

UCH-FC  
DOC-*de*  
A165  
c. 1

FOTOQUIMICA DE CETONAS ALIFATICAS EN  
FASE GASEOSA

TESIS

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

FACULTAD DE CIENCIAS

por

Elsa Beatriz Abuin S.

Abril, 1974

A mi Madre.

Al recuerdo de mi Padre.

### Agradecimientos

Expreso mi reconocimiento,

Al Dr. Eduardo Lissi, director de este trabajo, por su continua guía y colaboración durante la realización del mismo.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Técnica del Estado, en cuyos laboratorios ha sido realizado 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 mis compañeros del Laboratorio de Cinética Química de la Universidad Técnica del Estado por su colaboración y ayuda.

## RESUMEN

### I. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA REACCION NORRISH TIPO I.

En esta parte del presente trabajo, se ha obtenido información cinética relacionada con los procesos fotoquímicos primarios que involucran el primer estado excitado triplete de cetonas alquílicas alifáticas, que presentan como único modo de descomposición la reacción de Norrish Tipo I.

La información ha sido obtenida a partir de la interpretación cinética de los datos de emisión fosforescente del biacetilo sensibilizada por transferencia de energía triplete-triplete.

La transferencia de energía se ha estudiado en fase gaseosa, a la temperatura de 25°C, irradiando con luz de  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ ; la presión del sistema ha sido modificada por agregado de propano, actuando éste como gas inerte termalizante de los estados vibracionalmente excitados formados en el proceso de absorción de luz.

Los resultados obtenidos han permitido determinar, para las diferentes cetonas:

- a) el tiempo de vida media del estado excitado triplete.
- b) el rendimiento cuántico de formación de tripletes, y
- c) las constantes de velocidad de los procesos de fotodescomposición que involucran el primer estado excitado triplete.

Estos datos, complementados con los existentes en la literatura e interpretados en función de un mecanismo común para la fotodescomposición, han permitido establecer una correlación que refleja la influencia que la estructura molecular ejerce sobre la velocidad de la foto - rreacción de Norrish Tipo I.

## II. FOTOQUIMICA DE COMPUESTOS CARBONILICOS EN PRESENCIA DE TRIETILBORO.

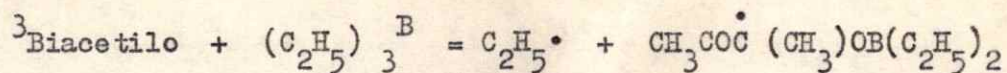
En esta parte del trabajo, se ha caracterizado la reacción que conduce a la desactivación química del primer estado excitado triplete del biacetilo y la hexafluoracetona, cuando estas cetonas son fotolizadas en fase gaseosa en presencia de trietilboro.

### Sistema Biacetilo-Trietilboro

Se ha determinado que el agregado de trietilboro en la fotólisis de biacetilo con luz de  $\lambda = 4350 \text{ \AA}$  a  $25^\circ\text{C}$ , conduce a la desactivación del estado excitado triplete de la dicetona a través de una reacción química.

Los principales productos volátiles de esta reacción fueron :  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  manteniéndose entre ellos una relación que indicó la presencia de radicales etilo en el sistema.

Se postula que la reacción consiste fundamentalmente en una sustitución homolítica sobre el átomo de boro del compuesto organometálico, que conduce a la formación de radicales etilo:



#### Sistema Hexafluoracetona-Trietilboro

El agregado de trietilboro en la fotólisis de la hexafluoracetona irradiada con luz de  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , dio como resultado una disminución de la velocidad de fotodescomposición de la cetona medida a través de la producción de monóxido de carbono.

Este hecho, ha sido atribuido a la desactivación del estado triplete de la hexafluoracetona a través de una reacción con el trietilboro.

Los únicos productos volátiles detectados en el sistema fueron:  $\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  y trazas de  $\text{C}_2\text{F}_6$ .

Paralelamente, se determinó que el agregado de propano en la fotólisis de la hexafluoracetona disminuye la velocidad de fotodescomposición, alcanzándose el mismo valor límite que en la desactivación por trietilboro, observándose además que el propano se consume en el sistema.

Se postula que tanto el trietilboro como el propano, desactivan el triplete de la hexafluoracetona a través de una reacción de abstracción de hidrógeno como proceso principal.

## INDICE DE TEMAS

	<u>PAGINA</u>
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
<b>I. <u>Influencia de la estructura molecular en la reacción de Norrish Tipo I</u></b>	
Capítulo I.1. INTRODUCCION	
I.1-A. Procesos primarios en la fotólisis de cetonas en fase gaseosa.....	1
I.1-B. Características de los procesos fotofísicos.....	4
I.1-C. Características de los procesos fotoquímicos en fase gaseosa.....	6
I.1-D. Reacciones fotoquímicas unimoleculares en compuestos carbonílicos.....	9
I.1-E. Influencia de la estructura molecular en las reacciones Norrish Tipo I y Tipo II..	10
I.1-F. Mecanismo de fotodescomposición de la acetona en fase gaseosa.....	16
I.1-G. Participación de los estados singulete y triplete en la reacción Tipo I.....	18
I.1-H. Transferencia de energía triplete-triplete y su uso en fotoquímica.....	20
I.1-I. Objetivos del presente trabajo.....	21

Capítulo I.2. TRABAJO EXPERIMENTAL	
I.2-A. Aparato utilizado.....	30
I.2-B. Procedimiento experimental .....	34
I.2-C. Determinación del coeficiente de extinción molar de las cetonas.....	38
I.2-D. Fuente de luz y filtros, reactivos utilizados.....	40
Capítulo I.3. RESULTADOS, TRATAMIENTO DE DATOS Y DISCUSION	
I.3-A. Discusión del método utilizado, sensibilización de la fosforescencia del biacetilo....	41
I.3-B. Sistema dietil cetona-biacetilo.....	46
I.3-C. Sistema metil etil cetona-biacetilo.....	56
I.3-D. Sistema metil isopropil cetona-biacetilo...	65
Capítulo I.4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS.....	77
II. <u>Fotoquímica de Compuestos Carbonílicos en Presencia de Trietilboro</u>	
Capítulo II.1. INTRODUCCION .....	93



Capitulo II.2.	TRABAJO EXPERIMENTAL	
II.2-A.	Aparato utilizado.....	99
II.2-B.	Procedimiento experimental.....	105
II.2-C.	Fuente de luz y filtros, reactivos utilizados.....	108
Capitulo II.3.	RESULTADOS Y DISCUSION	
II.3-A.	Sistema biacetilo-trietilboro.....	110
II.3-B.	Sistema hexafluoracetona-trietilboro....	121
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	130

## INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

<u>FIGURAS</u>	<u>PAGINA</u>
Figura I : Esquema de la línea de vacío.....	31
Figura II : Esquema del aparato utilizado en los estudios de luminiscencia.....	33
Figura III : Emisión del biacetilo sensibilizado por la dietil cetona en función de la presión de biacetilo.....	49
Figura IV : Efecto del agregado de propano sobre el rendimiento cuántico de tripletes de la dietil cetona.....	50
Figura V : Inversa del rendimiento cuántico de tripletes de la dietil cetona en función de la inversa de la concentración total.....	54
Figura VI : Emisión del biacetilo sensibilizado por la metil etil cetona en función de la inversa de la presión de biacetilo.....	57
Figura VII : Efecto del agregado de propano sobre el rendimiento cuántico de tripletes de la metil etil cetona.....	58
Figura VIII : Gráfico de Stern Volmer para la emisión del biacetilo sensibilizado por la metil etil cetona.....	59
Figura IX : Inversa del rendimiento cuántico de tripletes de la metil etil cetona en función de la inversa de la concentración total.....	62
Figura X : Rendimiento cuántico de formación de monóxido de carbono a partir de la metil etil cetona en función de la intensidad de luz .....	63

