetro la isomerización sensibilizada por la acetona.

El isómero cis se usó como estándar interno.

El grado de isomerización se determinó trabajando a bajas conversiones, condiciones en las cuales el único proceso a considerar es cis \rightarrow trans. La cantidad de los isómeros en la mezcla de reacción se determinó por cromatografía gaseosa, utilizando una columna de β , β' -oxidipropionitrilo sobre Chromosorb G, que operaba a 0 °C.

Determinación de la influencia del solvente:

Se emplearon diferentes marcas de solventes a fin de eliminar el efecto de impurezas.

Las fotólisis se llevaron a cabo de la manera ya descrita.

Cuando se usó CCl_4 como solvente se analizó acetona, cloroformo y ácido clorhídrico. La acetona y el cloroformo se analizaron por cromatografía gaseosa, en una columna de Apieson L sobre Chromosorb G, operando a 85 °C.

El HCl se determinó diluyendo la solución fotolizada en agua y determinando el pH de esta solución. Este método introduce un error de 20 % en la concentración de HCl.

Reactivos usados:

2-pentanona:	Chem. Service o B.D.H. La cual fue destilada. No se detectaron impurezas por cromatografía gaseosa.
4-metil-2-pentanona:	Hopkin y Williams, grado analítico.
2-heptanona:	Fluka, pura.
2-octanona:	Fluka, pura.
5-metil-3-heptanona:	Kock Light Laboratories, pura.
5-metil-2-hexanona:	Poly Science Corporation, estándar analítico.
n-hexano:	Merck, grado espectroscópico.
benceno:	Se emplearon diferentes marcas: <ul style="list-style-type: none"> - Hopkin y Williams, puro. - Merck, para determinaciones de peso molecular. - Merck, grado espectroscópico. - Merck, grado espectroscópico, fotobromado y destilado. - B.D.H. para análisis.
acetona:	Hopkin y Williams . Previamente destilada.
isooctano:	Merck, grado espectroscópico.

Tetracloruro de carbono: Se emplearon diferentes marcas con el objeto de eliminar impurezas:

- Hopkin y Williams, reactivo de uso general.
- Carlo Erba, para análisis.
- U.C.B. Bruxelles, grado analítico.
- Merck, pro-análisis.
- Merck, grado espectroscópico, 99.7 % de pureza.
- Merck, grado espectroscópico, fotocromado y destilado.

cis-1,3-pentadieno: Fluka, pureza > 99.5 % .

1,3-pentadieno: Aldrich, mezcla de isómeros, con 23 % del isómero cis.

dietil amina: Fluka, grado analítico.

n-butanor Matheson Scientific, Co. Instr. Grade.

1,3-butadieno: Matheson Scientific, Co. Instr. Grade.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.A Fotofuquímica de la 2-pentanona en fase gaseosa:

El efecto del agregado de 1,3-butadieno y el efecto de la presión total modificada por el agregado de isobutano, sobre el rendimiento cuántico de etileno en la fotólisis de la 2-pentanona con $\lambda = 3130 \text{ \AA}$, a la temperatura de 25°C , se muestra en la tabla XIII.

Los datos obtenidos a presión total constante de 200 torr se muestran en la figura (4). En esta figura se puede observar que el agregado de 1,3-butadieno tiene un marcado efecto sobre el rendimiento cuántico de etileno, pero a presiones mayores que 35 torr este valor permanece constante.

Si se considera que las diolefinas son "quencher" selectivos de tripletes,²³⁻²⁹ a presiones de 35 torr de 1,3-butadieno, pueden considerarse "quencheados" todos los tripletes, quedando sólo la reacción proveniente del estado singulete electrónicamente excitado. Los datos que se muestran en la figura (4) indican que un 35 % de la reacción total proviene del estado singulete.

A partir de la ecuación (1), el valor de $k_q \tau_{3K}$ se puede determinar de la presión necesaria para disminuir a la mitad el valor máximo del rendimiento cuántico de etileno proveniente desde el triplete. El valor de $k_q \tau_{3K}$ se muestra en la tabla XIV.

TABLA XIII

Efecto del agregado de 1,3-butadieno y de la presión total sobre el rendimiento cuántico de etileno, en la fotólisis en fase gaseosa de la 2-pentanona. Temperatura: 25 °C, $\lambda = 3130 \text{ \AA}$, presión en torr.

<u>P_{catona}</u>	<u>P_{1,3-butadieno}</u>	<u>P_{total}</u>	<u>$\phi_{\text{etileno}} / (\phi_{\text{etileno}})_0$</u>
20	2.0	200	0.70
20	6.0	200	0.57
20	10.1	200	0.53
20	13.8	200	0.46
20	28.6	200	0.39
20	37.4	200	0.37
20	151.0	200	0.34
21	7.0	103	0.49
21	7.0	200	0.52
21	7.0	440	0.46
21	7.0	470	0.49
10.5	38.0	47.4	0.46
10.5	38.0	66.0	0.39
10.5	38.0	200.0	0.37
10.5	38.0	458.0	0.36

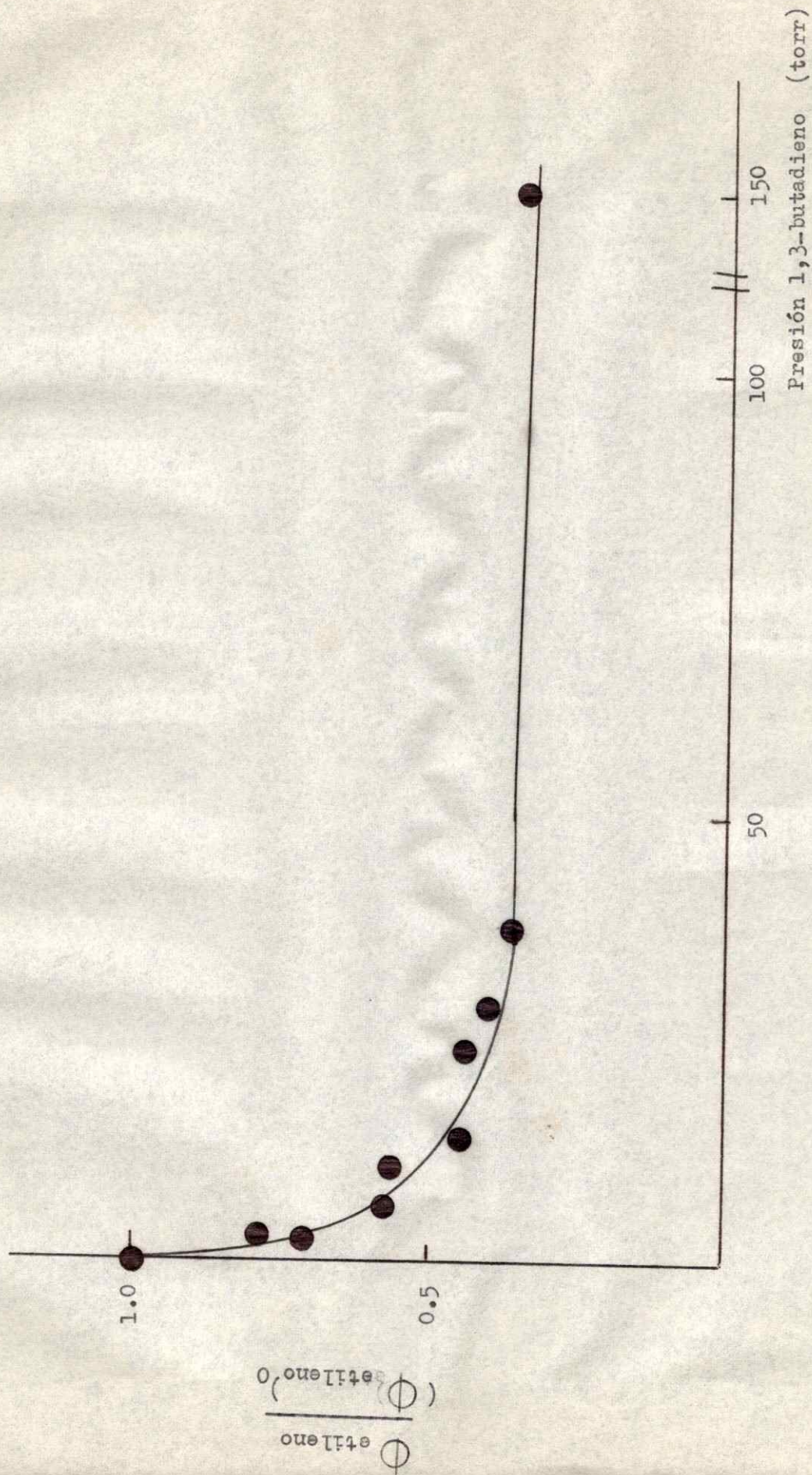


Figura 4: Efecto del agregado de 1,3-butadieno sobre el rendimiento cuántico de etileno en la fotólisis en fase gaseosa de la 2-pentanona.

Presión 2-pentanona: 20 torr, presión total: 200 torr, 25 °C, = 3130 Å.

III.B Fotoquímica de cetonas en fase líquida:

a) Determinación del tiempo de vida del estado triplete en solución de n-hexano:

El tiempo de vida del estado triplete de la 2-pentanona, 4-metil-2-pentanona, 2-heptanona, 2-octanona, 5-metil-3-heptanona y 5-metil-2-hexanona, se determinó por el método que involucra la transferencia de energía al 1,3-pentadieno.

El "quenching" del estado triplete se midió observando el cambio del rendimiento cuántico de productos provenientes de la reacción Norrish Tipo II, los cuales decrecen con el agregado de 1,3-pentadieno hasta alcanzar un valor constante.

Esta conducta es similar a la de otras cetonas alifáticas^{23,66} e indica que a estas concentraciones pueden considerarse todos los tripletes "quencheados", quedando sólo la reacción proveniente del estado singulete electrónicamente excitado.

Para determinar el tiempo de vida del estado triplete se trataron los datos obtenidos, según los gráficos de Stern-Volmer modificados.

En las figuras (5) y (6) se muestran estos gráficos para la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona respectivamente, en los cuales se da:

$$\frac{\phi_A^0 - \phi_A^\infty}{\phi_A - \phi_A^\infty}$$

en función de la concentración de "quencher".

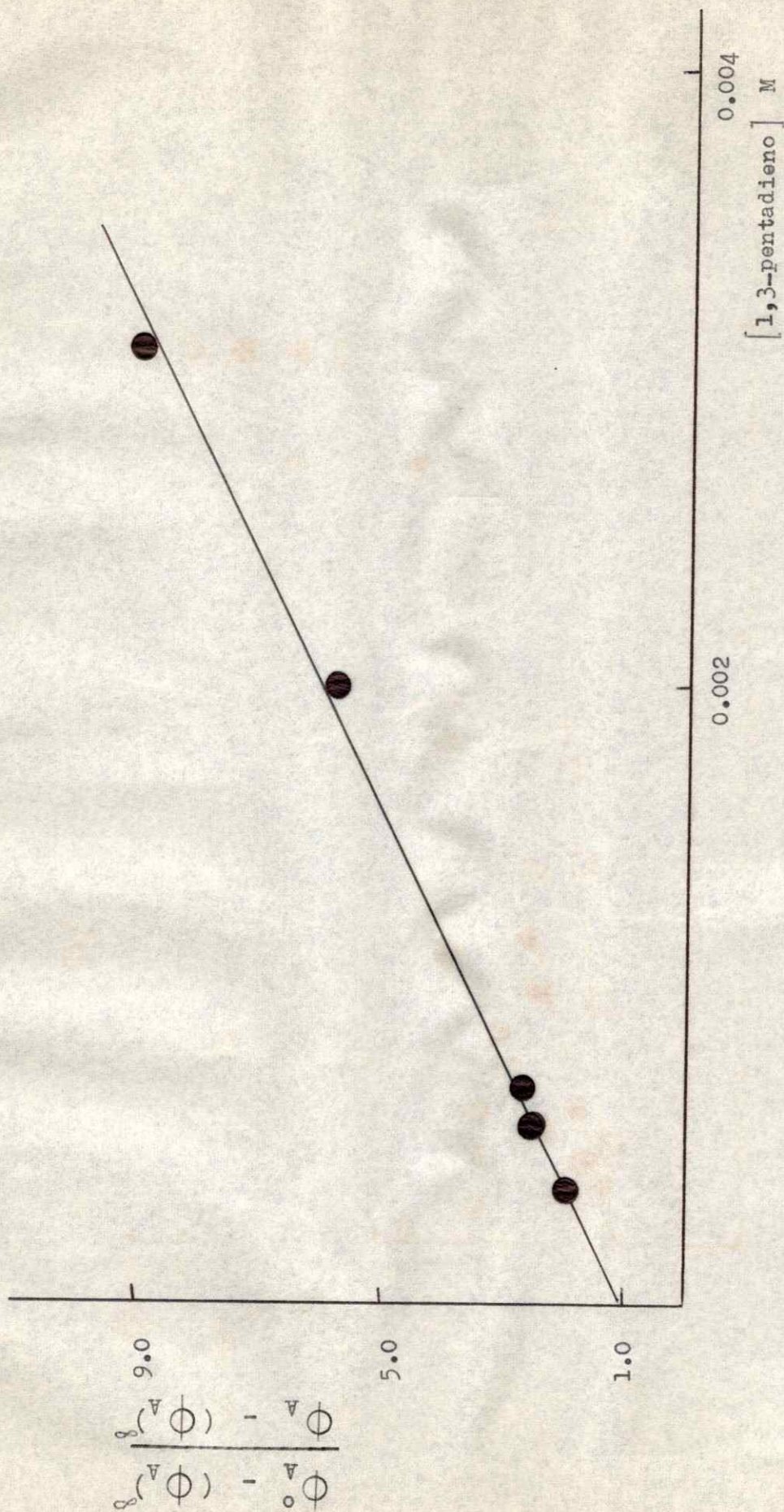


Figura 5: Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por 1,3-pentadieno.

Solvente: n-hexano, 20 °C.

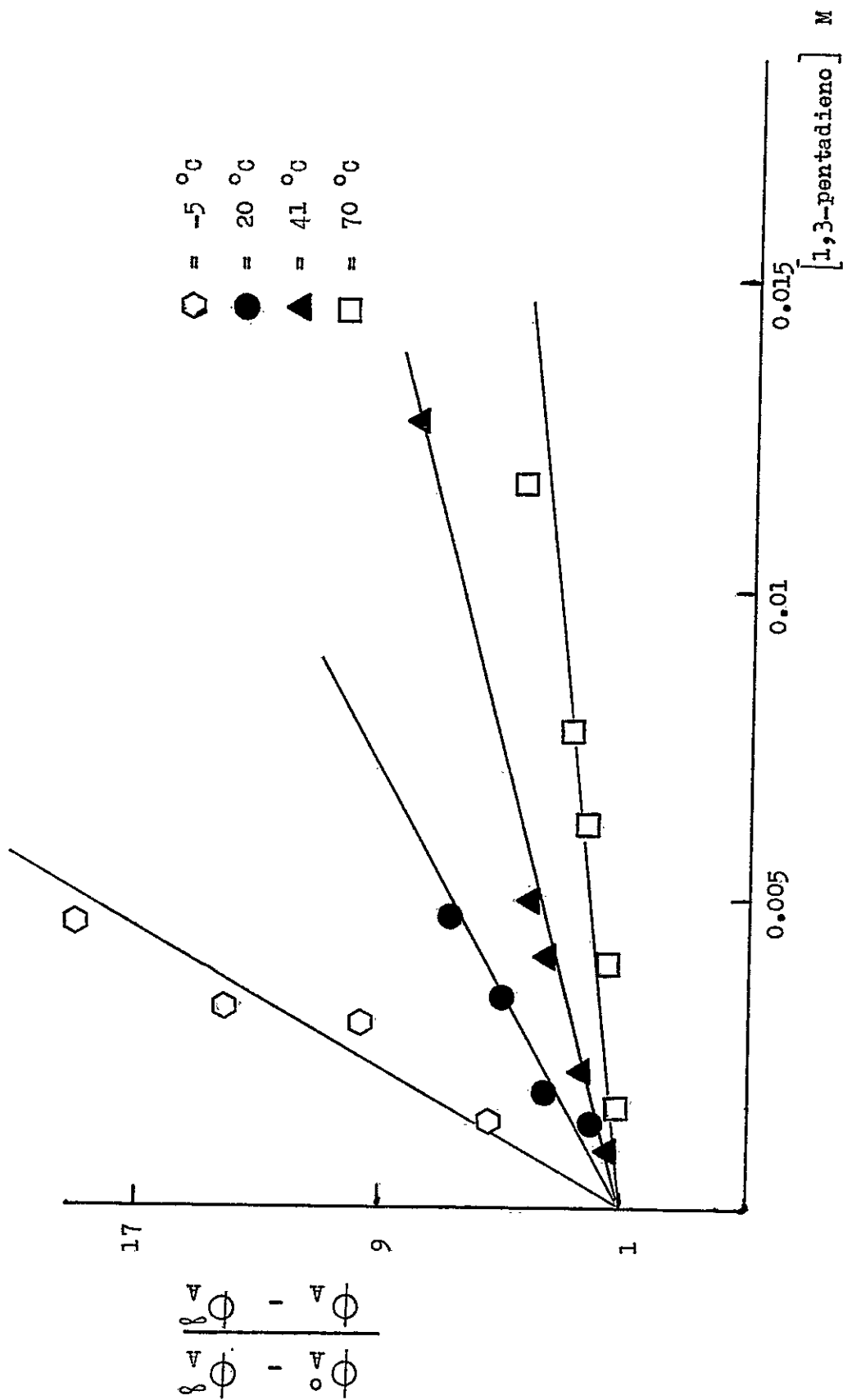


Figura 6 : Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 4-metil-2-pentanoa.

Solvente: n-hexano.

ϕ_A^0 = rendimiento cuántico de acetona en ausencia de "quencher".

ϕ_A^∞ = rendimiento cuántico de acetona a "quenching" total de tri-pletos.

ϕ_A = rendimiento cuántico de acetona en presencia de "quencher".

Los datos para la 4-metil-2-pentanona se obtuvieron en un rango de temperatura comprendido entre -5 y 70°C .

En la fotólisis de la 2-heptanona, 2-octanona, 5-metil-3-heptanona y 5-metil-2-hexanona se midió, como producto de la reacción Norrish Tipo II, la olefina. La figura (7) muestra el gráfico de Stern-Volmer modificado para la 2-heptanona.

Los valores de $k_q \tau_3 k$ así determinados se muestran en la tabla XIV.

Todos los datos se obtuvieron a bajas conversiones ($< 3\%$) y bajas concentraciones de acetona ($< 0.60\text{ M}$), para evitar efectos de conversión⁶⁶ y consumo de "quencher". Después de cada fotólisis se determinó la concentración de 1,3-pentadieno; si este valor era diferente del inicial, se empleó un valor medio. En los casos para los cuales el consumo de "quencher" fue superior a 30% , las experiencias fueron descartadas.

En la fotólisis de la 2-pentanona se estudió el efecto de la conversión, de la variación del tiempo de reacción y de la intensidad de la luz sobre el tiempo de vida del estado triplete. En la figura (8) y en la tabla XV se muestran algunos datos característicos.

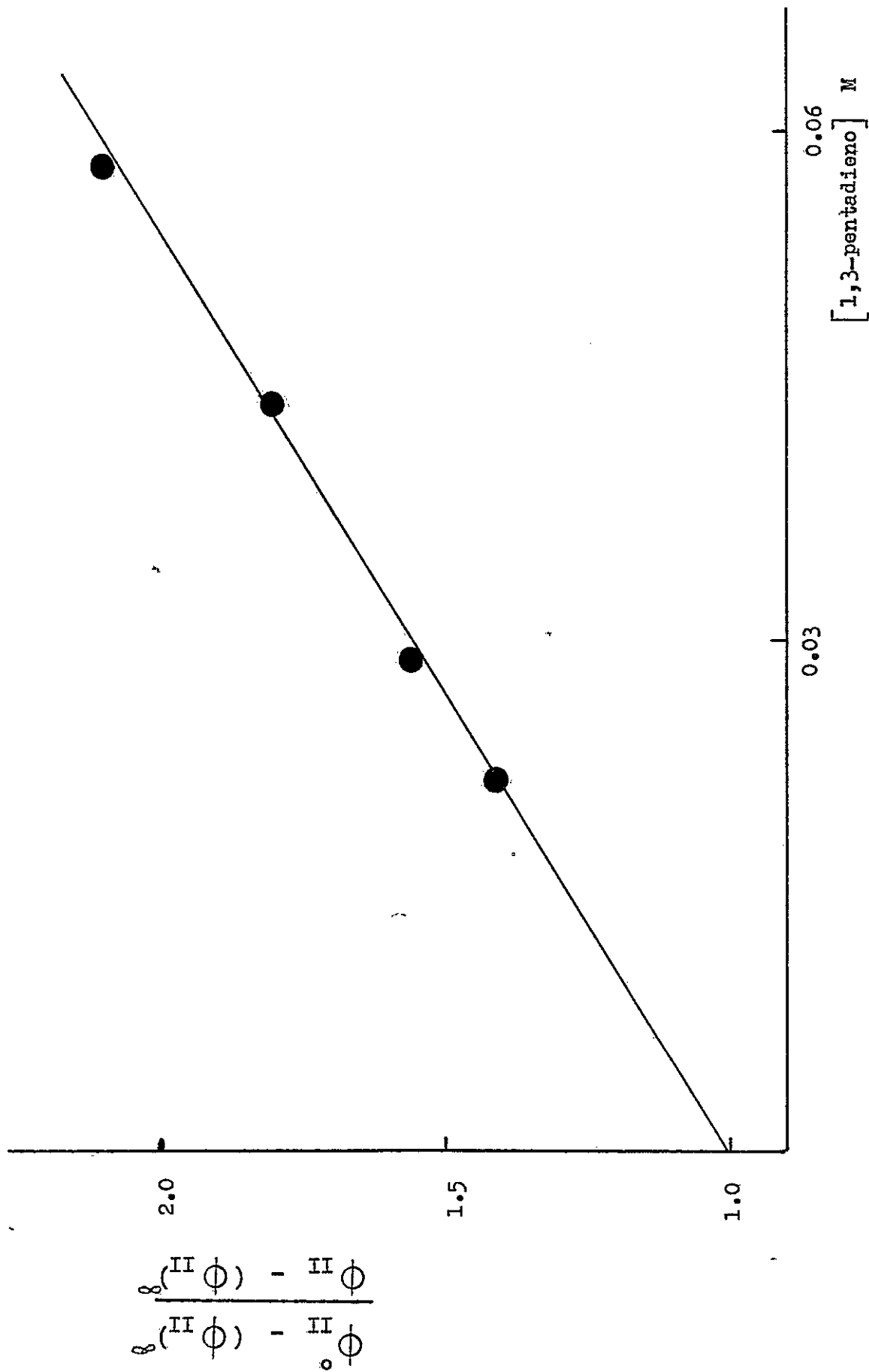


Figura 7 : Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-heptanona. Solvente: n-hexano, 20 °C.

TABLA XIV

Datos experimentales .

<u>Cetona</u>	<u>Solvente</u>	<u>Temperatura</u> (°C)	$k_q \frac{\tau}{K}$ (a) $K \times 10^{-3}$	(ϕ_{3K}) (d)	$\phi_{hidroc.}$ (j)
2-pentanona	fase gas	20	5.0 (b)	0.84	
	n-hexano	20	2.5		
	benceno	20	0.075		
	benceno	20	0.093 (e)		
4-metil-2-pentano-	benceno	20	0.15	0.83	
na.	n-hexano	-5	3.44	0.88	0.009
	n-hexanona	20	1.26	0.78	0.014
	n-hexano	41	0.57	0.70	0.028
	n-hexano	60	0.26	0.61	0.032
	n-hexano	71	0.19	0.55	0.034
	n-hexano	76	-	0.52 (e)	

CONTINUACION TABLA XIV.

Cetona	Solvente	Temperatura (°C)	$k_q \frac{3}{K}$ (M)	$(\phi) \frac{3}{K}$ (d)
2-heptanona	benceno	20	30	—
	n-hexano	-3	—	0,45
	n-hexano	20	18,6	0,31
	n-hexano	45	—	0,26
	n-hexano	70	—	0,21
5-metil-2-hexanona	benceno	20	8,5	—
	n-hexano	20	8,3	0,144
	n-hexano	44	—	0,139
	n-hexano	71	—	0,122
5-metil-3-heptanona	benceno	20	33,0	0,28
	n-hexano	20	47,0	0,26
2-octanona	benceno	20	40,0	—
	ciclohexano	20	28,5	—

CONTINUACION TABLA XIV

Getona	Solvente	Temperatura (°C)	$(\phi_{II})_{total}$ (F)	$(\phi_{II})_{L/K}$ (h)	$(\phi_{II})_{3K}$ (d)
2-pentanona	fase gas	20		0.088 (g)	0.162 (g)
	n-hexano	20	0.23	0.023	0.207
	benceno	20	0.054	0.019	0.035
4-metil-2-pentanona	benceno	20	0.061	0.028	0.033
	n-hexano	-5	0.21	0.025	0.19
	n-hexano	20	0.21	0.031	0.18
	n-hexano	41	0.21	0.047	0.16
	n-hexano	60	0.21	0.058	0.15
	n-hexano	71	0.21	0.065	0.15
	n-hexano	76	0.21	0.073	0.14

CONTINUACION TABLA XIV

Cetona	Solvente	Temperatura (°C)	$(\phi_{II})_{total}$ (z)	$(\phi_{II})_{1K}$ (b)	$(\phi_{II})_{3K}$ (d)
2-heptanona	benzene	20	0.176	0.081	0.095
	n-hexano	-3	-	0.056	0.14
	n-hexano	20	-	0.082	0.12
	n-hexano	45	-	0.10	0.10
	n-hexano	70	-	0.117	0.08
5-metil-2-hexanona	benzene	20	0.162	0.11	0.052
	n-hexano	20	0.160	0.11	0.050
	n-hexano	44	0.168	0.121	0.047
	n-hexano	71	0.174	0.138	0.036
5-metil-3-heptanona	benzene	20	0.10	0.058	0.042
	n-hexano	20	0.11	0.059	0.053
2-octanona	benzene	20	0.175	0.075	0.10
	ciclohexano	20	0.19	0.076	0.114

Referencias tabla XIV :

- (a) Determinado a partir del gráfico de Stern-Volmer para la reacción de fotocelminación, empleando como "quencher" 1,3-pentadieno.
- (b) Usando "quencher" 1,3-butadieno.
- (c) Determinado por isomerización cis \rightarrow trans del 1,3-pentadieno.
- (d) Determinado por isomerización cis \rightarrow trans del 1,3-pentadieno. Los valores son el promedio de 3 o más experiencias. Se toma como referencia $\phi_{3K} = 1$ para la acetona. Los valores obtenidos tienen un error de ± 0.05 a las temperaturas de -5 y -3 $^{\circ}\text{C}$, a temperaturas mayores el error es de ± 0.03 .
- (e) Valor calculado.
- (f) Los rendimientos cuánticos son exactos en $\pm 7\%$. Se toma como referencia $(\phi_{II})_{\text{total}} = 0.2$ para la 2-heptanona (Ref.41).
- (g) Suponiendo $(\phi_{II})_{\text{total}} = 0.25$ (Ref. 52,53).
- (h) Los rendimientos cuánticos son exactos en $\pm 15\%$.
- (i) Los rendimientos cuánticos son exactos en $\pm 7\%$.
- (j) Los rendimientos cuánticos son exactos en $\pm 10\%$, y se refieren al hidrocarburo proveniente de la reacción Norrish Tipo I.

Los errores dados se basan en la precisión de las medidas y su reproducibilidad. No se incluye el error introducido en la actinometría.

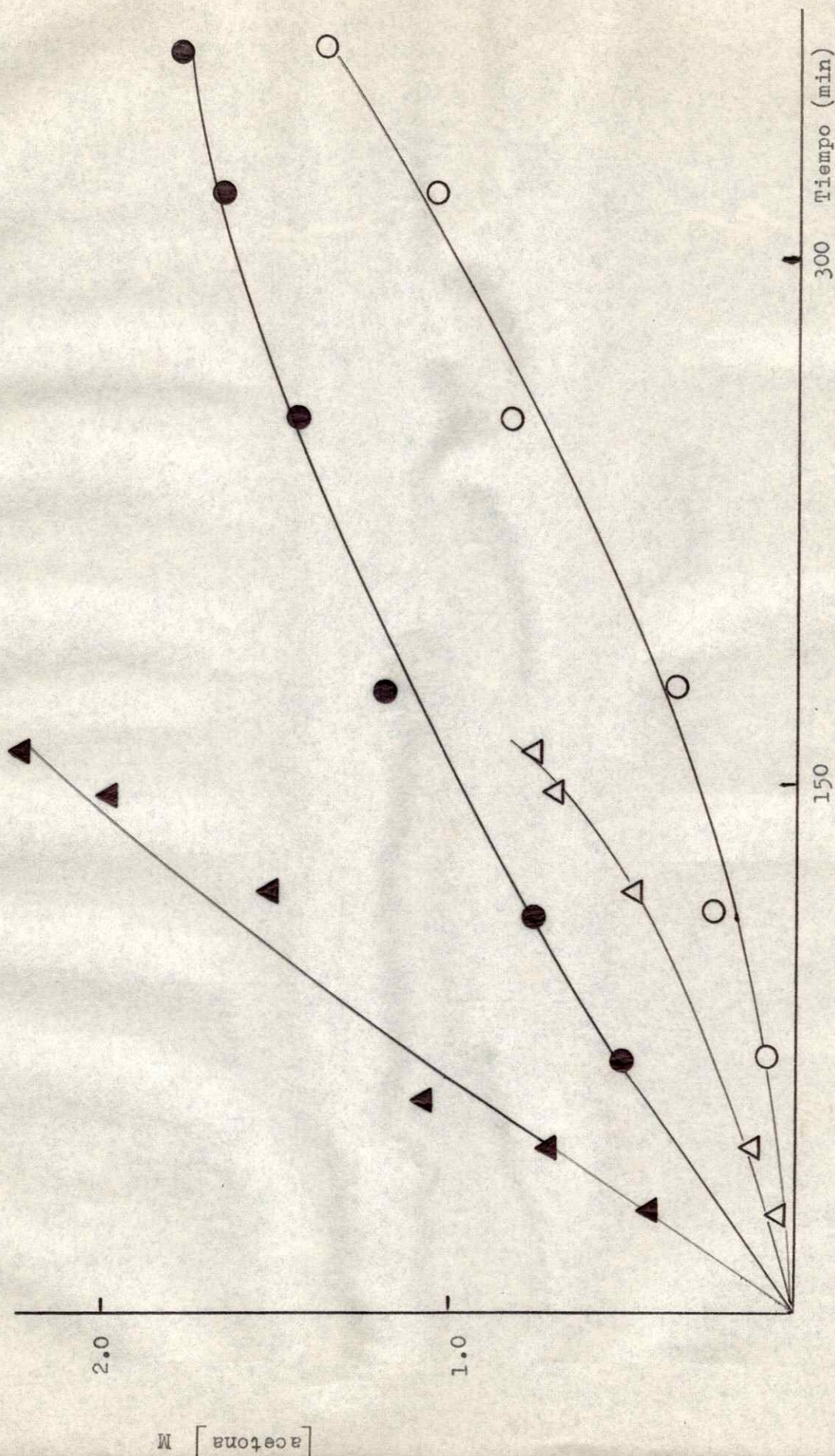


Figura 8: Efecto del tiempo de reacción sobre la formación de acetona, en la fotólisis de la 2-pentanona. Solvente: n-hexano, 20 °C.

● 2-pentanona 0.115 M
 ▲ 2-pentanona 0.58 M
 ○ 2-pentanona 0.115 M + 1,3-pentadieno 0.0034 M
 △ 2-pentanona 0.58 M + 1,3-pentadieno 0.0034 M

TABLA XV

Efecto de la conversión, del tiempo de reacción y de la concentración de cetona en la fotólisis de la 2-pentanona. Solvente: n-hexano, 25 °C, "quencher": 1,3-pentadieno.

<u>Cetona</u>	<u>"Quencher"</u>	<u>Tiempo de reacción</u>	$\frac{\phi}{\phi_0}$	<u>Conversión</u>
(M)	$\times 10^3$ (M)	(min)	$\frac{A}{A_0}$	(%)
0.115	3.45	72	0.18	
0.115	3.45	112	0.32	
0.115	3.45	177	0.29	
0.115	3.45	255	0.58	
0.115	3.45	320	0.62	
0.115	3.45	366	0.75	
0.58	4.0	180	0.58	
0.115	4.0	180	0.27	
0.015	4.0	180	0.25	
0.58	0.37	18	0.59	0.46
0.58	0.61	18	0.48	0.46
0.58	2.0	18	0.25	0.46
0.58	3.1	18	0.20	0.46
0.115	0.86	145	0.86	8.0
0.115	1.29	145	0.75	8.0
0.115	1.72	145	0.65	8.0
0.115	2.58	145	0.38	8.0
0.115	3.45	145	0.28	8.0

b) Determinación del tiempo de vida del estado triplete en solución de benceno:

El tiempo de vida del triplete de la 2-pentanona en solución de benceno se determinó por 2 técnicas diferentes:

- i) A partir de la disminución del rendimiento cuántico de formación de acetona por el agregado de 1,3-pentadieno.
- ii) Por medidas del rendimiento cuántico de la isomerización cis \rightarrow trans del 1,3-pentadieno.

En la figura (9) se muestra la dependencia del rendimiento cuántico de sensibilización con la concentración de cis-1,3-pentadieno. De este gráfico y usando la ecuación (9) se obtiene el valor de $k_q \tau_{3K}$.

El tiempo de vida del triplete de la 4-metil-2-pentanona, 2-heptanona, 2-octanona, 5-metil-3-heptanona y 5-metil-2-hexanona en benceno, se determinó a partir de la disminución del rendimiento cuántico de los productos de fotoeliminación en presencia de 1,3-pentadieno. Los valores de $k_q \tau_{3K}$, así obtenidos se incluyen en la Tabla XIV.

c) Determinación del rendimiento cuántico total de la reacción Norrish Tipo II:

Esto se midió a través de la determinación del rendimiento cuántico de fotoproductos provenientes la reacción Tipo II,

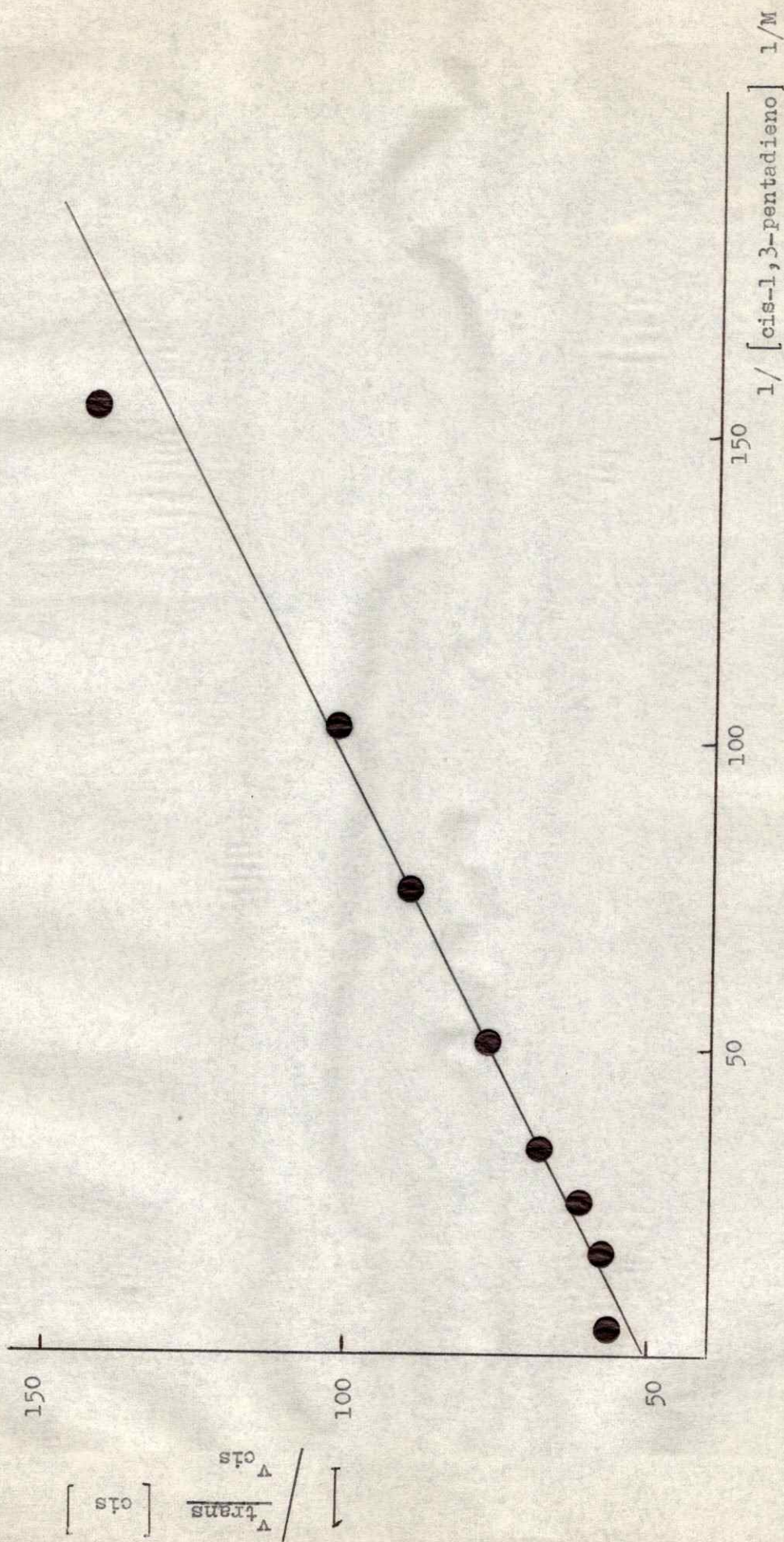


Figura 9 : Variación del rendimiento cuántico de isomerización cis \rightarrow trans del cis-1,3-pentadieno sensibilizada por 2-pentanona en función de la concentración de cis-1,3-pentadieno.

Solvente: benceno. Temperatura: 20 °C.

usando como actinómetro la fotólisis de la 2-heptanona.

Trabajando bajo condiciones de igual absorción de la luz por parte de la cetona en estudio y de la 2-heptanona, se puede obtener el rendimiento cuántico de fotoproductos provenientes de la reacción Norrish Tipo II, usando la ecuación (26):

$$\left(\phi_{II}\right)_K = \frac{(II)_K}{(II)_{2\text{-heptanona}}} \left(\phi_{II}\right)_{2\text{-heptanona}} \quad (26)$$

en que $(II)_{2\text{-heptanona}}$ y $(II)_K$ son las concentraciones de productos provenientes de la reacción Norrish Tipo II, obtenidas cuando se fotoliza 2-heptanona y K simultáneamente y en condiciones idénticas.