FIGURASPAGINA

Figura XI :	Rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la metil isopropil cetona en función de la presión de biacetilo.....	68
Figura XII :	Efecto del agregado propano sobre en rendimiento cuántico de tripletes de la metil isopropil cetona.....	69
Figura XIII :	Inversa del rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la metil isopropil cetona en función de la inversa de la presión de biacetilo ..	70
Figura XIV :	Gráfico de Stern Volmer para la emisión del biacetilo sensibilizada por la metil isopropil cetona.	71
Figura XV :	Inversa del rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la metil isopropil cetona en función de la inversa de la concentración total..	72
Figura XVI :	Superficies de energía potencial involucrados en la fotodescomposición Tipo I de cetonas. Aproximación diatómica.....	82
Figura XVII :	Esquema del aparato de vacío utilizado en la Parte II.....	101
Figura XVIII:	Manómetro diferencial de mercurio-ftalato de butilo.....	102
Figura XIX :	Esquema del sistema de cromatografía gaseosa.....	103

FIGURASPAGINA

Figura XX :	Rendimiento cuántico de radicales etilo en función de la presión de trietilboro	114
Figura XXI :	Gráfico de Arrhenius para el "quenching" del $^3\text{Biac}$ por parte del trietilboro....	119
Figura XXII:	Efecto del agregado de trietilboro y propano sobre la velocidad de fotodescomposición de la hexafluoracetona.....	124
Figura XXIII:	Velocidad de producción de $\text{CF}_3\text{H}$ y consumo de propano.....	125

TABLAS

Tabla I :	Resumen bibliográfico de datos para los procesos primarios en la fotoquímica de cetonas.....	22
Tabla II :	Coefficiente de extinción molar de las cetonas.....	39
Tabla III :	Resumen sistemático de datos para el comportamiento fotoquímico de cetonas frente a la reacción tipo I.....	78

# I. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA REACCION DE NORRISH TIPO I.

## CAPITULO I.1. INTRODUCCION

### I.1-A. Procesos primarios en la fotólisis de cetonas en fase gaseosa

La irradiación de cetonas alifáticas con luz de la región UV del espectro, comprendida entre 2500 y 3660 Å aproximadamente, conduce a la población del primer estado singulete a través de una transición  $n \rightarrow \pi^*$ .

La desactivación de la molécula excitada en esta transición ocurre a través de una serie de procesos que puede involucrar:

- a) Emisión de luz.
- b) Transferencia de energía al medio ambiente.
- c) Reacción química.

Cada uno de estos procesos a)-c), puede ocurrir, ya sea desde el estado formado primariamente por absorción de un fotón, o bien desde cualquier otro estado electrónico de igual o diferente multiplicidad obtenido a través de transformaciones isoenergéticas que 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.

De acuerdo con este esquema, se puede postular, en forma muy general, la ocurrencia de los procesos fotofísicos y fotoquímicos que se detallan en las ecuaciones (1) - (15).

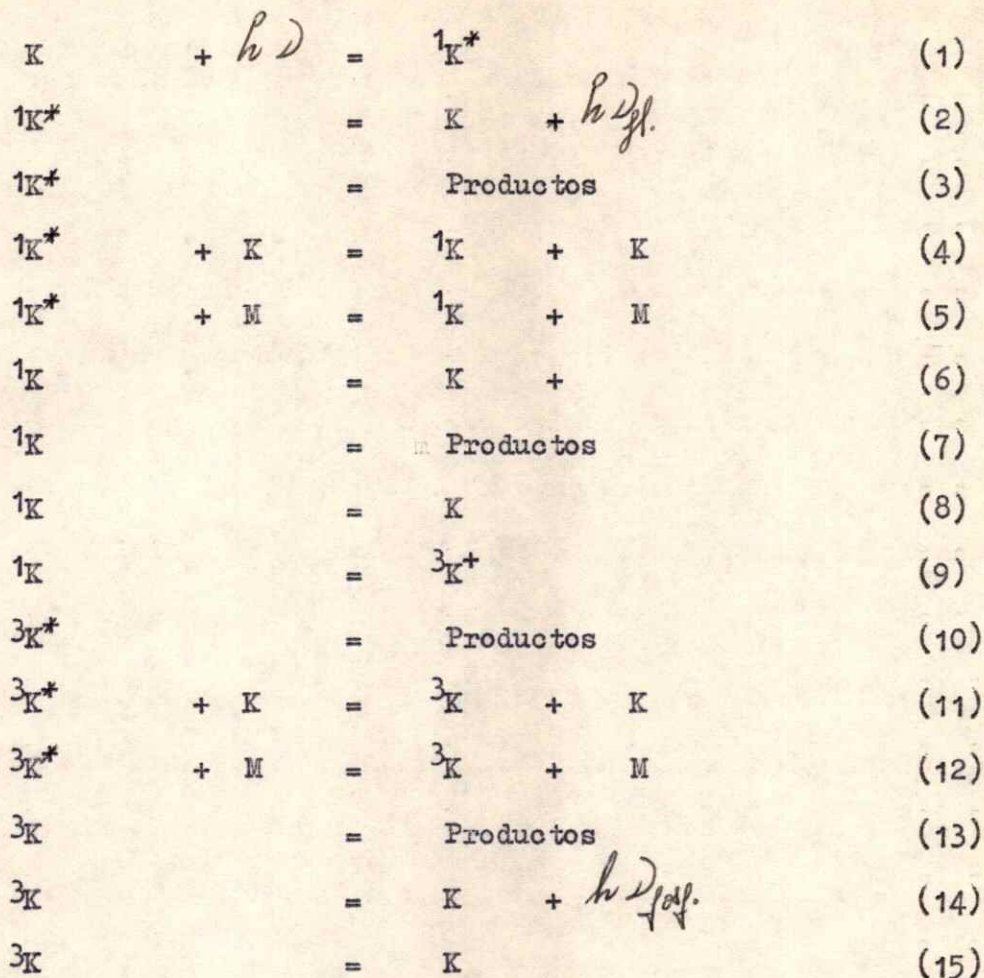
Varias técnicas experimentales han contribuido a arrojar información acerca de la participación de cada uno de estos procesos primarios en la fotoquímica de cetonas bajo distintas condiciones experimentales; estas técnicas incluyen, fundamentalmente, espectroscopía de absorción y emisión, fotólisis convencional en estado estacionario, flash fotólisis y estudios cinéticos relacionados con la transferencia de energía vibracional y electrónica.

La combinación de estos métodos espectroscópicos y cinético-químicos hace posible la evaluación de las velocidades de los procesos primarios, permitiendo establecer mecanismos generales que responden al comportamiento fotoquímico de compuestos carbonílicos.