El $\left(\phi_{II}\right)_{2\text{-heptanona}}$ se tomó igual a 0,2 e independiente de la temperatura y del solvente.⁴¹

La razón $(II)_K / (II)_{2\text{-heptanona}}$ se determinó en el rango de temperatura comprendido entre -5 y 70 °C, encontrándose que permanecía constante en la 4-metil-2-pentanona, pero presentaba pequeñas variaciones en la 5-metil-2-hexanona. Los valores así obtenidos se incluyen en la tabla XIV.

d) Determinación de la contribución de los estados 1K y 3K a la reacción Norrish Tipo II:

El rendimiento cuántico de productos de la reacción Norrish Tipo II proveniente del estado singulete y triplete, se determinó a partir de medidas de "quenching" con 1,3-pentadieno, en

solución de n-hexano como de benceno.

Estos valores se dan en la tabla XIV, en la cual se puede ver que el rendimiento cuántico de la reacción proveniente del estado singlete aumenta con la temperatura.

En la fotólisis de las cetonas que contienen hidrógeno primario o secundario en posición "γ" respecto al grupo carbonilo, se observa que el porcentaje de la reacción Norrish Tipo II proveniente del estado singlete obtenido en solución de benceno es mayor que el obtenido en solución de n-hexano, en tanto que en cetonas con H "γ" terciario este porcentaje se mantiene prácticamente constante.

e) Determinación del rendimiento cuántico de tripletes (ϕ_{3K}):

El rendimiento cuántico de tripletes se determinó a partir del rendimiento cuántico de isomerización cis \rightarrow trans del 1,3-pentadieno, tanto en solución de n-hexano como de benceno.

Como actinómetro se usó acetona, suponiendo que su rendimiento cuántico de tripletes es 1 en todo el rango de temperatura empleado.^{6,11}

Si se acepta que la velocidad de decaimiento del triplete de la diolefina es igual para todas las cetonas que actúan como sensibilizadores,^{104,105} trabajando en condiciones de igual absorción, la ecuación (27) puede escribirse como:

$$\phi_{3P} = \phi_{3A} \frac{(R_{\text{trans}})_K}{(R_{\text{trans}})_A} \quad (27)$$

ϕ_{3p} = rendimiento cuántico de tripletes del 1,3-pentadieno, obtenido en la fotólisis de mezclas cis-pentadieno / acetona.

ϕ_{3A} = rendimiento cuántico de tripletes de la acetona.

R_{trans} = velocidad de producción del isómero trans.

A concentraciones de diolefina tales que se pueda considerar todos los tripletes "quencheados", el valor de ϕ_{3p} se puede suponer igual al valor del rendimiento cuántico de tripletes de la acetona en estudio.

Los valores así obtenidos se dan en la tabla XIV.

f) Determinación del rendimiento cuántico de la reacción Norrish Tipo I en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona en solvente n-hexano:

Esta reacción sólo se midió en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona, se analizó el isobutano como producto típico de la fragmentación Norrish Tipo I.

A bajas temperaturas, el rendimiento cuántico de isobutano mostró dependencia con la intensidad de la luz, lo que se atribuyó a reacciones secundarias de los radicales isobutilos (distintas de abstracción de hidrógeno).

Para que el rendimiento cuántico de isobutano sea una medida del rendimiento cuántico de la reacción Tipo I se hizo necesario hacer dos aproximaciones:

- i) $\phi_{\text{isobutano}}$ se extrapoló a intensidad de luz cero.
- ii) Se agregó a la mezcla de reacción isooctano, (una fuente de enlaces C-H terciarios débiles). Las concentraciones de isooctano empleadas (0.5 a 1 M) no "quenchean" el estado excitado de la cetona, ya que el valor del rendimiento cuántico de acetona permanece constante.

Bajo estas condiciones se obtuvieron valores de $\phi_{\text{isobutano}}$ constantes, los cuales se muestran en la tabla XIV.

Como "quencher" selectivo de la reacción Tipo I proveniente del estado triplete se usó dietil amina,¹⁰⁶ pero presenta el inconveniente de que hay una cantidad apreciable de "quenching" del estado singuleto antes de que todos los tripletes puedan considerarse "quencheados".

Cuando se añadió dietil amina a la 4-metil-2-pentanona, se encontró que decrecía, tanto el rendimiento cuántico de acetona como el de isobutano, pero la relación $\phi_{\text{acetona}} / \phi_{\text{isobutano}}$ permanecía constante. En la tabla XVI se muestra este efecto.

Los resultados de esta tabla indican que a todas las temperaturas se tiene:

$$\frac{(\phi_{\text{isobutano}})_{3K}}{(\phi_{\text{isobutano}})_{1K}} \gg \frac{(\phi_A)_{3K}}{(\phi_A)_{1K}} \quad (23)$$

A 20 °C, la relación (23) sugiere que menos del 12 % del isobutano proviene del estado singuleto, luego $(\phi_{\text{isobutano}})_{3K}$ es menor que 10^{-3} , a 70 °C este valor es menor que 0.01.

TABLA XVI

Efecto del agregado de dietil amina sobre la producción de acetona e isobutano en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona. Solvente: n-hexano.

Temp. (°C)	Amina (M)	Acetona (M)×10 ³	Isobutano (M)×10 ³	Acetona ----- Isobutano
41	0.049	6.3	0.48	13.1
41	0.073	5.6	0.41	13.6
41	0.093	4.1	0.30	13.6
60	0.048	9.4	0.82	11.4
60	0.073	7.7	0.69	11.1
60	0.097	5.3	0.53	11.0
71	0.005	7.2	1.34	5.3
71	0.01	6.5	1.14	5.7
71	0.025	6.1	1.03	5.9
71	0.05	5.3	0.95	5.6

g) "Quenching" del estado triplete de la 2-pentanona y de la 4-metil-2-pentanona por benceno:

La velocidad de "quenching" por benceno del estado triplete de la 2-pentanona y de la 4-metil-2-pentanona se determinó, midiendo los efectos del agregado de benceno sobre el rendimiento cuántico de acetona en n-hexano.

A bajas concentraciones de benceno, se obtuvieron gráficos de Stern-Volmer normales para ambas cetonas. Estos se muestran en las figuras (10) y (11), en las cuales se da:

$$\frac{\phi_A^{\circ} - (\phi_A^{\circ})_{1K}}{\phi_A - (\phi_A^{\circ})_{1K}} \quad \text{en función de la concentración de benceno.}$$

En que:

ϕ_A° = rendimiento cuántico de acetona en ausencia de "quencher".

$(\phi_A^{\circ})_{1K}$ = rendimiento cuántico de acetona proveniente del estado singulete, en ausencia de benceno.

ϕ_A = rendimiento cuántico de acetona en presencia de benceno.

Además en las figuras (10) y (11) se puede observar que estos gráficos presentan curvatura a concentraciones altas de benceno. Pero el valor de $k_q \tau_{1K}$ se determinó a partir de la primera pendiente. Los valores obtenidos se muestran en la tabla XVII.

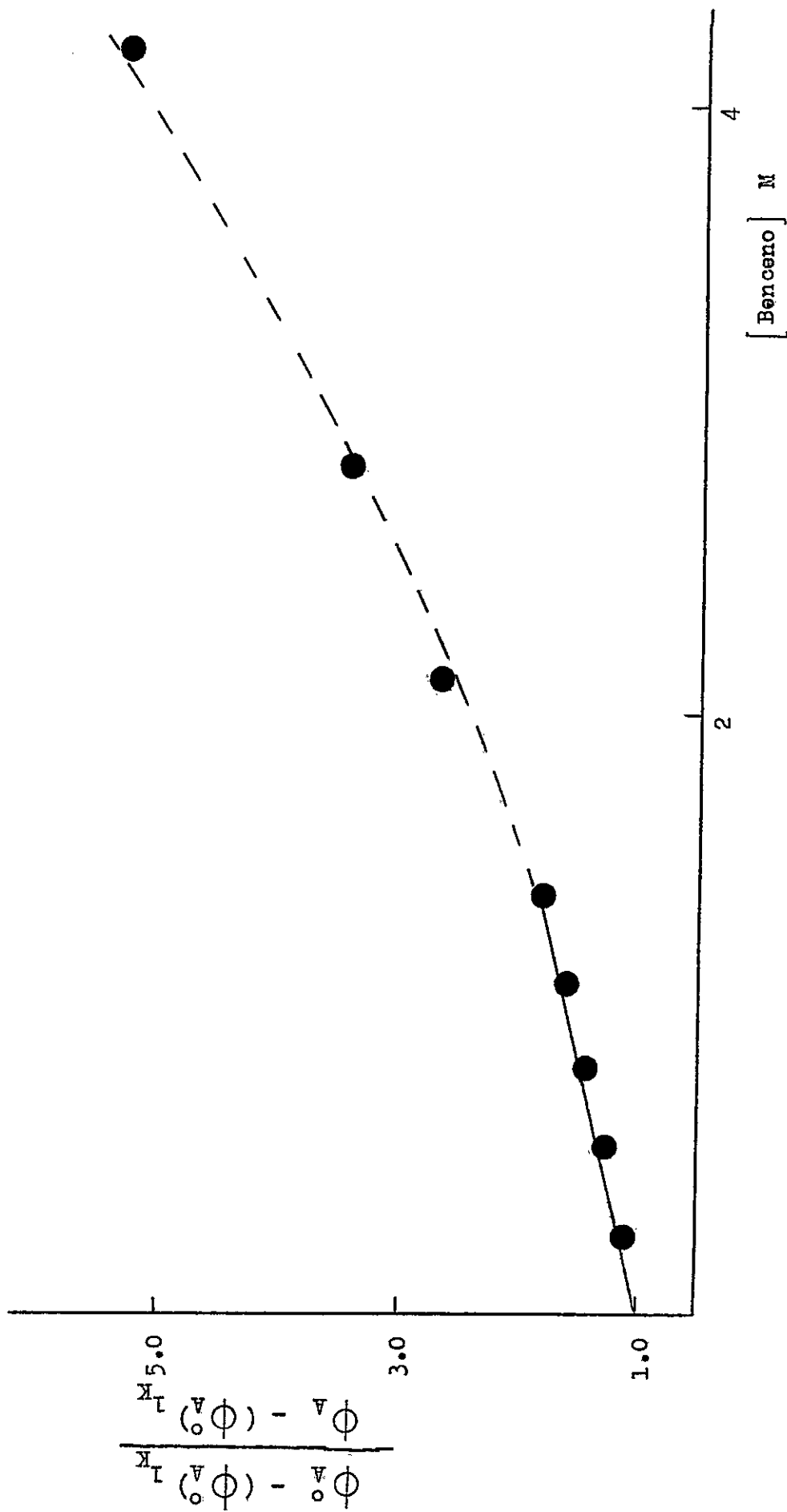


Figura 10: Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentano-
na por benceno.

Solvente: n-hexano, 20 °C.

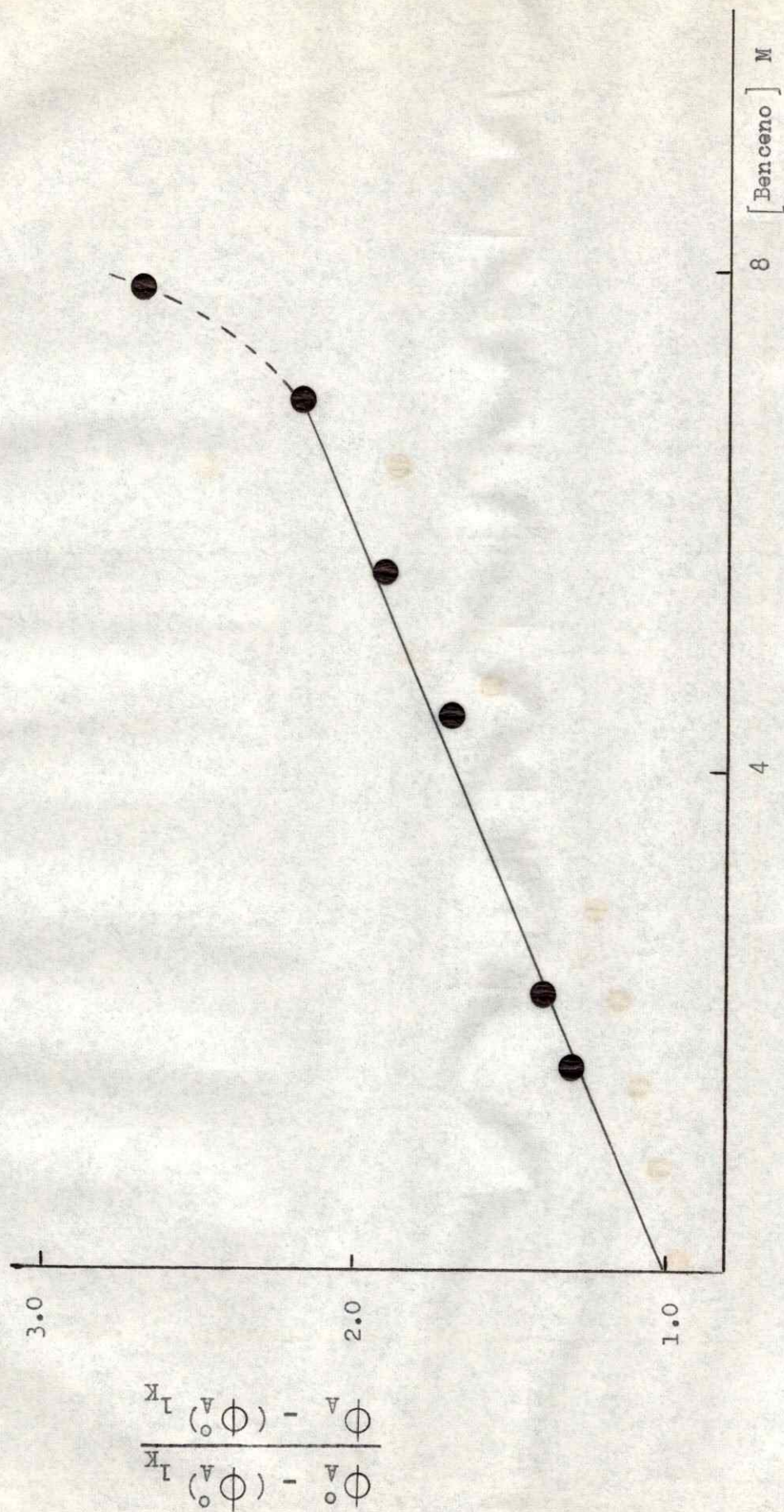


Figura 11: Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 4-metil-2-pentanona por benceno.

Solvente: n-hexano, 20 °C.

h) "Quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por tetracloruro de carbono:

La velocidad de "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por $C Cl_4$ se determinó en forma similar a la descrita previamente, para el "quenching" por benceno.

El gráfico de Stern-Volmer se muestra en la figura (12). Se observa que éste es lineal sólo a bajas concentraciones de $C Cl_4$ e independiente de la concentración de cetona y del $C Cl_4$ empleado.

El valor de $k_q \tau_{3K}$ se determinó de la pendiente de la figura (12), en el rango de bajas concentraciones de $C Cl_4$. Este se incluye en la tabla XVII.

TABLA XVII

Constantes de velocidad para el "quenching" del estado triplete de cetonas por benceno y tetracloruro de carbono.

<u>Cetona</u>	<u>"Quencher"</u>	$\frac{k_q \tau_{3K}}{M^{-1}}$
4-metil-2-pentanona	benceno	0.17
2-pentanona	benceno	0.50
2-pentanona	tetracloruro de carbono	3.4

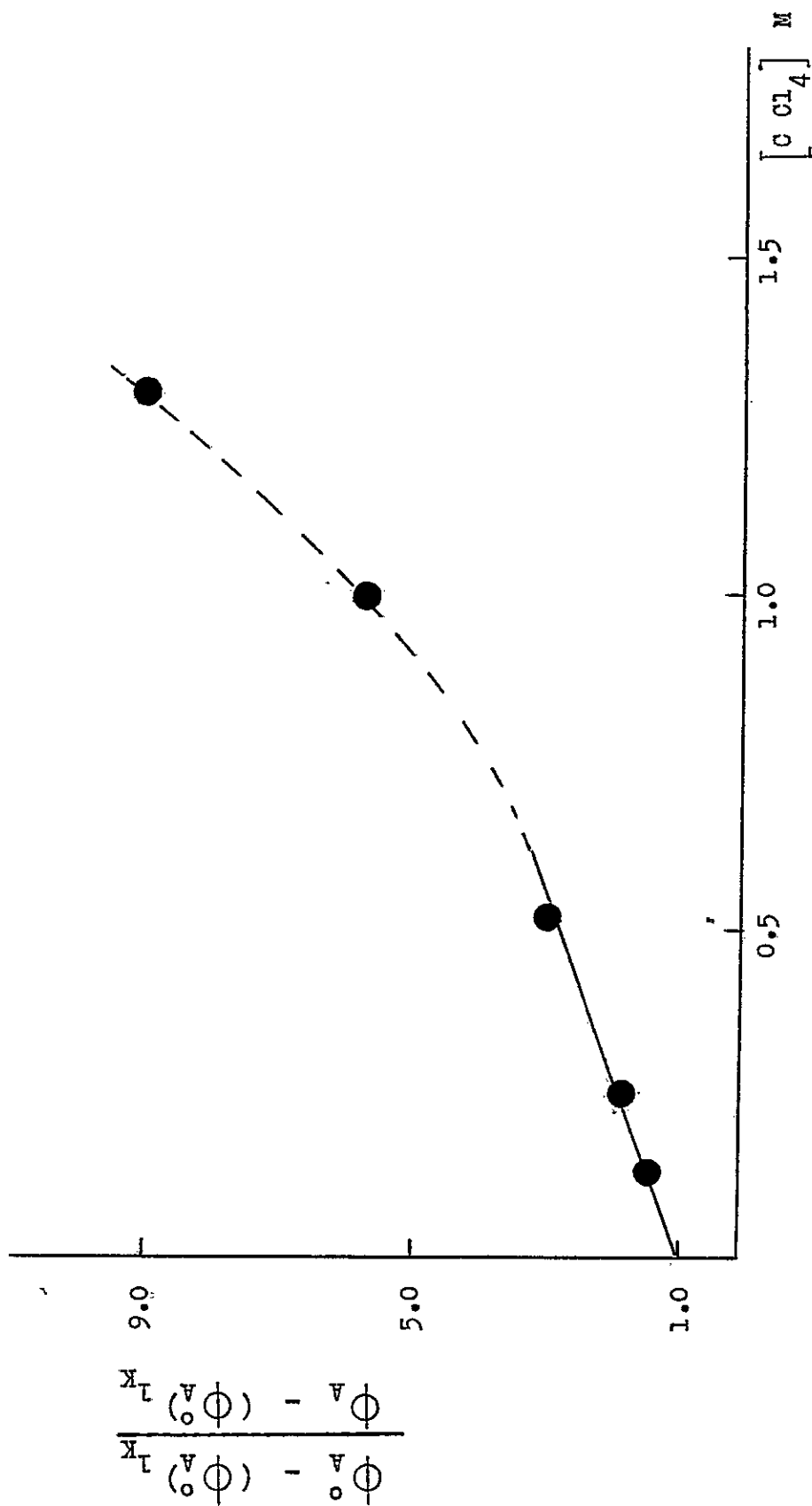


Figura 12: Gráfico de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona. por tetracloruro de carbono.