Las ecuaciones (1) - (15) representan, en términos generales, la serie de procesos primarios que pueden formar parte del mecanismo de fotodescomposición de este tipo de compuestos en fase gaseosa.

La contribución de cada una de estas transformaciones al comportamiento fotoquímico de un dado compuesto dependerá de las condiciones experimentales y de la estructura molecular. En determinados sistemas puede suceder que ciertos procesos no ocurran con rendimiento cuántico apreciable, no obstante, las transformaciones señaladas en (1) - (15) ofrecen un resumen útil de los procesos que pueden ser encontrados en el estudio del comportamiento fotoquímico de compuestos carbonílicos en fase gaseosa.

Procesos fotofísicos y fotoquímicos primarios en fase gaseosa



K : Estado fundamental de la cetona.

${}^1K^*$  : Primer estado excitado singulete vibracionalmente excitado.

${}^1K$  : Primer estado excitado singulete vibracionalmente termalizado

${}^3K^*$  y  ${}^3K$  : Refieren en forma similar a la anterior al estado triplete.

M : Gas inerte que forma parte del medio ambiente y actúa como termalizante de las especies vibracionalmente excitadas.

### I.1-B. Características de los procesos fotofísicos

Los compuestos carbonílicos alifáticos que no presentan conjugación con el carbonilo, localizan la excitación en el grupo cromóforo y presentan aproximadamente la misma distribución de energía para los estados involucrados en la transición  $n \rightarrow \pi^*$ .<sup>1</sup>

Estos hechos indican, que los procesos radiativos y no radiativos que dependen del tipo de transición, deben presentar características propias del grupo cromóforo y ser poco sensibles a la estructura molecular del compuesto carbonílico.

Así por ejemplo, como consecuencia del carácter prohibido de la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , se presentan bajos coeficientes de absorción y bajas probabilidades para la emisión fluorescente. La emisión de luz desde el estado singlete aparece entonces como un proceso menor en la degradación de la energía de este estado, observándose valores de rendimiento cuántico de fluorescencia  $< 10^{-2}$  en diferentes compuestos carbonílicos; paralelamente, los valores que adopta la constante de velocidad de este proceso resultan prácticamente independientes de la estructura molecular (ver Tabla I).

Por otro lado, como consecuencia del carácter "local" de la excitación, la distribución espectral de la fluorescencia es aproximadamente la misma en diferentes cetonas alifáticas.<sup>2</sup>

Análogamente, la emisión fosforescente presenta características propias del grupo cromóforo, ocurriendo con una velocidad impuesta por el tipo de transición y la restricción adicional ocasionada por el cambio de multiplicidad. ( Ver Tabla I ).



Los procesos no radiativos de "cruce entre sistemas" y "conversión interna" ocurren con una velocidad gobernada por los factores de Frank Condon para una dada interacción electrónica considerada como independiente de la energía vibracional. Dado que puede demostrarse que las integrales de Frank Condon disminuyen su valor cuando aumenta el número cuántico vibracional, se propone, generalmente, que estos procesos ocurren desde los niveles vibracionalmente equilibrados y no compiten con la desactivación colisional o la reacción química en los estados que contienen excitación vibracional. Una teoría fundamentada en términos de interacción spin-órbita, acoplamiento vibracional y simetría de los estados inicial y final, ha sido elaborada recientemente por Siebrand<sup>3</sup> para el cálculo de la constante de velocidad de estos procesos no radiativos.

La similitud en la distribución de energía para los estados involucrados en estas transformaciones para diferentes cetonas, indica, según la discusión precedente, que no deben esperarse grandes variaciones en los valores de la velocidad con que ocurren, cuando se comparan distintos compuestos carbonílicos. En la Tabla I se puede ver que sólo se presenta una ligera influencia estructural en la velocidad de estas transiciones.

Excepciones a la generalización anteriormente expuesta en lo que respecta al estado que participa del "cruce entre sistemas" y la "conversión interna" y a la influencia estructural sobre la velocidad de estos procesos, se presentan en compuestos para los cuales estas transiciones ocurren a través de un intermediario reactivo (con características de birradical), ésto es por ejemplo, en cetonas alicíclicas o cetonas alifáti-

cas que contienen hidrógenos en posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo; en estos casos, no obstante, los procesos señalados no pueden ser clasificados como fotofísicos y en consecuencia sus características no son sólo dependientes del tipo de transición involucrada.

#### I.1-C. Características de los procesos fotoquímicos en fase gaseosa

El estudio cinético y mecanístico de las reacciones fotoquímicas involucra: i) la caracterización del estado que fotodescompone y ii) la evaluación de las constantes de velocidad y los parámetros cinéticos de la reacción.

i) La determinación del efecto que la longitud de onda de irradiación y la presión del sistema ejercen sobre los rendimientos cuánticos de descomposición, complementada con experiencias de transferencia intermolecular de energía electrónica y vibracional, permite caracterizar el estado que fotodescompone.

Varios mecanismos de reacción han sido propuestos en la literatura, en los cuales se muestra la participación de los estados  $^1K^*$ ,  $^1K$ ,  $^3K^*$ , y  $^3K$ , en distintos sistemas.<sup>4,5</sup>

Las reacciones (3) y (10) representan fotodescomposiciones provenientes de estados electrónica y vibracionalmente excitados; la naturaleza de los productos formados a partir de estos estados y las velocidades de reacción dependen de la cantidad de excitación vibracional; frente a cambios de energía vibracional en la especie reactiva, impartidos por cambios en la longitud de onda de irradiación, o por transferencia de energía vibracional al medio ambiente se puede alterar la distri-

bución de productos y los rendimientos cuánticos de formación de los mismos, obteniéndose información acerca de la participación de cada uno de estos estados en la fotoquímica del compuesto estudiado.

El estado fundamental vibracionalmente excitado, obtenido a través de los procesos de "cruce entre sistemas" o "conversión interna" puede también participar en la fotodescomposición de un dado compuesto en fase gaseosa; la disminución del rendimiento cuántico de descomposición al aumentar la presión del sistema y la comparación de la distribución de productos con respecto a la que se obtiene en la descomposición térmica del compuesto, puede dar información acerca de la participación de este estado en la fotoquímica; reacciones provenientes de él, han sido postuladas para el caso del glioxal y algunas ciclopentanonas y ciclohexanonas sustituidas.<sup>4</sup>

ii) El rendimiento cuántico de una fotorreacción involucra el cociente entre la constante de velocidad para la reacción y la suma de las constantes de velocidad de los procesos que compiten con ella desde cada estado.

La determinación experimental del tiempo de vida media de los estados termalizados y de los rendimientos cuánticos de las reacciones que desde ellos ocurren, permite la evaluación de las constantes de velocidad de las fotodescomposiciones térmicas, provenientes de estados vibracionalmente equilibrados.

Las descomposiciones desde los estados que contienen excitación vibracional, compiten con la desactivación colisional que involucra una transferencia de energía vibracional-vibracional; las constantes de velo-

idad para esta transferencia de energía dependen de la naturaleza del compuesto que actúa como aceptor (K) o (M). Con el objeto de determinar el tiempo de vida del estado vibracionalmente excitado, es necesario asumir un modelo para la desactivación vibracional y conocer la eficiencia relativa que presentan como desactivantes las moléculas de sustrato y de gas inerte.

La mayoría de los mecanismos de reacción propuestos en la literatura, asumen un modelo de "colisión dura" para la desactivación vibracional, no obstante en algunos casos se ha establecido una degradación en etapas,<sup>6</sup> poblando niveles vibracionales intermedios.

Asumiendo un modelo de colisión dura, la eficiencia relativa que presentan para la desactivación las moléculas de sustrato y gas inerte, es determinable a partir del efecto de la presión sobre los procesos radiativos de fluorescencia y fosforescencia<sup>7</sup> o sobre las reacciones químicas que provienen del estado que se está desactivando.

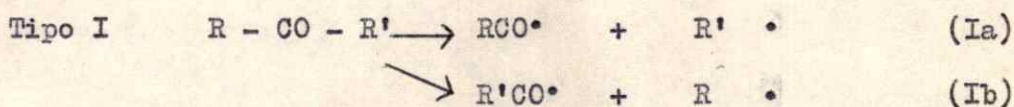
En lo que respecta a la evaluación de los parámetros cinéticos de las reacciones fotoquímicas, el estudio se realiza observando el efecto de la temperatura sobre los rendimientos cuánticos y los tiempos de vida media de los estados desde los cuales proviene la reacción.

Si se supone que las velocidades de los procesos fotofísicos son independientes de la temperatura,<sup>8</sup> la alteración de los rendimientos cuánticos de reacción y de los tiempos de vida media en función de la temperatura, refleja el efecto de esta variable sobre las velocidades de las reacciones químicas involucradas, permitiendo la determinación de los parámetros cinéticos de las mismas.

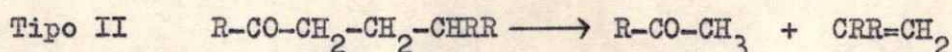
I.1-D. Reacciones fotoquímicas unimoleculares en compuestos carbonílicos

Las reacciones fotoquímicas unimoleculares de compuestos carbonílicos pueden ser clasificados en dos grupos que involucran a) la reacción de Norrish Tipo I y b) la reacción de Norrish Tipo II.

a) Reacción de Norrish Tipo I : este proceso implica la ruptura fotoquímica del enlace que figura en posición  $\gamma$  con respecto al grupo carbonilo, para dar un radical acilo y un radical alquilo:

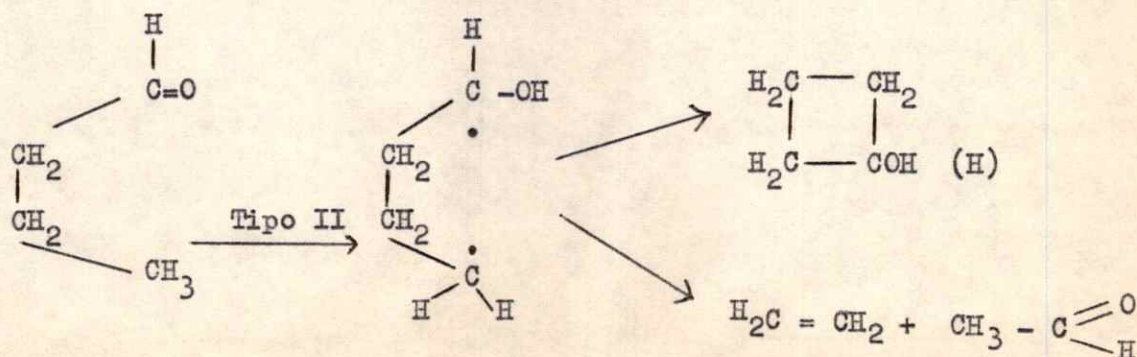


b) Reacción de Norrish Tipo II : este proceso ocurre en aldehídos y cetonas que contienen hidrógenos en posición  $\gamma$  con respecto al grupo carbonilo y conduce a la formación de una olefina y una cetona o aldehído homólogo inferior del compuesto que fotoliza:

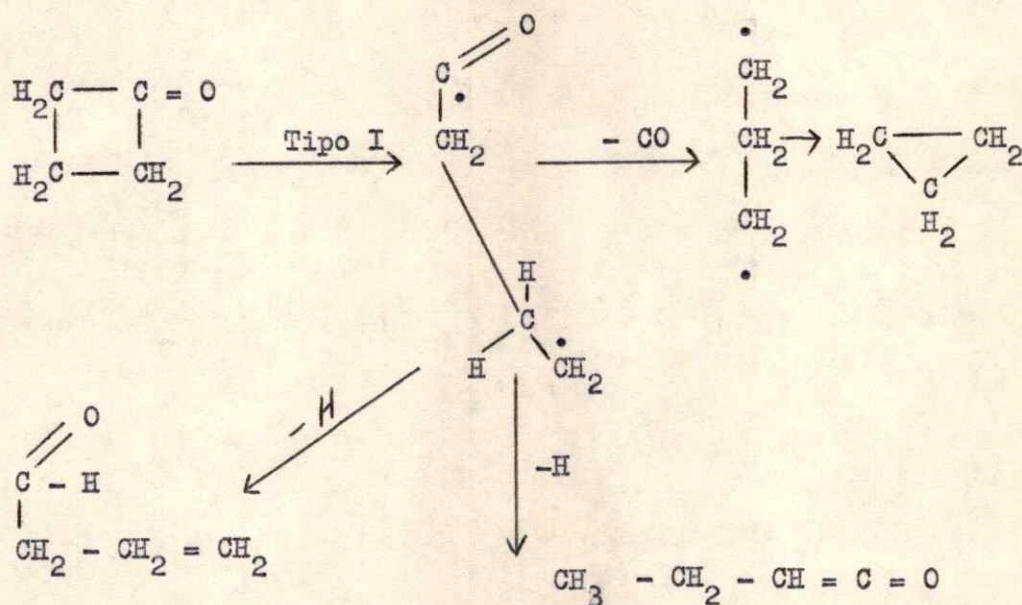


Esta reacción involucra una abstracción de hidrógeno por parte del oxígeno del carbonilo, concluyendo a la formación de un birradical.

Así por ejemplo, la formación de ciclobutanol en la fotólisis de algunas cetonas y aldehídos puede ser interpretada como proveniente de la ocurrencia de la reacción Tipo II en una etapa primaria:



Análogamente, la formación de alcanos, aldehídos y cetonas no saturados, en la fotólisis de algunas cetonas cíclicas puede ser racionalizada dentro de esta clasificación, considerando un proceso inicial que involucra la reacción Tipo I :

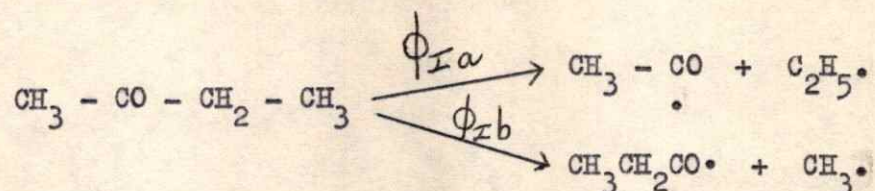


I.1-E. Influencia de la estructura molecular en las reacciones Norrish Tipo I y Tipo II.