Solvente: n-hexano, 20 °C.

Quando se fotolizó acetona en presencia de $C Cl_4$, se encontró ácido clorhídrico y cloroformo entre los productos de reacción. Los rendimientos cuánticos de estos productos en función de la concentración de $C Cl_4$ agregado se muestran en la tabla XVIII.

A altas concentraciones de $C Cl_4$, se observó que el rendimiento cuántico de $H Cl$ tiende a 1, mientras que el rendimiento cuántico de cloroformo decrece. Esto se puede atribuir a la recombinación de los radicales $C Cl_3^{\bullet}$ formados en el proceso primario.

En algunas experiencias realizadas con 2-pentanona en presencia de $C Cl_4$, se determinó el rendimiento cuántico de $H Cl$. Los valores obtenidos se incluyen en la tabla XVIII. Se puede observar que el rendimiento cuántico de HCl aumenta con el agregado de $C Cl_4$, en tanto que el rendimiento cuántico de acetona, proveniente de la reacción de fotoeliminación, decrece.

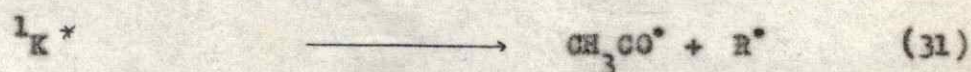
TABLA XVIII

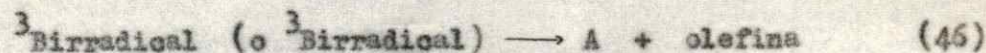
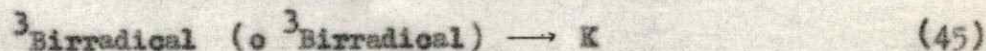
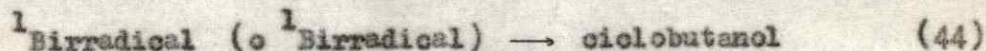
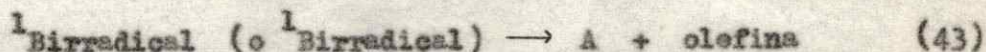
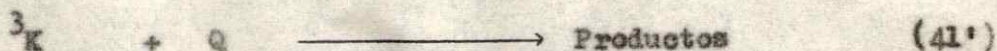
Fotoquímica de la acetona y de la 2-pentanona en presencia de tetracloruro de carbono. Temperatura: 20 °C, solvente: n-hexano.

<u>Cetona</u>	<u>C Cl₄ (M)</u>	<u>φ_{CHCl₃}</u>	<u>φ_{HCl}</u>	<u>φ_A</u>
Acetona	0.033	0.38	0.4	-
	0.048	0.37	0.5	-
	0.258	0.29	0.74	-
	0.516	0.31	0.75	-
	5.16	0.17	0.99	-
2-pentanona	0.149	-	0.35	0.11
	0.258	-	0.38	0.17
	1.023	-	0.45	-
	1.29	-	0.47	-
	2.58	-	0.52	0.05

IV. DISCUSION

Los resultados obtenidos para las cetonas estudiadas se interpretarán en función de la serie de procesos representados en las ecuaciones (29) - (47) :





La nomenclatura utilizada en el esquema anterior es la descrita en la figura 1. (A = acetona).

En este mecanismo se han despreciado los siguientes procesos, pues resultan ser de poca importancia bajo las condiciones de trabajo, fluorescencia,³⁻⁶ fosforescencia,⁸ ruptura en "α" para dar radicales metilos y RCO[•]¹⁹ y el proceso de cruce entre sistemas (³K → K).^{2,8}

Además, en el análisis del comportamiento fotoquímico de las cetonas en solución se despreciarían los procesos provenientes de estados con excitación vibracional.

IV.A Fotólisis de la 2-pentanona en fase gaseosa:

IV.A-a Descomposición del estado singlete vibracionalmente excitado ($^1K^*$):

En los datos mostrados en la tabla XIII, se puede ver que el rendimiento cuántico de etileno proveniente del estado singlete electrónicamente excitado depende de la presión total. Esto sugiere que la desactivación colisional y el proceso de descomposición Tipo II son competitivos.

En la figura (13) se muestran los valores de la relación

$$\frac{\phi_{C_2H_4}}{(\phi_{C_2H_4})_{P_\infty}}$$

obtenidos a "quenching" total de tripletes en función de

la presión total. Aquí $\phi_{C_2H_4}$ significa rendimiento cuántico de etileno para cada presión y $(\phi_{C_2H_4})_{P_\infty}$ se refiere al rendimiento cuántico de etileno a presión infinita.

La similitud de estos resultados y los obtenidos para el cambio de fluorescencia con la presión total,¹⁰⁷ (datos que se incluyen en la figura (13)), sugieren que aun a $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ y presiones menores que 100 torr hay descomposición del estado singlete electrónica y vibracionalmente excitado.

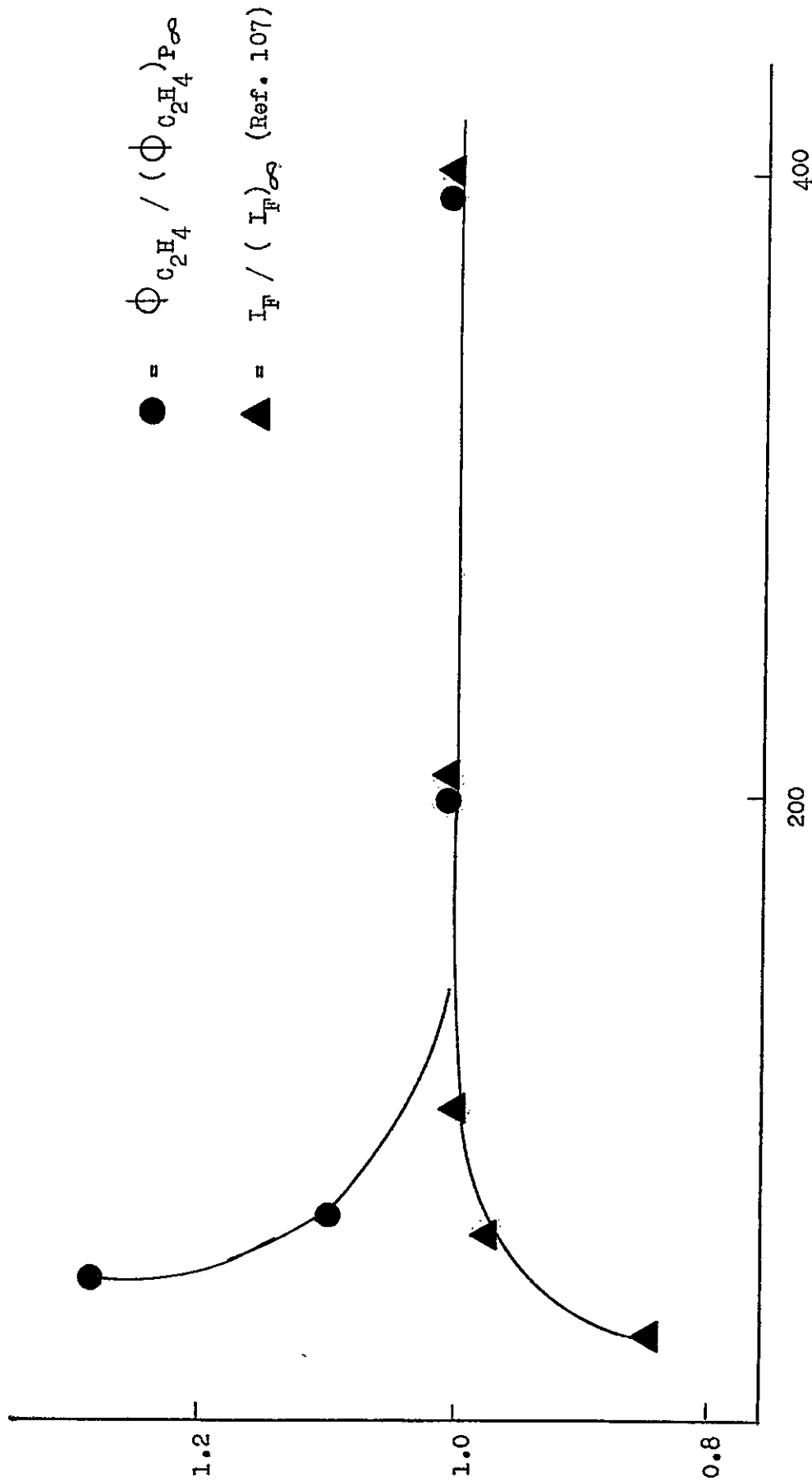
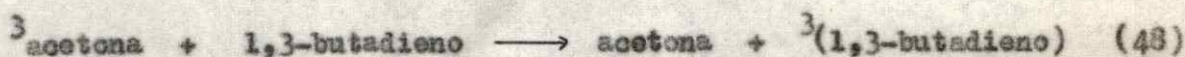


Figura 13: Efecto de la presión total sobre el rendimiento cuántico de etileno a "quenching" total de tripletes.
 Temperatura: 25 °C, $\lambda = 3130 \text{ \AA}$, butano añadido.
 Presión 2-pentanona: 20 torr.

Por otra parte, el hecho de que a presiones mayores que 100 torr no varíe el rendimiento cuántico de etileno obtenido a "quenching" total de tripletes, y que este efecto sea paralelo al observado para el rendimiento cuántico de fluorescencia, indican que no hay contribución de descomposición del estado triplete vibracionalmente excitado.^{2,11,19}

IV.A-b Tiempo de vida del triplete:

El tiempo de vida del estado triplete de la 2-pentanona puede ser evaluado a partir del valor de $k_q \tau_{3K}$ obtenido de la figura (4). Si se supone que k_q es similar a la constante de velocidad para la reacción:



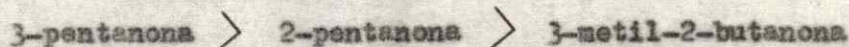
y adopta el valor de $k_q = 8.35 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ obtenido para esta reacción,¹⁰⁸ puede calcularse el tiempo de vida del triplete de la 2-pentanona cuyo valor se presenta en la ecuación (49):

$$\tau_{2\text{-pentanona}} = 6 \times 10^{-7} \text{ seg} \quad (49)$$

Este valor es mayor que el obtenido por Wetsack y Noyes,²⁶ pero a las presiones usadas por estos autores, la desactivación del singlete vibracionalmente excitado no es completa y por lo tanto los datos de la figura (3) de la referencia (26), involucran el

efecto de 1,3-butadieno sobre los estados 3K y $^1K^*$.

El tiempo de vida del triplete obtenido (ecuación 19) muestra el siguiente orden:



esta tendencia está de acuerdo con los datos de Ausloos y Rebbert.¹⁰⁹

A partir del mecanismo propuesto, trabajando a presiones mayores que 100 torr, en que todas las moléculas vibracionalmente excitadas se han termalizado y a presiones constantes de 1,3-butadieno, puede deducirse la ecuación (50):

$$\phi_{C_2H_4} = a + b / \tau_{^3K} + c \quad (50)$$

en que a , b y c son parámetros independientes de la presión.

De los valores dados en la tabla XIII, obtenidos a presión constante de 1,3-butadieno (7 torr) y a presiones totales mayores que 100 torr, se observa que el rendimiento cuántico de etileno no depende de la presión total, por lo tanto, $\tau_{^3K}$ tampoco dependerá.

IV.B Fotólisis de la 2-pentanona en fase líquida:

Reacciones del estado singlete:

En general, el rendimiento cuántico de la reacción Tipo I del estado singlete para cetonas que contienen H "γ", es muy bajo,^{41,52} por tanto esta reacción puede descartarse en la siguiente

discusión.

Hay dos maneras de interpretar las reacciones provenientes del singulete. Una es suponer que hay un mecanismo concertado y un mecanismo a través de un birradical, los cuales van en paralelo, y otra es considerar que toda la reacción procede a través de un birradical el cual puede reaccionar antes de alcanzar su equilibrio geométrico.^{67,110} Por simplicidad se supondrá que todas las reacciones ocurren a través de un birradical, lo que descarta la ecuación (35). Luego las reacciones que se considerarán desde este estado son las que conducen a 3K , 1 Birradical y Tipo I.

Con estas suposiciones se deduce la ecuación (51):

$$\phi_{3K} = \frac{k_{36}}{k_{33} + k_{34} + k_{36}} \quad (51)$$

dado que $k_{34} \ll k_{33} + k_{36}$, la ecuación (51) puede ser escrita como (52):

$$\left(\frac{1}{\phi_{3K}} - 1 \right) = \frac{k_{33}}{k_{36}} \quad (52)$$

Si se conocen los valores de ϕ_{3K} y k_{36} , puede determinarse el valor de la constante de velocidad para la abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete.

Los valores previamente determinados para el rendimiento cuántico de tripletes (ϕ_{3K}) de la 2-pentanona son 0.63 (en solución

de n-hexano¹⁸) y 0.81 (en solución de benceno⁶⁷). En el presente trabajo se ha determinado nuevamente este valor, obteniéndose 0.84 ± 0.03 (en solución de n-hexano). La diferencia entre estos valores aún no se ha podido explicar, pero hay sugerencias que los valores publicados por el grupo de Yang son bajos.^{18,67}

Se ha encontrado que el valor de k_{36} es casi independiente de la sustitución en el carbono β (ver tabla I); por lo tanto, tomando el valor de k_{36} dado para la 2-butanona⁵ ($5.2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$) y $\phi_{3K} = 0.84$, puede obtenerse que a 20°C

$$(k_{33})_{2\text{-pentanona}} = 1 \times 10^8 \text{ seg}^{-1} \quad (53)$$

Este valor será discutido posteriormente.

Reacciones del ¹Birradical:

Si se define $^1\beta$ por la ecuación (54):

$$^1\beta = \frac{\phi_{II}^{1K}}{1 - \phi_{3K}} \quad (54)$$

nuestros datos conducen a:

$$(^1\beta)_{2\text{-pentanona}} = 0.14 \quad (55)$$

Para la 2-pentanona se sabe que^{23,24} se cumple la relación

$$k_{44} \ll k_{42} + k_{43} \quad (56)$$

Por consiguiente, si las únicas reacciones del 1 Birradical son (42), (43) y (44), se tendrá la ecuación (57):

$$^1\beta = \frac{k_{43}}{k_{42} + k_{43}} \quad (57)$$

Luego el valor que se obtiene para $^1\beta$ implicaría en el caso de la 2-pentanona que el 1 Birradical da productos de fotocliminación con una velocidad ~ 6 veces menor que con la que se regenera la cetona en el estado fundamental.

Reacciones del 3 Birradical:

Si se define $^3\beta$ como la eficiencia con que el 3 Birradical da productos de fotocliminación, se tiene la ecuación (58):

$$^3\beta = \frac{\phi_{II}^{3K}}{\phi_{3K}} \quad (58)$$

El mecanismo propuesto conduce a la relación (59):

$$^3\beta = \frac{k_{46}}{k_{45} + k_{46} + k_{47}} \quad (59)$$

con lo cual se obtiene la ecuación (60):

$$^3\beta = 0.24 \quad (60)$$

En la ecuación (59) no se tomó en cuenta la reacción de ruptura en " α ", pero a 20 °C, se ha encontrado que su contribución es despreciable⁸¹ ($\phi_I < 10^{-3}$), de modo que el error introducido en el cálculo de $^3\beta$ es pequeño.

De las ecuaciones (55) y (60) puede verse que $^3\beta > ^1\beta$. Resultados similares se han obtenido para otras cetonas alifáticas¹⁸ (vease tabla VII). Este hecho puede atribuirse a la mayor probabilidad del 1 Birradical para regenerar la cetona al estado fundamental, ya que no tiene que invertir su spin antes de volver el hidrógeno abstraído por el grupo carbonilo al C " α ". Así, este proceso puede tener lugar antes de que ocurra la rotación alrededor de los enlaces (C - C), con lo que el birradical puede adquirir una conformación favorable para el proceso de eliminación o ciclación. Por otra parte, el 3 Birradical presumiblemente debe invertir su spin antes de volver el hidrógeno, romperse o ciclarse. Luego en el tiempo en que se verifica la inversión de spin pueden haber muchas rotaciones de los enlaces, confiriéndole al birradical conformaciones a partir de las cuales el proceso de eliminación o ciclación resulta favorecido con respecto a la vuelta del hidrógeno al C " α ".

Tiempo de vida del estado triplete:

A partir del valor de $k_q \tau_{^3K}$ obtenido de la figura (5) y considerando k_q en solución de n-hexano igual a $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ ²¹, se obtiene la ecuación (61):

$$\tau_{2\text{-pentanona}} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ seg} \quad (61)$$

Este valor es 1 a 2 ordenes de magnitud mayor que los valores publicados en la literatura, (ver tabla V).

Además del efecto de la conversión ya estudiado,⁶⁶ se ha encontrado efecto del tiempo de reacción e intensidad de la luz absorbida sobre los valores de ϕ_A / ϕ_A^0 .

En los datos mostrados en la tabla XV, vemos que el incremento del tiempo de reacción, de la concentración de cetona y de la conversión aumentan el valor de ϕ_A / ϕ_A^0 , lo que conduce en el cálculo del tiempo de vida del estado triplete a obtener valores menores.

Hay principalmente 2 fuentes de error que tienden a dar valores elevados de ϕ_A / ϕ_A^0 a altas conversiones:

- 1) La acumulación de productos en la fotólisis de la 2-pentanona pura (curvatura hacia abajo en la figura 8).
- 2) El consumo de "quencher", en la fotólisis de mezclas de 2-pentanona / 1,3-pentadieno (curvatura hacia arriba en la figura 8). Este consumo aumenta con la conversión, con la concentración de cetona y con la disminución de la intensidad de la luz, por lo que se atribuye a la adición de los radicales al doble enlace de la diolefina.

Luego la discrepancia entre los distintos valores dados en la literatura se atribuyen a factores experimentales, tales como conversión, tiempo de fotólisis, concentración de cetona e intensidad de la luz.

IV.C Comparación de la fotoquímica de la 2-pentanona en fase gaseosa y en solución:

De los valores obtenidos se ve que el tiempo de vida del estado triplete en solución de n-hexano (ecuación 61) es aproximadamente 2 veces más corto que el obtenido en fase gaseosa (Ec. 49). Esta diferencia no puede ser atribuida sólo a la fotorreacción con el solvente,¹⁸ ya que los resultados de Wagner y Hammond^{23,24} indican que el consumo de 2-pentanona es similar a la cantidad de acetona y ciclobutanol producidos. Pero esta diferencia en el tiempo de vida no es demasiado significativa, puede ser consecuencia de las incertezas en el método empleado para su determinación, principalmente en el valor de k_q supuesto para el "quenching" del estado triplete de cetonas por diolefinas.

Los valores determinados por diferentes autores para el rendimiento cuántico total de etileno en fase gaseosa varían entre 0.25 y 0.3 y son prácticamente independientes de la presión total,²⁶ longitud de onda y temperatura.⁷⁸ Estos valores son similares a los obtenidos en fase líquida (ver tabla V), lo que implica que el rendimiento cuántico de etileno total no depende de las condiciones experimentales.

Sin embargo, hay grandes diferencias en la proporción de reacción Norrish Tipo II que proviene del singulete en solución y en fase gaseosa. Esto puede deberse a un mayor rendimiento cuántico de tripletes o a una diferente conducta del birradical en ambas fases.