Los productos obtenidos en la fotólisis de un dado compuesto carbonílico, son determinados por las velocidades relativas de estos dos procesos básicos. Estas velocidades dependerán en general, de la estructura del compuesto, de la multiplicidad del estado que fotodescompone y de la fase.

La importancia de la reacción de Norrish Tipo I en la fotólisis de cetonas depende de la sustitución en el carbono  $\alpha$  al carbonilo.<sup>9</sup> Si la cetona es sustituida en forma asimétrica, el proceso Tipo I que involucra la ruptura del enlace más débil, ocurre predominantemente a bajas temperaturas y largas longitudes de onda, por ejemplo, la metil etil cetona muestra un rendimiento cuántico de ruptura Tipo I para dar un radical acetilo y un radical alquilo que es predominante a  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ .

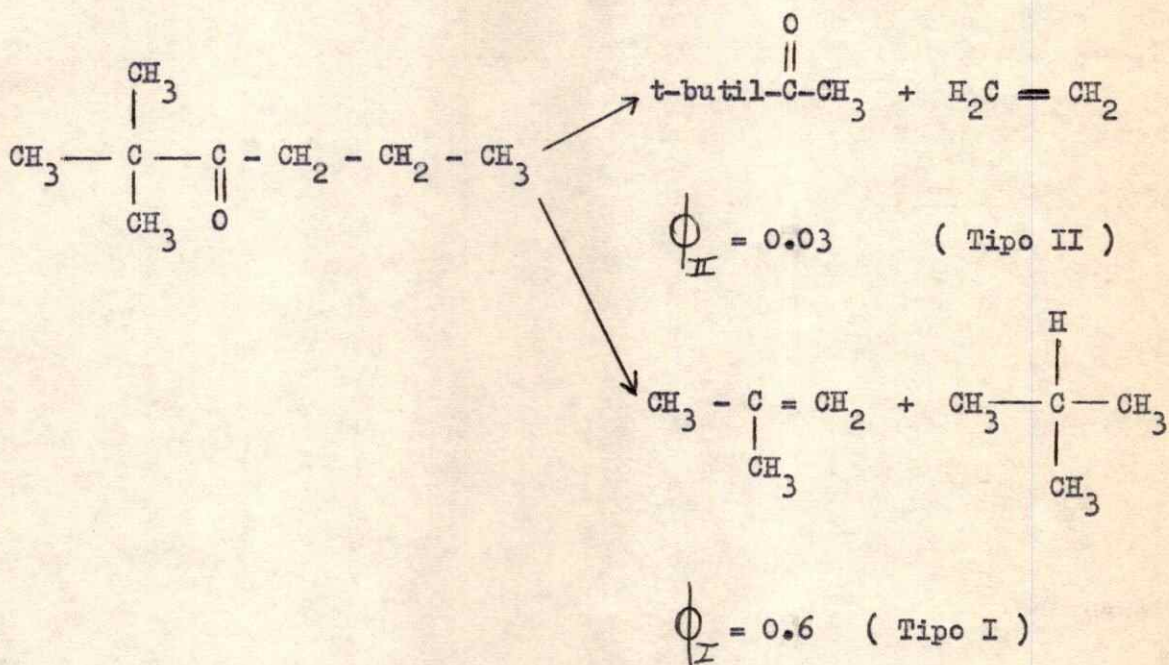
No obstante, esta selectividad disminuye cuando aumenta la energía impartida al estado que fotodescompone, es decir, al disminuir la longitud de onda de irradiación:<sup>10</sup>



$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$\phi_{Ia}/\phi_{Ib}$	
3130	40	
2654	5.5	temp. = 100°C
2537	2.4	

Los productos observados en la fotólisis en fase gaseosa son determinados por las reacciones secundarias de las cuales participan los radicales formados primariamente (decarbonilación, disproporcionación, abstracción de hidrógeno, etc.). La fotólisis en solventes inertes muestran frecuentemente rendimientos cuánticos de productos provenientes de

la reacción Tipo I que son considerablemente menores que los obtenidos en fase gaseosa<sup>11</sup> (posiblemente como consecuencia de la recombinación en la "caja" del solvente). No obstante, la eficiencia del proceso Tipo I ha sido determinada por Yang y Feit<sup>11</sup> para una serie de alquil, t-butil cetonas en solución; la n-propil, t-butil cetona muestra por ejemplo la siguiente competencia entre los procesos Tipo I y II :



Estos resultados presentan un marcado contraste con respecto al comportamiento de cetonas alifáticas de cadena lineal con H  $\gamma$  que experimentan fundamentalmente el proceso Tipo II como reacción principal.

Calvert y Nicol realizaron un estudio de la competencia entre los procesos I y II en una serie de n-propil alquil cetonas en fase gaseosa, observando que el rendimiento cuántico del proceso Tipo I aumenta y el del proceso Tipo II disminuye cuando el grupo alquilo es sustituido en



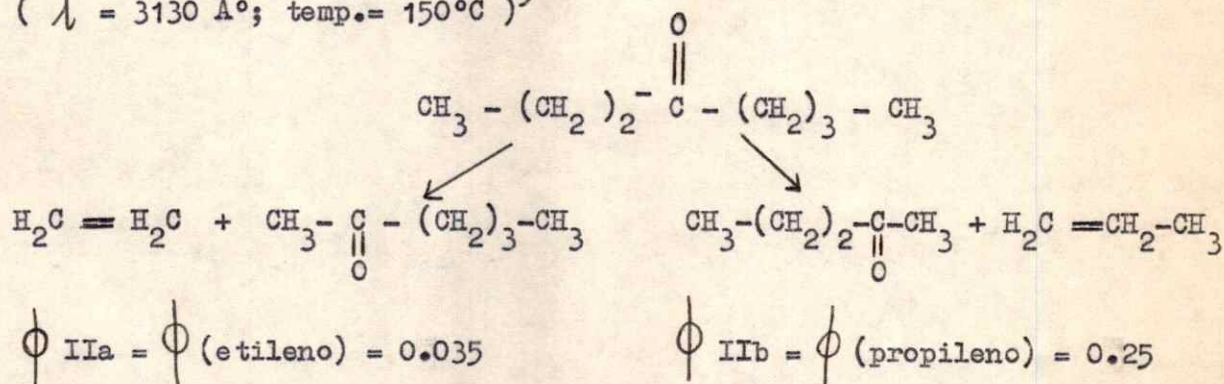
el orden  $\text{CH}_3 \longrightarrow t\text{-butilo}$ . El aumento del proceso Tipo I puede relacionarse con la disminución de la energía del enlace acilo-carbono al avanzar en dicha serie.

El mismo comportamiento ha sido observado para la reacción Tipo I de una serie de ciclopentanonas y ciclohexanonas sustituidas en la posición 2 del ciclo.<sup>13</sup>

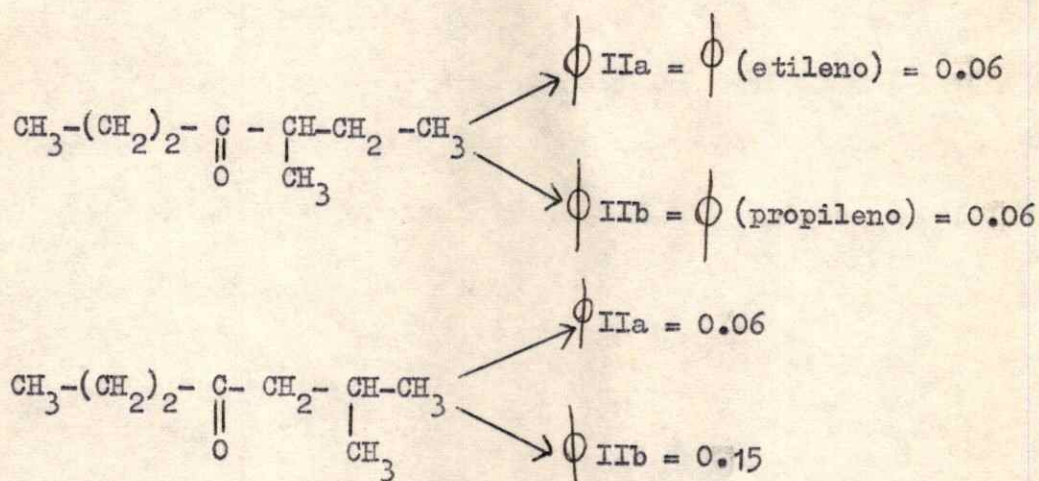
Paralelamente, la eficiencia del proceso Tipo II muestra una correlación con la estructura de la cetona, que tiene relación con el número de H en posición  $\gamma$  y con la energía del enlace del cual participan (primario, secundario, terciario, vinílico etc.).

Si la cetona es asimétrica en el carbono  $\gamma$  con respecto al carbonilo, son posibles dos reacciones Tipo II dentro de la misma molécula, ocurriendo preferencialmente el proceso que involucra la abstracción del H que forma parte del enlace más débil; así por ejemplo, la n-propil, n-butil cetona muestra los siguientes resultados para esta competencia

(  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ ; temp. =  $150^\circ\text{C}$  )<sup>9</sup>



Por otro lado, el número de H que pueden participar del proceso Tipo II, influye sobre la eficiencia de esta reacción a través de un factor estadístico. La comparación entre los rendimientos cuánticos de los procesos Tipo II que compiten en la i-butil, n-propil cetona y la s-butil, n-propil cetona reflejan el efecto de este factor estadístico, ( $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ , temp. =  $150^\circ\text{C}$ ):<sup>9</sup>



La competencia entre los distintos procesos Tipo I y II que pueden presentarse en el compuesto que fotoliza, se manifiesta a través de los valores de los rendimientos cuánticos; no obstante, con el objeto de correlacionar las variaciones estructurales con la reactividad química, es necesario evaluar la velocidad específica de cada uno de estos procesos.

En lo que respecta a la reacción Tipo II en cetonas alifáticas, esta evaluación se ve limitada por la falta de caracterización del estado que fotodescompone, dado que los resultados de distintos investigadores son conflictivos en la asignación de la multiplicidad de los estados que

participan de este proceso, no obstante existen estudios sistemáticos<sup>12</sup> que muestran la participación de ambos estados, singulete y triplete, para los cuales se manifiesta una dependencia de la velocidad de reacción con la energía del enlace C-H en  $\gamma$  al CO:

Cetona	$D_e$ ( C-H ) (kcal/mol)	$k_R^S \cdot 10^8$ (seg <sup>-1</sup> )	$K_R^T \cdot 10^8$ (seg <sup>-1</sup> )
2-pentanona	98	1.8	0.13
2-hexanona	94.5	8.6	1.0
5 CH <sub>3</sub> , 2-hexanona	91	21.4	3.8

Por otro lado, en el caso de alquil-fenil cetonas que presentan rendimiento cuántico unitario para el proceso de cruce entre sistemas singulete-triplete, y por lo tanto la fotorreacción proviene en su totalidad desde el estado triplete, se han establecido correlaciones entre variaciones estructurales y reactividad química,<sup>12</sup> demostrándose una clara dependencia con la energía del enlace C-H que participa del proceso TIPO II.

En lo que respecta a la reacción Tipo I, la influencia de la estructura molecular ha sido establecida en forma cualitativa<sup>9,12</sup> no obstante, los resultados registrados por distintos investigadores no pueden ser considerados con el objeto de cuantificar esta dependencia debido a la falta de uniformidad en las condiciones experimentales bajo

las cuales han sido obtenidos; esto es, los resultados obtenidos empleando diferentes fuentes de luz, filtros, actinometrías, temperaturas, presiones, métodos de análisis etc., introducen variaciones indeterminables en la interpretación de los mismos con el objeto de sistematizar el comportamiento fotoquímico.

Las cetonas alquílicas alifáticas que no contienen enlaces C-H en  $\gamma$  al CO, esto es, que sólo fotodescomponen según la reacción de Norrish Tipo I, presentan un sistema simple en el cual es posible correlacionar la estructura molecular con la reactividad fotoquímica.

Para este tipo de compuestos, un estudio sistemático que involucra la caracterización del estado que fotodescompone, la determinación del efecto de la temperatura, longitud de onda de irradiación y presión total sobre los rendimientos cuánticos de fotodescomposición y la evaluación de las constantes de velocidad de la fotorreacción ha sido realizado sólo para el caso de la acetona. Otras cetonas correspondientes a esta serie han sido estudiadas parcialmente en fase gaseosa y en solución, resumiéndose en la Tabla I la información que surge de estos estudios, con las correspondientes referencias bibliográficas.

#### I.1-F. Mecanismo de fotodescomposición de la Acetona en fase gaseosa

El mecanismo de la fotólisis de la acetona en fase gaseosa ha sido estudiado extensivamente. No obstante los dos estudios más recientes para esta cetona,<sup>5,14</sup> interpretan los resultados en función de dos mecanismos diferentes.

Un mecanismo que considera la serie de procesos primarios propuestos en las ecuaciones (1) - (15), ha sido postulado por Gundall y Davies<sup>5</sup> para explicar el comportamiento fotoquímico de la acetona, en virtud de haber determinado un efecto de presión sobre los procesos radiativos que implica:

- i) Aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia frente al aumento de la presión total del sistema.
- ii) Aumento del rendimiento cuántico de fosforescencia frente al aumento de la presión del sistema y
- iii) Aumento de la relación entre los rendimientos cuánticos de fluorescencia y fosforescencia al aumentar la presión.

Alternativamente, O'Neal y Larson<sup>14</sup> propusieron un mecanismo que considera la competencia entre fluorescencia y "cruce entre sistemas" a partir del estado  $^1K^*$ , como consecuencia de haber observado un efecto de presión sobre los procesos radiativos que implica:

- i) Independencia del rendimiento cuántico de fluorescencia frente al aumento de la presión del sistema y
- ii) Aumento del rendimiento cuántico de fosforescencia al aumentar la presión.

La proposición del mecanismo que opera, fundamentada en el efecto de la presión sobre los procesos radiativos, se ve limitada por los bajos valores asociados con los rendimientos cuánticos de fluorescencia y fosforescencia; las alternativas planteadas por estos autores, en lo que respecta al estado que participa del proceso de "cruce entre sistemas" merecen por lo tanto un análisis más detallado.

En la sección I.4 de este trabajo se presenta una discusión fundamentada en consideraciones energéticas del problema, en favor de la participación del estado singulete termalizado,  $^1K$ , en el proceso de "cruce entre sistemas".