Los únicos valores de rendimiento cuántico de tripletes determinados en fase gaseosa son: un valor de 0.16 obtenido por Cundall,¹¹ el cual es extremadamente bajo, pues se basa en la suposición de que el único proceso que tiene lugar entre los tripletes de la 2-pentanona y el cis-2-buteno es la transferencia de energía electrónica y un valor de 0.55 determinado por Lissi y Abuin¹¹¹ que ha sido medido a partir de la emisión sensibilizada del biacetilo, en condiciones tales que todos los tripletes de la cetona pueden considerarse "quenched" y el estado singlete vibracionalmente termalizado.

Si se toma como correcto el valor de $\phi_{3K} = 0.55$ en fase gaseosa, podemos ver que hay un notable aumento del rendimiento cuántico de tripletes al pasar a solución. Esto puede ser consecuencia de un valor menor de k_{36} o uno mayor de k_{31} en fase gaseosa, respecto a los valores obtenidos en solución. Pero con los valores publicados en la literatura no puede hacerse predicción alguna.

La fracción de birradicales que dan reacción Norrish Tipo II desde ambos estados puede calcularse de los valores de ϕ_{3K} anteriormente citados. Los valores así obtenidos se muestran a continuación:

<u>Singlete</u>		<u>Triplete</u>	
<u>fase gaseosa</u>	<u>fase líquida</u>	<u>fase gaseosa</u>	<u>fase líquida</u>
0.21 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.25 ± 0.02

De estos resultados se puede observar que la conducta

del ³Birradical es la misma en ambas fases. Sin embargo, existe una apreciable diferencia en la conducta del ¹Birradical en fase gaseosa y en solvente inerte.

Este hecho podría implicar que alguna fracción del ¹Birradical genere la cetona al estado fundamental antes de que la rotación interna separe el H "γ" del C, ya que la rotación es mayor en fase gaseosa, la fracción de birradicales que dan productos de fotoeliminación también será mayor.

IV.D Fotofísica de la 4-metil-2-pentanona:

Reacciones del estado singulete:

Los valores obtenidos para el ϕ_{3X} en función de la temperatura y la ecuación (52) permiten obtener los valores de la razón k_{33} / k_{36} a distintas temperaturas. Estos valores se muestran en un gráfico de Arrhenius en la figura (14), de la cual se obtiene la ecuación (62) :

$$\log \frac{k_{33}}{k_{36}} = 2.5 - 4.2 / \Theta \quad (62)$$

en que $\Theta = 0.0046 T$.

La relación (62) indica que la reacción (33), tiene una energía de activación de $E_{33} = 4.2 + E_{36}$. Tomando el valor de k_{36} publicado para la 2-butanona,⁵ se puede estimar el factor

pre-exponencial para la reacción (33), obteniéndose el valor dado en la ecuación (63):

$$\log A_{33} = 11.2 + 0.75 E_{36} \quad (63)$$

Dado que E_{36} probablemente es pequeña,^{11,13} puede concluirse que el valor del factor pre-exponencial para la abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete, es similar al encontrado para la abstracción intramolecular de hidrógeno en tripletes aromáticos⁸⁵ y concuerda con el esperado para una reacción adiabática que tiene lugar a través de un complejo activado formado por un anillo de 6 miembros.¹¹²

Por otra parte, con el valor de k_{36} supuesto, se obtiene la ecuación (64) :

$$(k_{33})_{20^\circ\text{C}} = 1.4 \times 10^8 \text{ seg}^{-1} \quad (64)$$

Este valor es algo mayor que el de la 2-pentanona (ecuación 53) lo que se puede relacionar con el número menor de H "γ" en la 2-pentanona, si bien este valor es menor que la corrección estadística para el número de hidrógenos "γ" abstraibles.

Reacciones del ¹Birradical:

La fracción de moléculas que da productos Norrish Tipo II, del estado singulete se calcula a través de la ecuación (54). Los valores obtenidos se muestran en la tabla XIX, en la cual se observa que esta fracción es prácticamente independiente de la tempe-

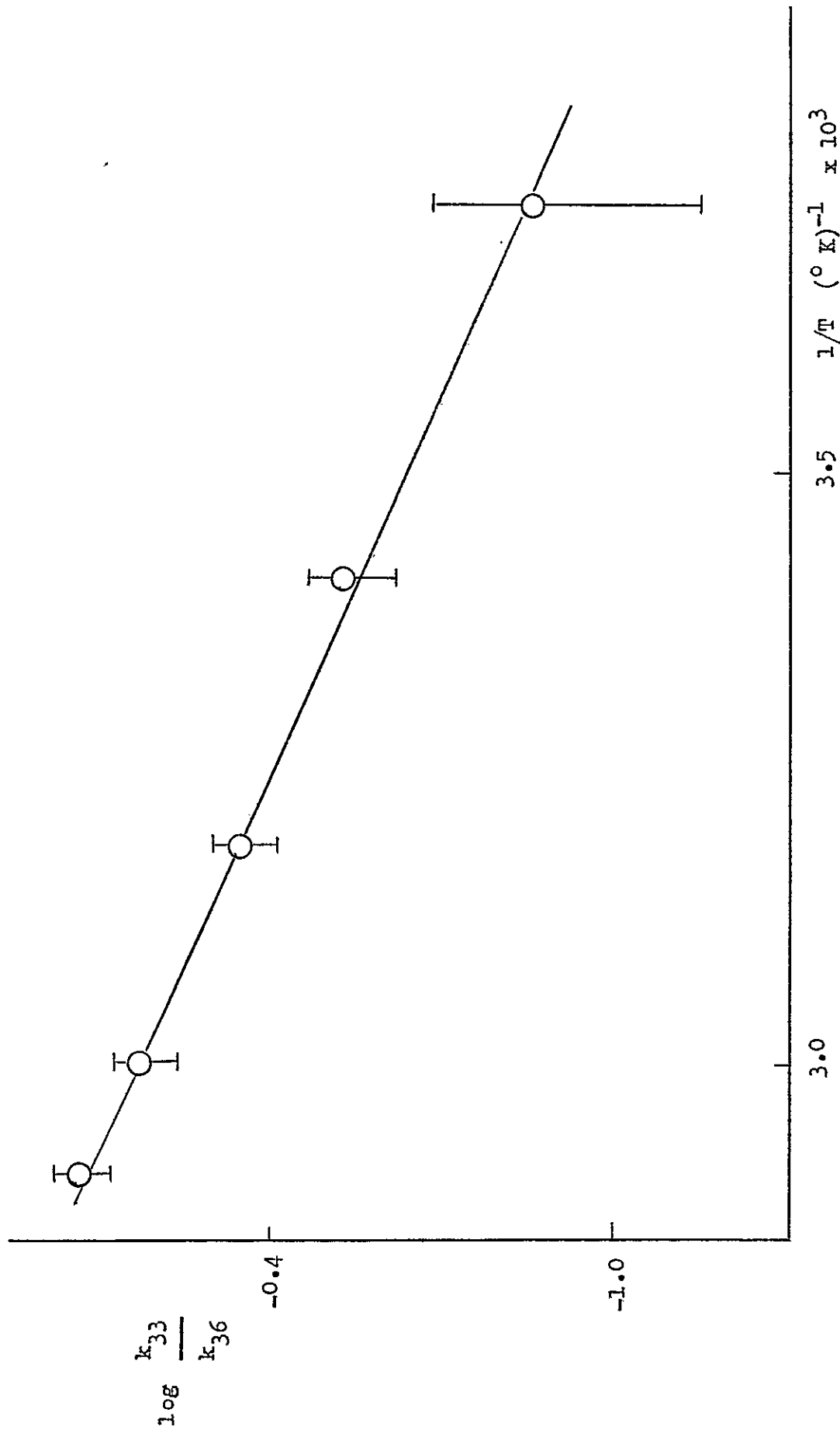


Figura 14: Gráfico de Arrhenius para la razón la constante de velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete y la velocidad de cruce entre sistemas, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona.

ratura.

El valor de $^1\beta$ obtenido es similar al encontrado para la 2-pentanona, lo que permite concluir que la β metil sustitución no modifica la conducta del 1 Birradical.

TABLA XIX

Eficiencia con que el birradical da productos de reacción Norrish Tipo II (β) desde ambos estados excitados en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona.

Temperatura ($^{\circ}$ C)	$^1\beta$	$^3\beta$
-5	0.21 \pm 0.12	0.21 \pm 0.02
20	0.14 \pm 0.04	0.23 \pm 0.02
41	0.15 \pm 0.04	0.24 \pm 0.03
60	0.15 \pm 0.03	0.25 \pm 0.04
71	0.15 \pm 0.03	0.27 \pm 0.04
76	0.15 \pm 0.03	0.27 \pm 0.04

Reacciones del estado triplete:

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno:

El tiempo de vida del triplete está dado por la ecuación (65) :

$$\zeta_{3K} = \frac{1}{k_{40} + k_{41}} \quad (65)$$

Además, del mecanismo propuesto se puede deducir la ecuación (66):

$$\phi_{41} = \phi_{3K} \frac{k_{41}}{k_{41} + k_{40}} \quad (66)$$

Con el objeto de determinar el rendimiento cuántico de la reacción Norrish Tipo I a partir de medidas de rendimiento cuántico de isobutano es necesario introducir una corrección que tenga en cuenta la recombinación de los radicales en la "caja de solvente". Esta corrección se da en la ecuación (67):

$$\phi_{41} = \phi_{\text{isobutano}}^3 / (1 - f) \quad (67)$$

donde f es la fracción de radicales que se recombinan en la "caja de solvente" y se expresa por la ecuación (68):

$$f = \frac{k_{16}}{k_{16} + k_{17}} \quad (68)$$

Combinando las ecuaciones (65), (66) y (67) se obtiene la relación (69) que será usada para determinar k_{40} .

$$k_{40} = \zeta_{3K}^{-1} \left[1 + \frac{\phi_{41}}{\phi_{3K} - \phi_{41}} \right]^{-1} \quad (69)$$

Con el objeto de calcular k_{40} en función de la temperatura es necesario conocer ϕ_{3K} , f , $\bar{\sigma}_{3K}$ y ϕ_{41} como función de esta variable. Los valores de ϕ_{3K} y $\phi_{\text{isobutano}}$ obtenidos experimentalmente se dan en la tabla XIV.

El cálculo de f es más difícil, pues no hay un método directo para su evaluación en función de la temperatura, pero esto no introduce grandes errores en el cálculo de k_{40} , ya que en el rango de temperatura empleado el rendimiento cuántico del proceso Tipo I es muy bajo.

De la ecuación (68), vemos que f depende de k_{16} y de k_{17} . La velocidad de la reacción (16) se puede suponer independiente de la temperatura, por lo tanto la menor recombinación de los radicales en la "caja de solvente" a mayores temperaturas se debe sólo a k_{17} . El efecto de la temperatura es sobre un proceso controlado por difusión, luego puede ser evaluado a partir de la variación de la viscosidad del solvente con la temperatura.²² En la tabla XX se muestran los valores de la constante de velocidad difusional (k_{dif}) en función de la temperatura en solvente n-hexano.

Los valores de f dados en la literatura presentan algunas discrepancias. Para las tert-butil cetonas^{17,25} se ha supuesto un valor de 0.3, para la 2-fenil-propiofenona⁴⁰ ~ 0.6 y en la α - α -dimetil valerofenona¹¹³ $f \sim 0.5$.

En este trabajo se ha tomado un valor de 0.3, considerando que la velocidad de recombinación en la "caja de solvente", debe tener alguna correlación con la estructura de la cetona y la estabi-

lidad de los radicales.

Con el valor de $f = 0.3$ a 20°C y los valores de k_{17} en función de la temperatura, se calcula la fracción de recombinación en la "caja de solvente" en el rango de temperatura de trabajo. Los valores así determinados se incluyen en la tabla XX. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por Guillet que indican que en la fotólisis de la 2-undecanona⁴¹ y de la 3-pentadecanona⁷⁹ a 120°C , la recombinación en la "caja de solvente" de los radicales nonilos y heptilos, respectivamente, es despreciable.

TABLA XX

Valores de las constantes de velocidad difusional y de "quenching" y valores de la fracción de radicales que se recombinan en la "caja de solvente".

<u>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>$k_{\text{dif}} \times 10^{-10}$</u>	<u>$k_{\text{q}} \times 10^{-10}$</u>	<u>f</u>
-5	1.92	0.92	0.38
18	2.7	1.07	0.32
20	2.8	1.08	0.31
41	3.6	1.19	0.26
60	4.7	1.29	0.21
70	5.2	1.34	0.20
76	6.0	1.37	0.18

k_{q} y k_{dif} en $\text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$.

Por otra parte, suponiendo válida la relación (28) puede calcularse el rendimiento cuántico de isobutano, proveniente de los estados singuleta y tripleta electrónicamente excitados y por ende, el rendimiento cuántico de la reacción Tipo I proveniente del estado tripleta. Estos valores se muestran en la Tabla XXI.

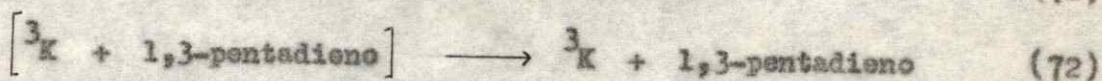
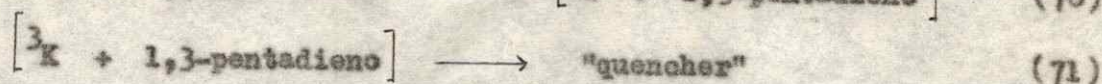
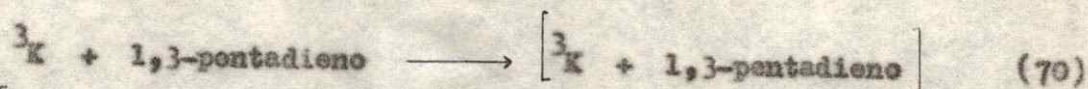
TABLA XXI

Rendimiento cuántico de la reacción Tipo I en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona. Solvente: n-hexano.

<u>Temperatura (°C)</u>	$\phi^1_{\text{isobutano}}$ $\times 10^2$	$\phi^3_{\text{isobutano}}$ $\times 10^2$	$\frac{\phi^3}{I}$ $\times 10^2$
20	0.13	0.77	1.22
41	0.31	1.12	1.52
60	0.77	2.03	2.56
71	0.99	2.20	2.75
76	1.10	2.25	2.80

Para obtener τ_{3K} en función de la temperatura, a partir de los valores dados en la tabla XIV, es necesario conocer los valores de k_q en función de la temperatura.

El "quenching" del estado tripleta por 1,3-pentadieno puede representarse por las ecuaciones (70) - (72) :



de donde se deduce que la velocidad de "quenching" quedará definida por la ecuación (73) :

$$k_q = k_{71} \frac{k_{70}}{k_{71} + k_{72}} \quad (73)$$

En general, se ha encontrado que la velocidad de la reacción (71) es independiente de la cetona empleada, puesto que la excitación es del tipo $n \rightarrow \pi^*$ y se localiza en el grupo carbonilo.^{5,114} Además si consideramos que esta reacción es una transferencia de energía exotérmica, a través de un mecanismo de intercambio, puede suponerse independiente de la temperatura. Luego el cambio de k_q con la temperatura se deberá solamente al efecto de esta variable sobre las velocidades de las reacciones (70) y (72), las están determinadas por la viscosidad del solvente.

Si tomamos el valor de $(k_q)_{20^\circ C} = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ para el "quenching" de los tripletes de la valerofenona por 1,3-pentadieno en solución de n-hexano y el valor de $k_{72} \sim 4 k_{70}$ dados en la referencia (21) es posible determinar k_{71} . Con este valor y los ya obtenidos de k_{dif} en función de la temperatura, se puede calcular el valor de k_q a las diferentes temperaturas de trabajo. Estos valores se incluyeron en la tabla XX.

De los datos de la tabla XX podemos ver que el efecto de la temperatura sobre k_q es menor que sobre k_{dif} . Resultados similares se han obtenido para el "quenching" del estado triplete de la pirimidina.¹¹⁵

Con los valores ya obtenidos de k_q , f , ϕ_{41} y ϕ_{3K} podemos determinar k_{40} en función de la temperatura, aplicando la relación (69).

En la figura (15), se muestra el gráfico de Arrhenius para k_{40} , del cual se obtiene la ecuación (74):

$$\log k_{40} = 12.8 - 7.9 / \theta \quad (74)$$

De los valores obtenidos para la abstracción intramolecular de hidrógeno en la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona puede concluirse:

- i) $k_{33} > k_{40}$ para la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona. Resultados similares se han obtenido para otras cetonas alifáticas.¹⁸ Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que esta diferencia en reactividades es consecuencia de la menor energía de activación de la reacción del estado singulete, ya que los factores pre-exponenciales pueden considerarse similares.
- ii) Los valores de los factores pre-exponenciales para la reacción tanto del triplete como del singulete son compatibles con una abstracción que tiene lugar a través de un complejo activado formado por un anillo de 6 miembros.¹¹²

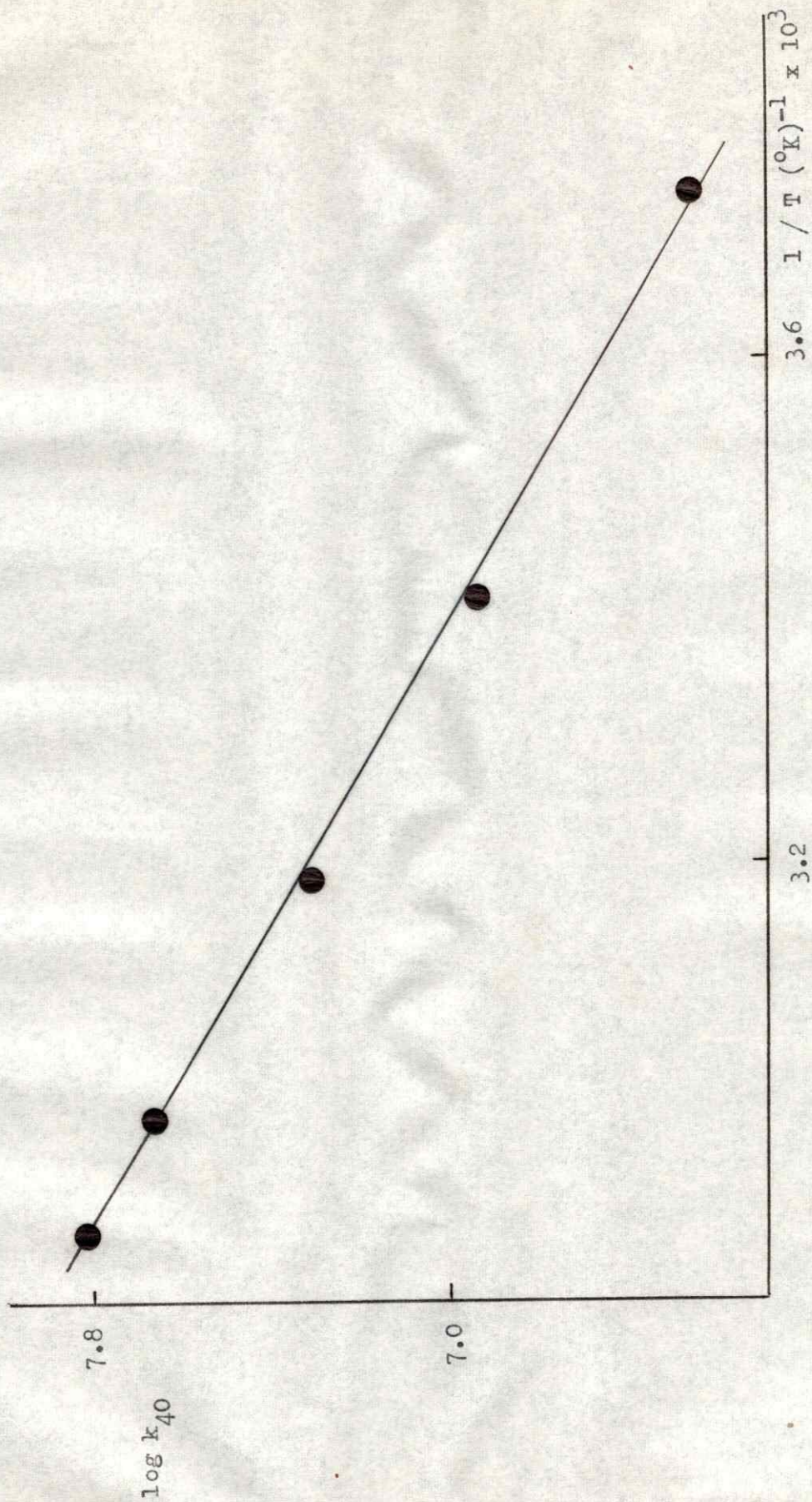


Figura 15: Gráfico de Arrhenius para la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona.

iii) Si comparamos los valores de k_{33} y k_{40} por átomo de hidrógeno, para la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona, podemos observar que las velocidades de abstracción intramolecular de hidrógeno, tanto del estado triplete como del estado singulete, son levemente menores en el caso de la 4-metil-2-pentanona. Este hecho podría atribuirse a las interacciones estéricas, introducidas por el grupo metilo en posición " β ", las cuales aumentan la energía de la configuración necesaria para la abstracción de H " γ ".