I.1-G. Participación de los estados singulete y triplete en la reacción Tipo I.

El mecanismo propuesto para la fotodescomposición de la acetona y un análisis de la Tabla I, revelan una participación importante del estado triplete en la reacción de Norrish Tipo I.

En lo que respecta a la acetona, la ruptura en  $\alpha$  ocurre fundamentalmente desde el estado triplete en fase gaseosa a temperaturas relativamente bajas ( $48^{\circ}C$ ) y longitudes de onda largas ( $3130 \text{ \AA}$ ); la contribución de la descomposición desde el estado singulete aumenta a alta temperatura y longitudes de onda cortas, probablemente como consecuencia de la población del estado  $^1K^+$  bajo estas condiciones.<sup>5</sup>

Este comportamiento es el reflejo de los valores relativos de las velocidades de los procesos fotofísicos y la fotorreacción dentro de cada estado.

Para el estado singulete termalizado, la velocidad del proceso de "cruce entre sistemas" gobierna el tiempo de vida de este estado y fija un valor límite superior para la velocidad de la ruptura en  $\alpha$  en la acetona. La sustitución en  $\alpha$  al CO a partir de este compuesto modelo, resulta en un aumento de la contribución del estado singulete a la reacción Tipo I que compite con éxito con el "cruce entre sistemas" al llegar a

las cetonas terbutílicas (ver Tabla I).

En lo que respecta al estado triplete, se observa que la ruptura en  $\alpha$  compite con el "cruce entre sistemas" triplete-fundamental sólo en el caso de la acetona; no obstante, la fotorreacción es el proceso principal de este estado para las restantes cetonas de esta serie. (Ver Tabla I).

Este mismo comportamiento se ha observado para la reacción Tipo I en una serie de ciclopentanonas y ciclohexanonas sustituidas en  $\alpha$  al CO.<sup>13</sup>

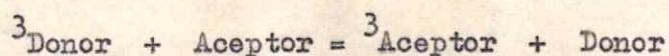
La alteración del comportamiento fotoquímico ocasionada por sustitución en  $\alpha$  al CO ha sido interpretada según una modificación de la velocidad de la fotorreacción desde ambos estados,<sup>13</sup> dado que las velocidades de los procesos fotofísicos con los cuales compite resultan sólo ligeramente sensibles a la estructura molecular.

Los valores absolutos de las constantes de velocidad para la reacción Tipo I desde ambos estados, han sido determinados en muy pocos casos; para las cetonas terbutílicas<sup>11</sup> se han obtenido valores que indican que el estado singulete es aproximadamente dos órdenes de magnitud menos reactivo que el triplete.

Las razones de esta diferencia de reactividad no han sido establecidas con claridad y dado que estos estudios han sido realizados a una sola temperatura no es posible predecir si la influencia de la multiplicidad del estado que fotodescompone se presenta sobre la energía de activación o sobre el factor pre-exponencial.

I.1-H. Transferencia de energía triplete-triplete y su uso en fotoquímica

La transferencia intermolecular de energía electrónica triplete-triplete involucra la interacción colisional representada en la siguiente ecuación:



y representa el llamado proceso de "quenching" del estado triplete.

La magnitud del "proceso de cruce entre sistemas", la determinación del tiempo de vida media del estado triplete y la caracterización del estado que fotodescompone, pueden ser estudiadas a través de este método, observando la isomerización geométrica de olefinas, la fosforescencia sensibilizada del biacetilo o el rendimiento cuántico de las reacciones fotosensibilizadas originadas por transferencia de energía por parte del donador a aceptores que poseen un estado triplete más bajo en energía que el correspondiente al compuesto en estudio.

Este método ha sido ampliamente utilizado por Lamola Wagner y Hammond<sup>15</sup> en el estudio del comportamiento fotoquímico de una gran serie de compuestos carbonílicos en solución. Algunos aspectos de la fotoquímica de cetonas alifáticas han sido estudiados también en solución a través de este método, fundamentalmente por Dalton y Turro.<sup>16</sup>

La ventaja que presenta la determinación de la transferencia de energía en solución, es que la velocidad del proceso de "quenching" es conocida si este proceso ocurre a la velocidad difusional, como sucede en la mayoría de los casos estudiados para "quenching" exotérmicos. No



obstante, los estudios en solución, donde la desactivación colisional es rápida, arrojan información acerca de los estados vibracionalmente equilibrados, pero no permiten el estudio de las transformaciones en las cuales participan especies vibracionalmente excitadas.

En fase gaseosa, el método ha sido utilizado para la dilucidación de los procesos fotoquímicos que ocurren en la acetona<sup>17,18</sup> y de algunos aspectos parciales de la fotoquímica de la dietil cetona<sup>19,20</sup> metil etil cetona<sup>21</sup> y metil i-propil cetona.<sup>20,22</sup> Estos estudios incluyen fundamentalmente la caracterización del estado que fotodescompone y en algunos casos los resultados han sido obtenidos bajo condiciones experimentales que no permiten una interpretación cinética de los datos de transferencia de energía con el objeto de evaluar constantes de velocidad.

La información que arrojan estos estudios con respecto a los procesos primarios en la fotoquímica de cetonas que presentan como único modo de descomposición la reacción Tipo I se encuentra resumida en la Tabla I.

#### I.1-I. Objetivos del presente trabajo

El presente trabajo ha sido realizado con el objeto de complementar la información registrada en la literatura en lo que respecta a los procesos primarios en la fotoquímica de cetonas alifáticas que presentan como único modo de descomposición la reacción de Norrish Tipo I.

Este grupo de cetonas ha sido seleccionado con el fin de sistematizar el comportamiento fotoquímico frente a la reacción Tipo I y establecer una correlación entre este comportamiento y la estructura molecular.

TABLA I. Resumen bibliográfico de datos para los procesos primarios en la fotoquímica de cetonas

Cetona	$\phi_3$	$\phi_7$	$\phi_8$	$\phi_6 \cdot 10^3$	$k_6 \cdot 10^{-5}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi$ Deso.
Acetona	0 <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	1 <sup>c</sup>	4 <sup>c</sup>	0.2 <sup>b</sup>
	(f.g.; 10Torr)			(Sol.n-hexano) 2 <sup>e</sup> (f.g.)	3.4 <sup>e</sup> (f.g.)	
Metil etil Cetona				1.3 <sup>c</sup>	4.3 <sup>c</sup>	0.35 <sup>f</sup> (f.g.; 48°C) 1.0 <sup>g</sup> (f.g.; 100°C)
Diethyl Cetona	0 <sup>h</sup>	0.08 <sup>h</sup>	0 <sup>h</sup>	1.7	5	1 <sup>h</sup> (f.g.) 0.92 <sup>j</sup> (f.g.) 0.5 <sup>k</sup>
Metil isopropil Cetona	0 <sup>k</sup>	0.18 <sup>l</sup>	0.18 <sup>l</sup>			
		0.25 <sup>i</sup>				