Reacciones del 3 Birradical:

La eficiencia con que el 3 Birradical da productos de fotoliminación, puede calcularse a partir de la ecuación (58), si se considera además la ruptura en " d ", se tendrá la ecuación (75) que permite determinar $^3\beta$:

$$^3\beta = \frac{\phi_{46}}{\phi_{3k} - \phi_{41}} \quad (75)$$

Los valores de $^3\beta$ así obtenidos se incluyen en la tabla XIX, en la cual puede verse que al igual que en la 2-pentanona, $^1\beta < ^3\beta$.

En la tabla XIX, además se observa que $^3\beta$ aumenta con la temperatura, dando una energía de activación aparente de 1 kcal / mol.

Este aumento de $^3\beta$ con la temperatura, concuerda con el encontrado por Pitts y col.,⁸³ en la butirofenona, donde estos autores obtienen una energía de activación aparente de 2 kcal / mol. El solvente usado fue benceno, pero se ha encontrado que al variar el solvente de benceno a n-hexano no presenta efecto sobre el triplete de las alquil fenil cetonas.⁸⁰ Esto se confirma con la baja velocidad de "quenching" del estado triplete de la benzofenona por benceno.³⁴

El valor de $^3\beta$ obtenido a 20 °C para la 2-pentanona es similar al obtenido para la 4-metil-2-pentanona, de estos resultados se puede concluir que la conducta del 1 Birradical y 3 Birradicales idéntica en la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona.

Esto no concuerda con los resultados obtenidos por Lewis y Hilliard,³⁸ ya que estos autores encuentran que la β metil sustitución disminuye el rendimiento cuántico de fotoeliminación en la fotólisis de derivados de la butirofenona. Esta disminución puede ser explicada en términos de las interacciones que introducen los β metil sustituyentes con el grupo fenilo, impidiendo que el birradical adquiera la configuración necesaria para la fotoeliminación.

Reacción Tipo I :

Los valores de ϕ isobutano (ver tabla XXI) dependen fuertemente de la temperatura; dado que esta dependencia no puede deberse sólo a la disminución en la "caja de solvente" del par de re-

dicales que se recombinan, los valores obtenidos indican que ϕ_{41} aumenta con la temperatura. Conclusiones similares se han encontrado en cetonas de cadena más larga.^{41,49}

Empleando la ecuación (66), se puede obtener una relación entre la abstracción intramolecular de hidrógeno y la ruptura del enlace $\text{RCO-CR}_1\text{R}_2$ del estado triplete, esta relación se muestra en la ecuación (76):

$$\frac{k_{41}}{k_{40}} = \frac{\phi_{41}}{\phi_{3K} - \phi_{41}} \quad (76)$$

A partir del gráfico de Arrhenius para la ecuación (76), que se muestra en la figura (16), puede obtenerse la ecuación (77):

$$\log \frac{k_{41}}{k_{40}} = 3.1 - 6.5 / \theta \quad (77)$$

A pesar de los errores involucrados para obtener la relación (77), pueden alcanzarse algunas conclusiones:

- i) La importancia de la reacción Tipo I proveniente del estado triplete es mayor a medida que crece la temperatura. Esta misma conclusión se ha encontrado en metil alquil cetonas⁴¹ y en propil alquil cetonas.⁵²

Por otra parte, es interesante notar que en cetonas cíclicas el rendimiento cuántico de ruptura en " α " disminuye con la tempe-

ratura.⁵⁶ Esto puede atribuirse a que el estado singulete tiene una mayor contribución en la reacción de fotoeliminación de estas cetonas o bien a que la recombinación después de la ruptura en "d" es mayor para los sistemas cíclicos.

- ii) A partir de los valores de E_{40} y A_{40} ya determinados, pueden obtenerse las ecuaciones (78) y (79) :

$$A_{41} = 10^{16} \text{ seg}^{-1} \quad (78)$$

$$E_{41} = 14.4 \text{ kcal/mol} \quad (79)$$

El factor pre-exponencial puede considerarse como normal para una reacción unimolecular de ruptura de enlace, pero es mucho más alto que el determinado para la descomposición térmica de los tripletes de la acetona en fase gaseosa.² La diferencia es casi un factor 10^6 , lo que no puede deberse sólo a errores experimentales y merecería algún análisis más detallado.

- iii) A 20 °C, el valor de k_{41} es aproximadamente $1.5 \times 10^5 \text{ seg}^{-1}$ en trabajos anteriores¹⁹ sobre cetonas alifáticas en fase gaseosa se predice un valor de $k_{41} \sim 0.7 \times 10^5 \text{ seg}^{-1}$, que concordaría con el valor aquí obtenido.

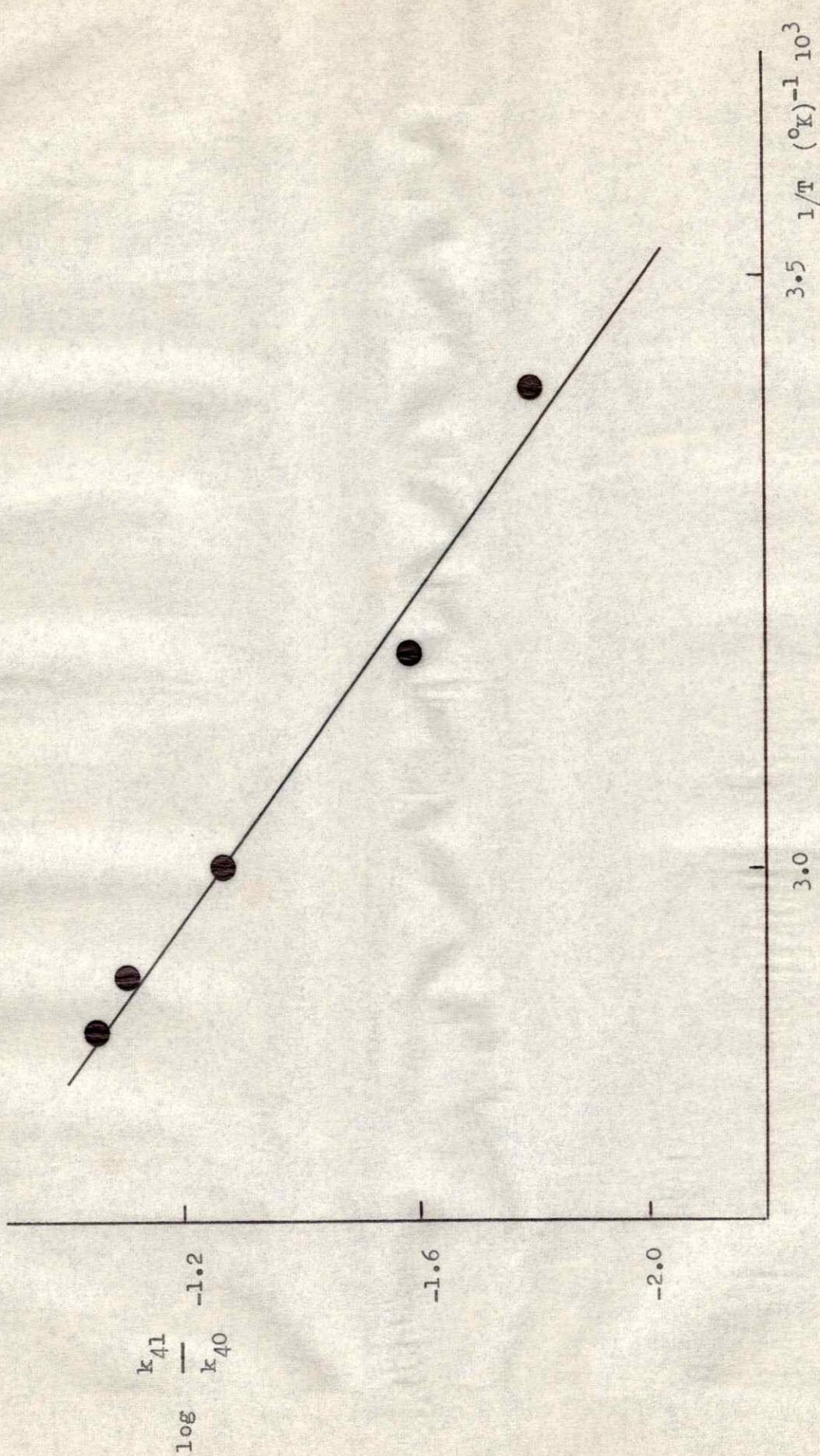


Figura 16: Gráfico de Arrhenius para la razón entre la constante de velocidad de la reacción Tipo I y la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete, en la fotólisis de la 4-metil-2-pentanona.

IV.E Efecto de los metil sustituyentes en posición "δ" :

En general, los efectos de los metil sustituyentes en posición "δ" en la fotólisis de cetonas son de 3 tipos:

- 1) Efecto sobre la ruptura en "α".
- 2) Efecto sobre la abstracción intramolecular de hidrógeno.
- 3) Efecto sobre la conducta del birradical intermediario.

En el caso de los metil sustituyentes en posición "δ" el primer efecto es despreciable.

IV.E-a Efecto sobre la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno :

A partir de los valores obtenidos experimentalmente de ϕ_{3k} en función de la temperatura para la 2-heptanona y la 5-metil-2-hexanona y aplicando la ecuación (52), puede obtenerse la relación entre la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno y la velocidad de cruce entre sistemas (k_{33}/k_{36}).

Los valores así obtenidos para la 2-heptanona y la 5-metil-2-hexanona se muestran, según gráficos de Arrhenius, en las figuras (17) y (18), respectivamente. De estos gráficos se pueden obtener las ecuaciones (82) y (83) :

$$\log \left(\frac{k_{33}}{k_{36}} \right)_{2\text{-heptanona}} = 2.3 - 2.7 / \theta \quad (82)$$

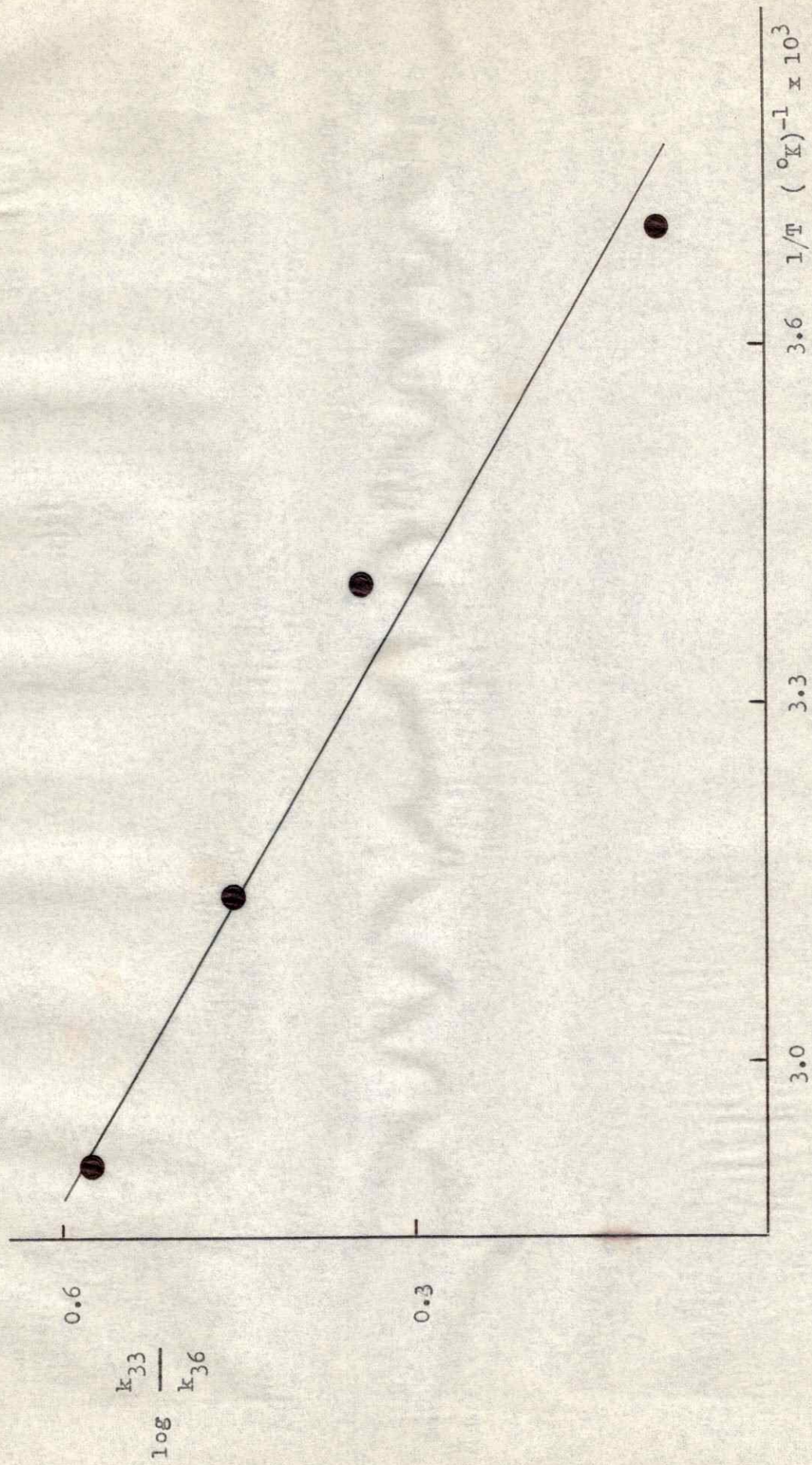


Figura 17: Gráfico de Arrhenius para la razón entre la constante de velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete y la velocidad de cruce entre sistemas, en la fotólisis de la 2-heptanona.

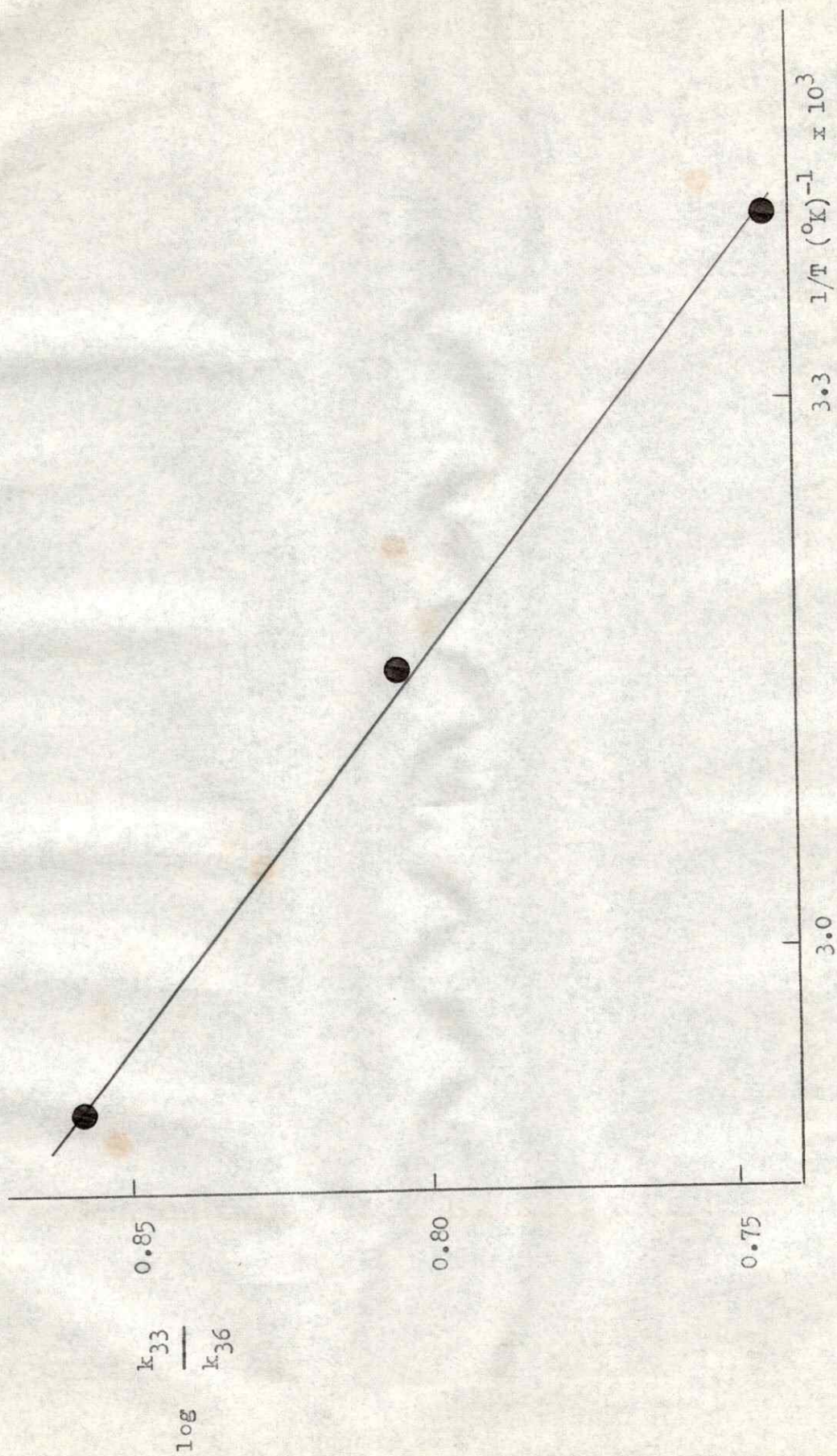


Figura 18: Gráfico de Arrhenius para la razón entre la constante de velocidad de absorción intramolecular de hidrógeno del estado singulete y la velocidad de cruce entre sistemas, en la fotólisis de la 5-metil-2-hexanona.

$$\log \left(\frac{k_{33}}{k_{36}} \right)_{5\text{-metil-2-hexanona}} = 1.6 - 1.1 / \theta \quad (83)$$

Con el valor ya publicado⁵ de k_{36} a 20 °C para la 2-butanona ($5.2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$) y suponiendo que k_{36} no varía con la metil sustitución en el carbono "3",⁷ pueden calcularse los valores de los factores pre-exponenciales en la 2-heptanona y la 5-metil-2-hexanona, respectivamente. Estos valores se dan en las ecuaciones (84) y (85):

$$(\log A_{33})_{2\text{-heptanona}} = 11.04 + 0.75 E_{36} \quad (84)$$

$$(\log A_{33})_{5\text{-metil-2-hexanona}} = 10.4 + 0.75 E_{36} \quad (85)$$

Suponiendo que E_{36} es pequeña pueden determinarse los parámetros de Arrhenius para la reacción (33). Estos valores se muestran en la tabla XXII, en la cual se incluyen otros datos de interés.

Con el valor ya publicado de k_{36} se pueden calcular las constantes de velocidad para la abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singulete. Estos valores se transcriben en la tabla XXII.

Si suponemos despreciable la reacción Tipo I del estado triplete, a partir de los valores experimentales de $k_q \zeta_{3K}$; se puede determinar el valor de la constante de velocidad de la abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete. Los valores así obtenidos se incluyen en la tabla XXII.

TABLA XXII

Datos para la abstracción intramolecular de hidrógeno.

Cetona	$\frac{(k_r)_1}{k}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{(k_r)_2}{k}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{(k_r)_3}{k}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{(k_r)_4}{k}$ $\times 10^{-8}$
4-metil-2-pentanona	1.4	0.23	0.084	0.014
2-heptanona	10.0	5.0	5.4	2.7
5-metil-2-hexanona	30.0	30.0	12.0	12.0
butirofenona (a)			0.065	0.028
valerofenona (a)			1.4	0.7
2-metil-5-fenil-5-heptanona (a)			5.2	5.2
2-etil-ciclohexanona (b)	2.0	0.66	1.3	0.43
2-n-propil-ciclohexanona (b)	10.0	5.0	6.0	3.0
2-isobutil-ciclohexanona (b)			10.0	10.0

CONTINUACION TABLA XXII.

Cetona	$(\log A)_{1/K}^{(a)}$	$A^{(f)}$	$(\log A)_{3/K}^{(g)}$	$(B)_{1/K}^{(h)}$	$(B)_{3/K}^{(i)}$
4-metil-2-pentanona	11.2	2.5	12.8	4.2	7.9
2-heptanona	11.04	5.4		2.7	
5-metil-2-hexanona	10.4	2.5		1.1	
butirofencna (a)			12.1		6.95
valerofencna (a)			12.3		5.65
2-metil-5-fenil-5-heptanona (a)			12.15		4.65

Referencias tabla XXII :

a) Ref. (85).

b) Ref. (16).

c) En seg^{-1} .

$(k_r)_{1K}$ = constante de velocidad para la reacción de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singlete electrónicamente excitado.

$(k_r)_{3K}$ = constante de velocidad para la reacción de abstracción intramolecular de hidrógeno del estado triplete.

d) Por átomo de H "γ". En seg^{-1} .

e) En seg^{-1} . Obtenido suponiendo $E_{36} = 0$. Los valores de $(\log A)_{1K}$ determinados en este trabajo, tienen un error de ± 0.45 , en el caso de la 4-metil-2-pentanona y 2-heptanona y ± 0.3 en la 5-metil-2-hexanona.

f) Por átomo de H "γ". En $\text{seg}^{-1} \times 10^{-10}$.

g) En seg^{-1} . El error en el valor de $(\log A)_{3K}$ de la 4-metil-2-pentanona es ± 0.4 .

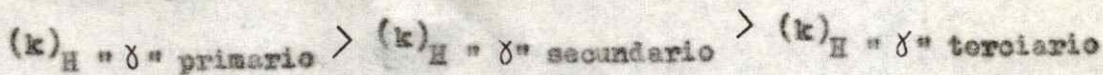
h) Calculado suponiendo $E_{36} = 0$. Los valores de E_{1K} determinados en este trabajo tienen un error de ± 0.5 , en la 4-metil-2-pentanona y 2-heptanona y de ± 0.3 en la 5-metil-2-hexanona.

i) E_{3K} para la 4-metil-2-pentanona está calculado con un error de ± 0.5 .

De los valores de la tabla XXII, puede concluirse:

- 1) $k_{33} > k_{40}$, tanto en cetonas cíclicas como en cetonas de cadena lineal. Como ya se discutió anteriormente, este hecho se debe a una menor energía de activación para la reacción del estado singulete.
 - 2) Los valores de los factores pre-exponenciales, por átomo de hidrógeno (A_{33}), son similares para todas las cetonas estudiadas y concuerdan con el valor esperado para una reacción que tiene lugar a través de un complejo activado formado por un anillo de 6 miembros.^{112,116}
 - 3) La disminución en el valor de E_{33} , al aumentar la "δ" metil sustitución, correlaciona con el decrecimiento de la energía del enlace δ (C-H). Esto concuerda con el método teórico para las reacciones fotoquímicas de abstracción de hidrógeno que propone que la transferencia del átomo de hidrógeno es a través de una barrera de energía potencial.¹¹⁶⁻¹²¹
- Resultados similares se han obtenido analizando los datos de la fotólisis de alquil cetonas en fase gaseosa.¹²²
- 4) De hechos citados en 2) y 3), se puede concluir que el aumento de k_{33} y k_{40} , con la disminución de la energía del enlace δ (C-H), es sólo consecuencia del decrecimiento en la energía de activación de estas reacciones.
 - 5) Si comparamos las constantes de velocidad para la reacción de abstracción intramolecular de hidrógeno, por átomo de hidrógeno, tanto para la reacción del singulete como del triplete, se encuen-

tra el siguiente orden de reactividad:



Esto puede ser consecuencia del aumento de la exotermicidad de la reacción a medida que disminuye la energía del enlace $\gamma(\text{C}-\text{H})$. Efectos similares se han encontrado en 2-alkil ciclohexanonas.¹⁶

- 6) Las cetonas alifáticas, con H " γ " primario, son menos reactivas que las fenil cetonas correspondientes. Este resultado es contrario a la suposición que relaciona la velocidad de abstracción intramolecular de hidrógeno con la energía del triplete,¹¹⁷ pero es similar al obtenido para la abstracción intermolecular de hidrógeno.¹²⁰

Este efecto se invierte en cetonas con H " γ " secundario y terciario. Lo que puede atribuirse a una contribución menor del efecto de estabilización del birradical, como consecuencia de la resonancia del grupo fenilo, a medida que aumenta la exotermicidad de la reacción.

IV.E-b Efecto sobre el birradical intermediario:

La eficiencia con que el birradical intermediario da productos de fotoeliminación (β), puede calcularse a partir de las ecuaciones (54) y (58), respectivamente. Los valores así obtenidos se muestran en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Efecto de la temperatura y la energía del enlace γ (C-H) en la conducta del birradical.

<u>Cetona</u>	<u>Temperatura</u> (°C)	$\frac{1}{\beta}$	$\frac{3}{\beta}$
4-metil-2-pentanona	-5	0.21 ± 0.12	0.21 ± 0.02
	20	0.14 ± 0.04	0.23 ± 0.02
	41	0.15 ± 0.04	0.24 ± 0.03
	60	0.15 ± 0.03	0.25 ± 0.04
	71	0.15 ± 0.03	0.27 ± 0.04
2-heptanona	-3	0.10 ± 0.04	0.32 ± 0.02
	20	0.12 ± 0.04	0.38 ± 0.02
	45	0.14 ± 0.04	0.39 ± 0.03
	70	0.15 ± 0.03	0.40 ± 0.04
5-metil-2-hexanona	20	0.13 ± 0.04	0.35 ± 0.02
	44	0.14 ± 0.04	0.33 ± 0.03
	71	0.16 ± 0.03	0.30 ± 0.04

El birradical intermediario, formado por la abstracción de H " γ ", da lugar a las reacciones de eliminación, ciclación o regeneración de la cetona al estado fundamental. Luego el rendimiento cuántico de productos es independiente de la reactividad del estado excitado y está condicionado sólo por la conducta del birradical intermediario.

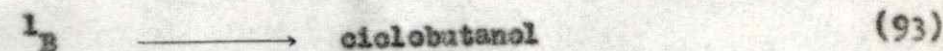
Ya que β está determinada por la competencia entre 3 reacciones de velocidad similares, no es sorprendente que cambios estructurales del birradical varíen β .

Hay una serie de factores que determinan la conducta del birradical, tales como: rotación alrededor de los enlaces (C-C), conformación estérica requerida para las distintas reacciones que ocurren desde el birradical, impedimentos estéricos debidos a la sustitución metílica en la cadena de hidrocarburos, estabilidad termoquímica de los productos de la reacción.

En general, se acepta^{67,76,123} que la configuración requerida para la reacción de fotoeliminación, es aquella en la cual los orbitales "p" de los "centros radicales", son paralelos al enlace α, β (C-C).

De los valores dados en la tabla XXIII, de $^1\beta$ y $^3\beta$, se puede concluir que el birradical formado por abstracción intramolecular de hidrógeno del estado singlete presenta diferente conducta que la del birradical proveniente del estado triplete.

Los valores de $^1\beta$ y $^3\beta$ podrían interpretarse según el esquema representado por las ecuaciones (86) - (93):



donde:

1B_1 = birradical con la configuración en el C " γ ", adquirida inicialmente.

1B_2 = birradical con la configuración requerida para dar productos de fotoeliminación como consecuencia de la rotación del enlace C(O) - C " α " y del enlace α, β (C - C) desde 1B_1

1B = birradical con configuración al azar.

Este mecanismo implica que la reacción que involucra la vuelta del H al C " γ " desde 1B_1 (reacción 86) compite con

la rotación alrededor de los enlaces $C(O) - C(\alpha)$, $\alpha, \beta(C-C)$ y $\beta, \gamma(C-C)$ (reacciones 87 y 88, respectivamente).

Por otro lado, el 3 Birradical tiene un tiempo de vida más largo que el 1 Birradical, ya que debe invertir su spin antes de reaccionar. Luego el mayor tiempo de vida del 3 Birradical, le permite rotar alrededor de los enlaces ($C-C$), con la consiguiente pérdida de su estereoquímica. Por lo tanto, las únicas reacciones que se considerarán desde el estado triplete son (91), (92) y (93).

En los datos mostrados en la tabla XXIII, puede observarse que la fracción de 3 Birradical que da productos de fotoeliminación aumenta con la disminución de la energía del enlace $\gamma(C-H)$ involucrado en la reacción. Este hecho se puede explicar en términos de la mayor importancia de la reacción (92) a medida que aumenta la energía del enlace $\gamma(C-H)$.

La disminución de $^3\beta$ en la 5-metil-2-hexanona es posible atribuirle a impedimentos estéricos, debidos a los "8" metil sustituyentes, impidiendo que el 3 Birradical adquiriera la configuración necesaria para dar productos de fotoeliminación.

En la tabla XXIII, se observa además que $^3\beta / ^1\beta$ aumenta al variar la energía del enlace $\gamma(C-H)$ desde primario a terciario. Esto implicaría que la razón $\frac{k_{87} + k_{88}}{k_{86}}$ debe ser

mayor en el caso de la participación de un enlace primario.

El birradical proveniente del estado singulete, rota pocas veces antes de reaccionar, luego si se introduce alguna barrera a la rotación, llega a ser ésta la velocidad determinante. ¹²⁴⁻¹²⁶ For

consiguiente, la introducción de metil sustituyentes en el C "γ" disminuirán la velocidad de las reacciones (87) y (88). Estas disminuciones, junto con el aumento de k_{92} implican un mayor valor de la razón ${}^3\beta / {}^1\beta$.

En los datos de la tabla XXIII, además se observa que ${}^1\beta$ y ${}^3\beta$ varían con la temperatura. Aunque estas variaciones son pequeñas y podrían estar dentro del error involucrado en el cálculo de estas fracciones, el hecho de tener una correlación sistemática con el cambio de temperatura, puede considerarse que estas variaciones son reales.

La variación de ${}^1\beta$ con la temperatura resulta difícil de interpretar ya que es consecuencia de las diferentes energías de activación de las reacciones que ocurren desde el 1 Birradical.

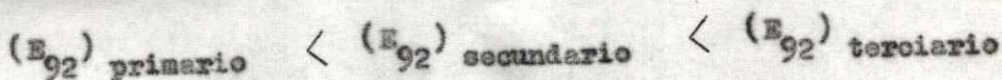
Sin embargo, en el 3 Birradical, en que todas las reacciones ocurren desde 1 B (reacciones 91, 92 y 93) y si consideramos que $k_{93} \ll k_{91} + k_{92}$, el efecto de la temperatura será sólo la contribución de las reacciones (91) y (92), luego ${}^3\beta$ puede relacionarse con la temperatura por la ecuación (94):

$$\ln (1 / {}^3\beta) = \text{cte.} - (E_{92} - E_{91}) / RT \quad (94)$$

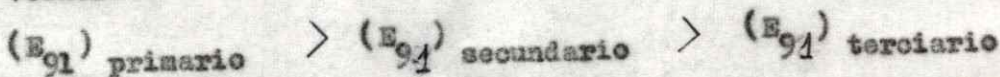
Se encuentra que $(E_{92} - E_{91})$ es pequeña, debiendo ser negativa en el caso de la 4-metil-2-pentanona y 2-heptanona para explicar el aumento de ${}^3\beta$ con la temperatura y positiva en el caso de la 5-metil-2-hexanona como resultado de la disminución de

$^3\beta$ al crecer la temperatura.

Tomando en cuenta la energía de disociación del enlace δ (C-H) que varía en el siguiente orden: δ (C-H) primario 98 Kcal/mol, δ (C-H) secundario 94.5 Kcal/mol y δ (C-H) terciario 91 Kcal/mol,¹²⁷ se espera el siguiente aumento de E_{92} , de acuerdo al enlace δ (C-H) :



Por otra parte, la reacción de fotoeliminación implica la formación de acetona y olefina. Debido a que la estabilización de las olefinas aumenta con la metil sustitución,¹²⁸ se predice que E_{91} aumenta en el siguiente orden en conformidad al enlace δ (C-H) involucrados:



Por lo tanto, la variación de $^3\beta$ con la temperatura parecería estar de acuerdo con los datos termoquímicos de las reacciones que ocurren desde el 3 Birradical. Este mismo efecto se ha encontrado en alquil fenil cetonas.⁸⁴

Los valores de la tabla XIV, muestran que el rendimiento cuántico de productos de fotoeliminación provenientes desde ambos estados excitados y el rendimiento cuántico de tripletes varían al cambiar la energía del enlace δ (C-H) y la temperatura. La variación en el rendimiento cuántico de fotoproductos es consecuencia de la diferente reactividad del estado excitado y la diferente conducta del birradical frente a la variación de estos factores. Ambos efectos se

discutieron con anterioridad.

El efecto sobre el rendimiento cuántico de tripletes es causa del cambio en la reactividad del estado singulete electrónicamente excitado, con respecto a los factores mencionados. Resultados similares, en referencia a la variación del rendimiento cuántico de tripletes en función de la temperatura, se han encontrado en la fotólisis de la 2-hexanona.¹²⁹

IV.F Comparación del comportamiento fotoquímico en n-hexano y en benceno de las cetonas estudiadas:

En general, el cambio de fotoproductos al variar el solvente puede deberse a las siguientes interacciones:

- Solvente - estado triplete electrónicamente excitado.
- Solvente - estado singulete electrónicamente excitado.
- Solvente - ³Birradical.
- Solvente - ¹Birradical.

Cada una de estas interacciones puede dar diferentes caminos de reacción, proporcionando una ruta para la conversión interna o una nueva reacción química.

La conducta del solvente (benceno), se estudiará sobre la base del comportamiento fotoquímico de una serie de cetonas que contienen hidrógeno en posición "γ" respecto al grupo carbonilo. En la tabla XXIV, se muestra el efecto de cambiar el solvente desde n-hexano a benceno en estas cetonas.

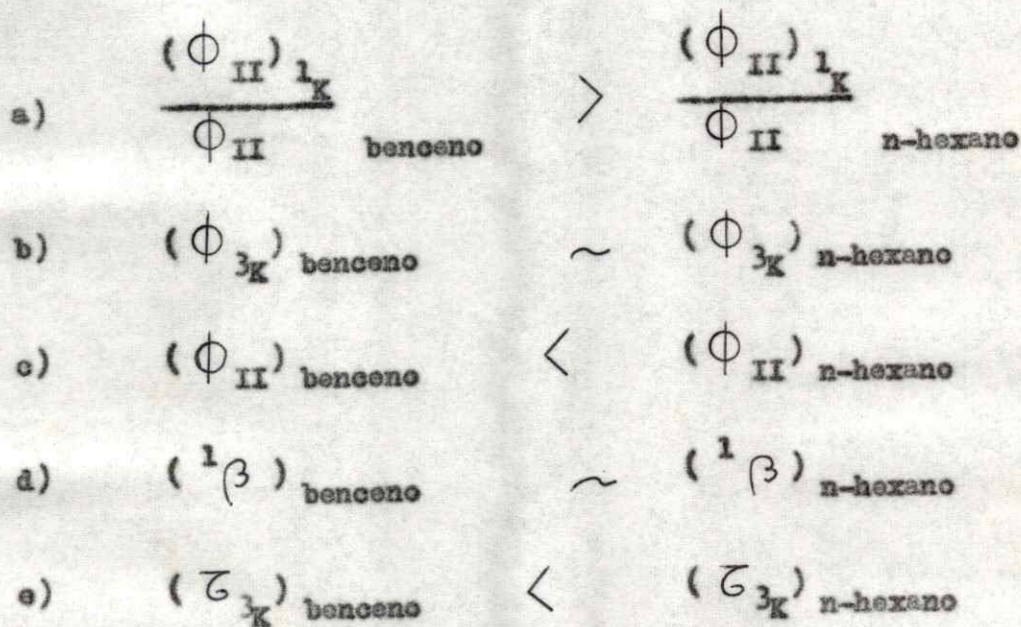
TABLA XXIV

Efecto del solvente en la fotoquímica de las cetonas estudiadas.

Cetona	Solvente	$(\phi_{II})_{1K}$	$(\phi_{II})_{3K}$	ϕ_{3K}	τ_{3K}	$^1\beta$
2-pentanona	n-hexano	0.023	0.207	0.84	2.5×10^{-7}	0.14
	benceno	0.019	0.035	--	1.6×10^{-8}	--
4-metil-2-pentanona	n-hexano	0.031	0.19	0.78	1.3×10^{-7}	0.14
	benceno	0.028	0.033	0.83	3.0×10^{-8}	0.15
2-heptanona	n-hexano	0.082	0.118	0.31	1.9×10^{-9}	0.12
	benceno	0.081	0.095	--	6.0×10^{-9}	--
2-octanona	ciclohexano	0.076	0.114	--	3.0×10^{-9}	--
	benceno	0.075	0.10	--	8.0×10^{-9}	--
5-metil-3-heptanona	n-hexano	0.059	0.051	0.26	4.5×10^{-9}	0.08
	benceno	0.058	0.042	0.28	8.0×10^{-9}	0.08
5-metil-2-hexanona	n-hexano	0.11	0.052	0.144	8.3×10^{-10}	0.13
	benceno	0.11	0.052	--	1.7×10^{-9}	--

El tiempo de vida del estado triplete en benceno de las cetonas estudiadas se determinó por medio de los valores de $k_q \tau_{3K}$ dados en la tabla XIV, suponiendo que el "quencher" se controla por difusión y tomando el valor de $k_q = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, en solución de benceno.²¹

De los datos de la tabla XXIV, para cetonas con enlace γ (C-H) primario, 2-pentanona y 4-metil-2-pentanona, puede observarse:



El hecho de que obtengan valores iguales para el tiempo de vida del triplete de la 2-pentanona, usando 2 técnicas diferentes: i) por disminución de la reacción de fotoeliminación producida por el agregado de diolefina y ii) por la isomerización cis \rightarrow trans de ésta, implica que el menor tiempo de vida del triplete en benceno

no se puede deber a una reacción del solvente con el birradical, debiendo ser este efecto sobre el estado triplete.

Luego el mayor valor de $(\phi_{II})_{1K} / \phi_{II}$ obtenido en benceno es causa casi exclusivamente de una reducción en $(\phi_{II})_{3K}$, ya que la variación en el rendimiento cuántico de tripletes y del rendimiento cuántico de la reacción de fotoeliminación del estado singulete es pequeña.

Estos efectos deben ser menor en cetonas cuyo tiempo de vida del estado triplete sea menor.

Los resultados dados en la tabla XXIV indican que en cetonas que contienen enlace $\gamma(C-H)$ secundario, los efectos señalados en (a) - (d) son menores y despreciables en el caso de cetonas con enlace terciario.

El efecto del solvente sobre el 1 Birradical puede ser descartado por los siguientes hechos: i) La pequeña variación en $(\phi_{II})_{1K}$ ii) iguales valores de $^1\beta$.

Otro efecto interesante de notar es que en cetonas cuyo enlace $\gamma(C-H)$ es secundario o terciario se tiene:

$$(\tau_{3K})_{\text{benceno}} > (\tau_{3K})_{\text{n-hexano}}$$

Lo que puede deberse a :

- i) Un error en el valor de k_q . El valor usado para esta constante, tanto en n-hexano como en benceno, se ha determinado para el "quencher" de los tripletes de la valerofenona,²¹ lo que podría introducir algún error al ser extrapolado para el caso de cetonas alifáticas.

ii) Una variación de k_{40} como consecuencia de la estabilización del birradical por el solvente. Walling¹³⁰ encuentra una mayor estabilización de los radicales tert-butoxi en benceno que en n-hexano, esto implicaría un menor valor de k_{40} en benceno con respecto a n-hexano. Esta suposición explicaría la curvatura hacia arriba encontrada en los gráficos de Stern-Volmer en soluciones concentradas de benceno en n-hexano, (figuras 10 y 11).

De todos estos resultados se puede concluir:

- 1) Los fotoprocesos provenientes del estado singulete no son influenciados por el solvente.
- 2) La conducta del birradical no es afectada por el solvente.
- 3) El benceno actúa como "quencher" físico del estado triplete electrónicamente excitado, siendo este efecto menor al disminuir el tiempo de vida del estado triplete de la cetona en estudio.

IV.G "Quenching" del estado triplete de cetonas por benceno:

A partir del valor de k_q k_{3K} y el valor del tiempo de vida del estado triplete de la 2-pentanona ya obtenido (ecuación 61) se puede determinar el valor de la constante de velocidad para la reacción de "quenching" por benceno. Este valor se muestra en la tabla XXV, en la que se incluye el valor de la constante de velocidad para el "quenching" del estado triplete de la 4-etil-2-pentanona por benceno, obtenido en forma similar.

De la similitud entre estos valores y el obtenido para la acetona³⁴ puede concluirse que la conducta fotoquímica de estas cetonas en solución de benceno está influenciada por una interacción entre el estado triplete y el solvente, si ésta depende de la diferencia de energía de los estados que interactúan y se supone igual energía para el triplete de las cetonas,¹³¹ deben esperarse velocidades de interacción similares.

TABLA XXV

"Quenching" del estado triplete de cetonas por benceno.

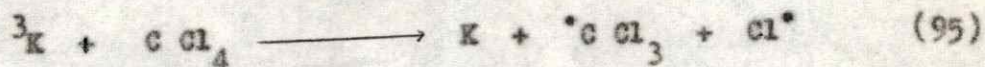
<u>Cetona</u>	$\frac{k}{q}$ ($M^{-1} \text{ seg}^{-1}$) $\times 10^{-6}$
4-metil-2-pentanona	1.43
2-pentanona	2.0
acetona	2.8 ^a

a) Ref. (34)

IV.H "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por $C Cl_4$

El hecho de haber observado cloroformo y ácido clorhídrico como productos en la fotólisis de la acetona y de la 2-pentanona en tetracloruro de carbono, a longitudes de onda donde el solvente no absorbe, sugiere la presencia de radicales $C Cl_3^{\bullet}$ y Cl^{\bullet} formados

por la descomposición sensibilizada de C Cl_4 , a través de la reacción (95):



Hay evidencias que el estado singulete excitado de cetonas alifáticas es "quencheado" por C Cl_4 , por reacciones similares a (95).^{88,89}

De los resultados mostrados en la tabla XVIII, se concluye que los tripletes de la acetona y de la 2-pentanona reaccionan de manera similar.

En la fotólisis de acetona, en presencia de C Cl_4 , a concentraciones en que el "quenching" del estado singulete es insignificante,⁸⁹ se obtiene H Cl y H CCl_3 en cantidades apreciables; por ejemplo, a concentraciones de C Cl_4 0.0033 M se tiene:

$$\phi_{\text{H Cl}} = 0.4 \pm 0.1$$

$$\phi_{\text{H CCl}_3} = 0.38 \pm 0.05$$

Del gráfico de Stern-Volmer para la 2-pentanona (figura 12), se obtiene la ecuación (96):

$$k_q = 1.36 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1} \quad (96)$$

De la ecuación (95) y suponiendo que todos los átomos de cloro abstraen H, se cumplirá la relación (97):

$$\phi_{\text{HCl}} = \phi_{3\text{K}} \frac{k_q [\text{CCl}_4]}{k_q [\text{CCl}_4] + \tau_{3\text{K}}^{-1}} \quad (97)$$

En una experiencia en que la concentración de CCl_4 fue 0.258 M, la relación (97) predeciría un valor de $\phi_{\text{HCl}} \sim 0.35$, el cual concuerda con el valor de 0.38 obtenido experimentalmente.

La posibilidad de "quenching" por impurezas puede ser descartada de los siguientes hechos:

- 1) Se obtuvieron valores similares de $k_q \tau_{3\text{K}}$ al usar diferentes marcas de CCl_4 .
- 2) La concentración de CCl_4 necesaria para "quenchear" la mitad de la acetona proveniente del estado triplete es aproximadamente 0.35 M, si se supone un 0.3 % de impurezas, la concentración de éstas sería 10^{-3} M. Para poder explicar los resultados obtenidos toda la impureza tendría que ser un "quenching" difusional.
- 3) En los estudios de "quenching" de benzofenona,⁸⁷ se detectó como impureza una olefina clorada, pero este tipo de compuestos no es "quencher" difusional para una cetona alifática.⁵⁷
- 4) El "quenching" no se modifica al usar CCl_4 fotobromado.
- 5) Las cantidades de HCl y HCCl_3 producidas son compatibles con la ecuación (95) y en el caso de la 2-pentanona, con la dismutación de productos provenientes de la reacción Norrish Tipo II.

El valor encontrado para la transferencia de energía del estado singlete de la 3-pentanona $k_q \sim 11 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$,⁸⁹

es casi un orden de magnitud mayor que el determinado en este trabajo. Esta diferencia puede estar relacionada con la mayor exotermicidad de la reacción del singulete, pues el mecanismo propuesto probablemente involucre la formación de un complejo de transferencia, cuya interacción depende de la diferencia de energía entre el donador y el aceptor.

Por otra parte, en los gráficos de Stern-Volmer para el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona y la 4-metil-2-pentanona por benceno (figuras 10 y 11), se observa que éstos presentan curvatura a concentraciones altas de benceno. Lo mismo ocurre en el "quenching" del estado triplete de la 2-pentanona por CCl_4 , (figura 12).

Pero a altas concentraciones de "quencher", éste se comporta no sólo como "quencher", sino también como solvente, luego los rendimientos cuánticos a estas concentraciones son característicos de la molécula en el "quencher" y no necesariamente indican los rendimientos cuánticos de la molécula en el solvente original. Luego la curvatura presentada en los gráficos de Stern-Volmer puede explicarse como efecto de cambio de solvente.

Resultados similares se han encontrado en la fotólisis de la adamantona, usando como "quenchers" alcoholes.¹³²

BIBLIOGRAFIA

- (1) J.W.Sidman, Chem. Rev., 53 (1958) 689.
- (2) H.E.O'Neal y C.W. Larson, J. Phys. Chem., 73 (1969) 1011.
- (3) M. O'Sullivan y A.C. Testa, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 5842.
- (4) M. O'Sullivan y A.C. Testa, J. Phys. Chem., 77 (1973) 1830.
- (5) A.C. Somersall y J.E. Guillet, Macromolec., 5 (1972) 410.
- (6) R.F. Borkman y D.R. Kearns, J. Chem. Phys., 44 (1965) 945.
- (7) J.C. Dalton y N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3569.
- (8) M. O'Sullivan y A.C. Testa, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 258.
- (9) K.Sandros, Acta Chem. Scand., 18 (1964) 2355.
- (10) W. Siebrand, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2411.
- (11) R.B. Cundall y A.S. Davies, Proc. Roy. Soc. (London), A 290 (1966) 563.
- (12) a) T.A. Gregory y W.P. Helman, J. Chem. Phys., 56 (1972) 377.
b) H. Steinmetzer, A. Yekta y N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 282.
- (13) A. Gandini, D.A. Whytock y K.O. Kutschke, Proc. Roy. Soc. Ser., A 306 (1968) 541.
- (14) V.G. Shore y A.B. Pardee, Arch. Biochem. Biophys., 60 (1956) 100.
- (15) J.C. Dalton, D.M. Pond y N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2173.

- (16) J.C. Dalton, K. Dawes, N.J. Turro, D.S. Weiss, J.A. Barltrop y J.D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7213.
- (17) N.C. Yang, E.D. Feit, N.J. Turro y J.C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6974.
- (18) N.C. Yang, S.P. Elliot y B. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7551.
- (19) E.A. Lissi, E.A. Abuin y M.V. Encina, *J. Photochem.*, 2 (1973/74) 377.
- (20) E.B. Abuin, M.V. Encina y E.A. Lissi, *J. Photochem.*, 1 (1972/73) 387.
- (21) P.J. Wagner y I. Kochevar, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2232.
- (22) G.S. Hammond, P.A. Leermakers y N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2396.
- (23) P.J. Wagner y G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4009.
- (24) P.J. Wagner y G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1245.
- (25) N.C. Yang y E.D. Feit, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 504.
- (26) F.S. Wettack y W.A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3901.
- (27) P.J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2503.
- (28) J.C. Dalton y N.J. Turro, *A. Rev. Phys. Chem.*, 21 (1970) 499.
- (29) F.S. Wettack, G.D. Renkes, M.G. Rockley, N.J. Turro y J.C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1793.
- (30) R.W. Yip, R. O. Loufty, Y.L. Chow y L.K. Magdzinski, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3426.
- (31) R.O. Loufty y R.W. Loufty, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 4052.
- (32) E.A. Abuin, M.V. Encina, E.A. Lissi y J.C. Scaiano, *J.C.S. Perkin II* (en prensa).

- (33) P.J. Wagner y R.A. Leavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5806.
- (34) R.O. Loufty y R.W. Yip, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1881.
- (35) R.K. Boyd, G.B. Porter y K.O. Kutschke, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 175.
- (36) a) H. Okabe y E.W.R. Steacie, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 137.
b) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4348.
- (37) a) J.N. Pitts y F.E. Blacet, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2810.
b) G.R. Martin y H.C. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 823.
- (38) F.D. Lewis y T.A. Hilliard, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3852.
- (39) F.D. Lewis y R.W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3914.
- (40) F.D. Lewis y J.G. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5973.
- (41) F.J. Golemba y J.E. Guillet, *Macromolec.*, 5 (1972) 63.
- (42) R.G. Shortridge y E.K.C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2228.
- (43) R.G. Shortridge, E.K.C. Lee y G.F. Rusbult, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1971) 1863.
- (44) P.J. Wagner y G.S. Hammond, *Advan. Photochem.*, 5 (1968) 21.
- (45) D. Dunion y C.N. Trumbore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4211.
- (46) R. Simonaitis, G.W. Cowell y J.N. Pitts, *Tetrahedron Lett.* (1967) 3751.
- (47) P.J. Wagner y R.W. Spoerke, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4437.
- (48) D.S. Weiss, N.J. Turro y J.C. Dalton, *Mol. Photochem.*, 2 (1970) 91.
- (49) J.C. Dalton, D.M. Pond, D.S. Weiss, F.D. Lewis y N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2564.

- (50) J.A. Barltrop y J.D. Coyle, Chem. Commun., (1970) 390.
- (51) J.A. Barltrop y J.D. Coyle, Chem. Commun., (1969) 1081.
- (52) C.H. Nicol y J.C. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1970.
- (53) W.A. Noyes y J.L. Michael, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 1027.
- (54) D.S. Weir, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 2629.
- (55) A. Zahra y W.A. Noyes, J. Phys. Chem., 69 (1965) 943.
- (56) J.D. Coyle, J.C.S. Perkin II (1972) 683.
- (57) T.J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 4011.
- (58) D.R. Coulson y N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 4511.
- (59) P.J. Wagner, Tetrahedron Lett., (1968) 5385.
- (60) J.A. Barltrop y J.D. Coyle, Tetrahedron Lett., (1968) 3235.
- (61) N.C. Yang y S.P. Elliot, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 7550.
- (62) A. Padwa y W. Bergmark, Tetrahedron Lett., (1968) 5795.
- (63) R. Srinivasan y S.E. Cremer, J. Phys. Chem., 69 (1965) 3145.
- (64) H.J. Turro y D.S. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 2185.
- (65) K. Dawes, J.C. Dalton y H.J. Turro, Mol. Photochem., (1971) 71.
- (66) C.H. Bibart, M.G. Rockley y P.S. Wettack, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 2802.
- (67) P.J. Wagner, Accounts Chem. Res., 4 (1971) 168.
- (68) J. Flood, K.E. Russell, D.J. Carlsson y D.M. Wiles, Canad. J. Chem., 52 (1974) 638.
- (69) P.J. Gallory y C.P. Cook, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 4885.
- (70) P.J. Wagner, Tetrahedron Lett., (1967) 1753.
- (71) P.J. Wagner, Mol. Photochem., 3 (1971) 169.
- (72) N.C. Yang y D.H. Yang, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 2913.
- (73) P.J. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5398.

- (74) P.J. Wagner, E.I. Kochevar y A.E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7489.
- (75) J.C. Scaiano y C.M. Previtali, *Chem. Comm.*, (1973) 207.
- (76) P.J. Wagner y A.E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5896.
- (77) P.J. Wagner y A.E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7495.
- (78) P. Ausloos, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1616.
- (79) G.H. Hartley y J.E. Guillet, *Macromolec.*, 1 (1968) 413.
- (80) J.N. Pitts, D.R. Burley, J.C. Mani y A. D. Broadbent, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5900.
- (81) P. Ausloos y R.E. Rebert, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4897.
- (82) R-P. Borkowski y P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1961) 2257.
- (83) E.J. Baum, K.S. Wan y J.N. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2652.
- (84) J.A. Baritrop y J.D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6584.
- (85) J. Grotewold, J.C. Scaiano, D. Soris y C.M. Previtali, *J. Photochem.*, 1 (1972 / 73) 471.
- (86) J. Saltiel, H.C. Curtis, L. Metts, J.W. Hiley, J. Winterle y M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 410.
- (87) D.I. Schuster y T.M. Weil, *Mol. Photochem.*, 4 (1972) 447.
- (88) J.A. den Hollander, R. Kaptein y P.A.T.M. Brand, *Chem. Phys. Lett.*, 10 (1971) 430.
- (89) J.O. Pavlik, P.I. Plooard, A.C. Somersall y J.E. Guillet, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1435.

- (90) A. Beckett y G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 2038.
- (91) S.G. Cohen y W.V. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1642.
- (92) C. Walling y M.J. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3361.
- (93) C. Steel, L. Giering y M. Berger, *J. Am. Chem. Soc.*,
96 (1974) 953.
- (94) P.J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1966) 5672.
- (95) N.C. Yang, *Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*,
John Wiley (1967) p. 145.
- (96) M.V. Encina, E.A. Lissi y H. Soto, resultados no publicados.
- (97) H.J. Turro y R. Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1969) 7112.
- (98) D.R. Arnold, *Advan. Photochem.*, 6 (1968) 301.
- (99) J.A. Barltrop y H.A. Carless, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3901.
- (100) J.C. Dalton, P.A. Wriede y H.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*,
92 (1970) 1313; 90 (1968) 3274.
- (101) J.A. Barltrop y H.A.J. Carless, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972)
1951.
- (102) J.A. Barltrop y H.A.J. Carless, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972)
3761.
- (103) H.J. Turro y P.A. Wriede, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 320.
- (104) A.A. Lamola y G.S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2129.
- (105) J. Saltiel, L. Metts, A. Sykes y M. Wrighton, *J. Am. Chem.
Soc.*, 93 (1971) 5302.
- (106) M.V. Encina, E.E. Lissi y H. Soto, *J. Photochem.*, 3 (1975) 467.
- (107) F.S. Wettack, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1167.
- (108) R.E. Rebert y P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5569.
- (109) R.E. Rebert y P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4513.

- (110) N.J. Turro, J.C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, N. Nienczyk y C. Shore, *Acc. Chem. Research*, 5 (1972) 92.
- (111) M.V. Encina, E.A. Lisci y E.B. Abuin, *J. Photochem.*, 3 (1974) 143.
- (112) H.E. O'Neal y S.W. Benson, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2903.
- (113) P.J. Wagner y J.M. Mc Grath, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3849.
- (114) P.J. Wagner, J.M. Mc Grath y R.G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6883.
- (115) A. Fenster y H.E. Johns, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2246.
- (116) F.D. Lewis, R.W. Johnson y D.R. Kory, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6100.
- (117) C.M. Previtali y J.C. Scialano, *J.C.S. Perkin Trans. II*, (1972) 1672; (1972) 1667.
- (118) J. Michl, *Mol. Photochem.*, 4 (1972) 243; (1972) 257.
- (119) Salem, W.G. Dauben y N.J. Turro, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 694.
- (120) R.W. Yip y W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 13 (1972) 209.
- (121) P.J. Wagner, P.A. Kelso, A.E. Kemppainen y R.G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7506.
- (122) A.A. Scala, J.P. Colangelo, G.E. Hussey y W.T. Stolle, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4069.
- (123) P.J. Wagner, P.A. Kelso, A.E. Kemppainen, J.M. Mc Grath, H.N. Schott y R.G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7506.
- (124) C.P. Casey y R.A. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6457.

- (125) F.D. Lewis, R.W. Johnson y D.E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6090.
- (126) L.M. Stephenson, T.A. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4599.
- (127) J.C. Calvert y J.N. Pitts, "Photochemistry", John Wiley, New York, 1966, p. 824.
- (128) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", John Wiley, New York, 1968.
- (129) T. R. Darling y C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974)1625.
- (130) C. Walling y P.J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3368.
- (131) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", Benjamin, New York, 1965.
- (132) D.R. Charney, J.C. Dalton, R.R. Hautala, J.J. Snyder y N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1407.
-