TABLA I. Continuación

Cetona	$k_9$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi_{13}$	$k_{13}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi_{15}$	$k_{15}$ 10 <sup>3</sup> (seg <sup>-1</sup> )	$\phi_{14} \cdot 10^2$
Acetona	(4-5) 10 <sup>8</sup>	0.2 <sup>b</sup> (f.g.) 0.02 (sol.n-hexano)	1.440 <sup>h</sup> (f.g.)	0.8 <sup>b</sup>	2.9 <sup>h</sup> (f.g.) 3 <sup>ll</sup> (EPA; 77°K)	1.8 <sup>a</sup> (f.g.) 4.3 <sup>ll</sup> (EPA; 77°K)
Metil etil Cetona					9 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K)	8 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K)
Diethyl cetona		0.92 <sup>h</sup>				

TABLA I. Continuación

Cetona	$\phi_9$	$\phi_{Ia/\phi_{Ib}}$	$k_{14}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau_{1K} \cdot 10^9$ (seg)	$\tau_{3K} \cdot 10^6$ (seg)	$E_{13}$ (kcal/mol)	$A_{13}$ (seg <sup>-1</sup> )
Acetona	0.9 <sup>d</sup>		77 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K) 200 <sup>n</sup>	2 <sup>m</sup> 2.4 (f.g.)	200 <sup>p</sup> (f.g) 3.300 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K)	9.6 <sup>n</sup>	10 <sup>10fi</sup>
Metil etil Cetona	(0,5-0.6) <sup>f</sup> (f.g.; 48°K)	40 <sup>g</sup> (100°K)	80 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K)	6.3 <sup>n</sup>	8.500 <sup>ll</sup> (E.P.A.; 77°K)		
Dietyl Cetona				3.7 <sup>n</sup>	8 <sup>h</sup> 2.5 <sup>o</sup> 0.6 <sup>l</sup>		

TABLA I. Continuación

Cetona	$\phi_7$	$\phi_6 \cdot 10^3$	$k_6$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi_9$	$k_9 \cdot 10^8$ (seg <sup>-1</sup> )
Metil Terbutil Cetona	0.18 <sup>d</sup>			0.78 <sup>r</sup> 0.32 <sup>r</sup>	2 <sup>r</sup>
Di terbutil	0.31 <sup>d</sup>	4 <sup>e</sup>	10 <sup>6c</sup>	0.69 <sup>r</sup> 0.4 <sup>r</sup>	1.5

TABLA I. Continuación

Cetona	$k_9 \cdot 10^8$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi_{13}$	$k_{13} \cdot 10^{-9}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\phi$ Desc.
Metil terbutil cetona	2 <sup>x</sup>	0.33 <sup>d</sup>	5 <sup>x</sup>	0.51 <sup>x</sup>
Di terbutil cetona	1.5 <sup>x</sup>	0.4 <sup>x</sup>	6 <sup>x</sup>	0.71 <sup>x</sup>

TABLA I. Continuación

Cetona	$\tau_{1K} \cdot 10^9$ (seg)	$\tau_{3K} \cdot 10^{10}$ (seg)	$\phi_{14}$	$k_{14}$ (seg <sup>-1</sup> )
--------	---------------------------------	------------------------------------	-------------	----------------------------------

Metil terbutil  
cetona

4.2<sup>x</sup>

1<sup>x</sup>

Diterbutil  
cetona.

5.4<sup>x</sup>

1.1<sup>x</sup>

100<sup>11</sup>

5 10<sup>-2</sup> 11

(EPA; 77°K) (EPA; 77°K)

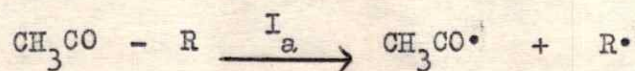
TABLA I. Continuación

Cetona	$\zeta_{3K} 10^9$ (seg)	$\phi_6 10^3$	$k_6 10^{-5}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\zeta_{1K} 10^9$ (seg)	$\phi_9$	$k_9 \cdot 10^{-8}$ (seg <sup>-1</sup> )
Ciclopentanona (CP)	$\begin{matrix} 4 \\ \text{(Sol. metanol)} \end{matrix}$	$2^S$	$(3-5)^S$	$(2-3)^t$	$(0.8-1)^S$	$(2-4)^t$
2, metil CP	$\begin{matrix} 0.27 \\ \text{(Sol. benceno)} \end{matrix}$	$2^S$	$(3-5)^S$	$(2-3)^t$	$(0.8-1)^S$	$(2-4)^t$
Ciclohexanona (CH)	$\begin{matrix} 9 \\ \text{(sol. benceno)} \end{matrix}$	$2^S$	$(3-5)^S$	$(2-3)^t$	$(0.8-1)^S$	$(2-4)^t$
2, metil CH	$\begin{matrix} 4 \\ \text{(Sol. benceno)} \end{matrix}$	$2^S$	$(3-5)^S$	$(2-3)^t$	$(0.8-1)^S$	$(2-4)^t$



Tabla I. ContinuaciónAclaraciones para la lectura de la Tabla:

- i) Los subíndices que figuran en los datos presentados se refieren a los procesos (1) - (15).
- ii) Los datos corresponden a valores obtenidos irradiando con  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  siempre que no figure una indicación contraria.
- iii)  $\phi_{\text{Desc.}}$ : representa el rendimiento cuántico de descomposición total de la cetona:  $\phi_{I_a} + \phi_{I_b}$ , siendo:



- iv) Para las cetonas asimétricas, los datos para las reacciones (3), (7), (10) y (13) corresponden a la ruptura Tipo Ia.

Referencias:

a : Ref. 5	k : Ref. 22	s : Ref. 35
b : Ref. 4d)	l : Ref. 28	t : Ref. 36
c : Ref. 2	ll: Ref. 29	u : Ref. 13
d : Ref. 23	m : Ref. 30	
e : Ref. 24	n : Ref. 31	
f : Ref. 21	ñ : Ref. 14	
g : Ref. 25 a)	o : Ref. 20	
h : Ref. 26	p : Ref. 32; 100 Torr	
i : Ref. 27	q : Ref. 33	
j : Ref. 19	r : Ref. 34; datos en solución de n-hexano	

## CAPITULO I.2.

## TRABAJO EXPERIMENTAL

I.2-A) Aparato Utilizado

Se utilizó para las experiencias un sistema de vacío convencional asociado con un equipo standard para estudios de luminiscencia.

Sistema de Vacío

El esquema del sistema utilizado se muestra en la Figura I. En esta Figura, (A) es una línea de alto vacío evacuada mediante una bomba mecánica y una bomba difusora de mercurio. Se trabajó con presiones de aire del orden de  $10^{-4}$  Torr. controladas por medio de un manómetro tipo McLeod. (M.L.). (B) constituye la zona de almacenamiento de los reactivos introducidos a la línea a través de (C).

(D) y (E) constituyen zonas de carga y medida de los reactivos, separadas del resto del sistema por medio de llaves sin grasa.

En (F) se conectó un manómetro diferencial de Hg/ftalato de dibutilo que permitió la medida de la presión de carga de los reactivos con una sensibilidad de 0.1 Torr/mm. El diseño de este manómetro se puede ver en la descripción Experimental de la Parte II de este trabajo.

(G) es un manómetro de mercurio; (H) constituye un recipiente de aproximadamente  $20 \text{ cm}^3$  de volumen, agregado con el objeto de lograr presiones de carga de los reactivos en la celda menores que 0.5 Torr, por expansión al volumen de la celda más el volumen de carga (E).

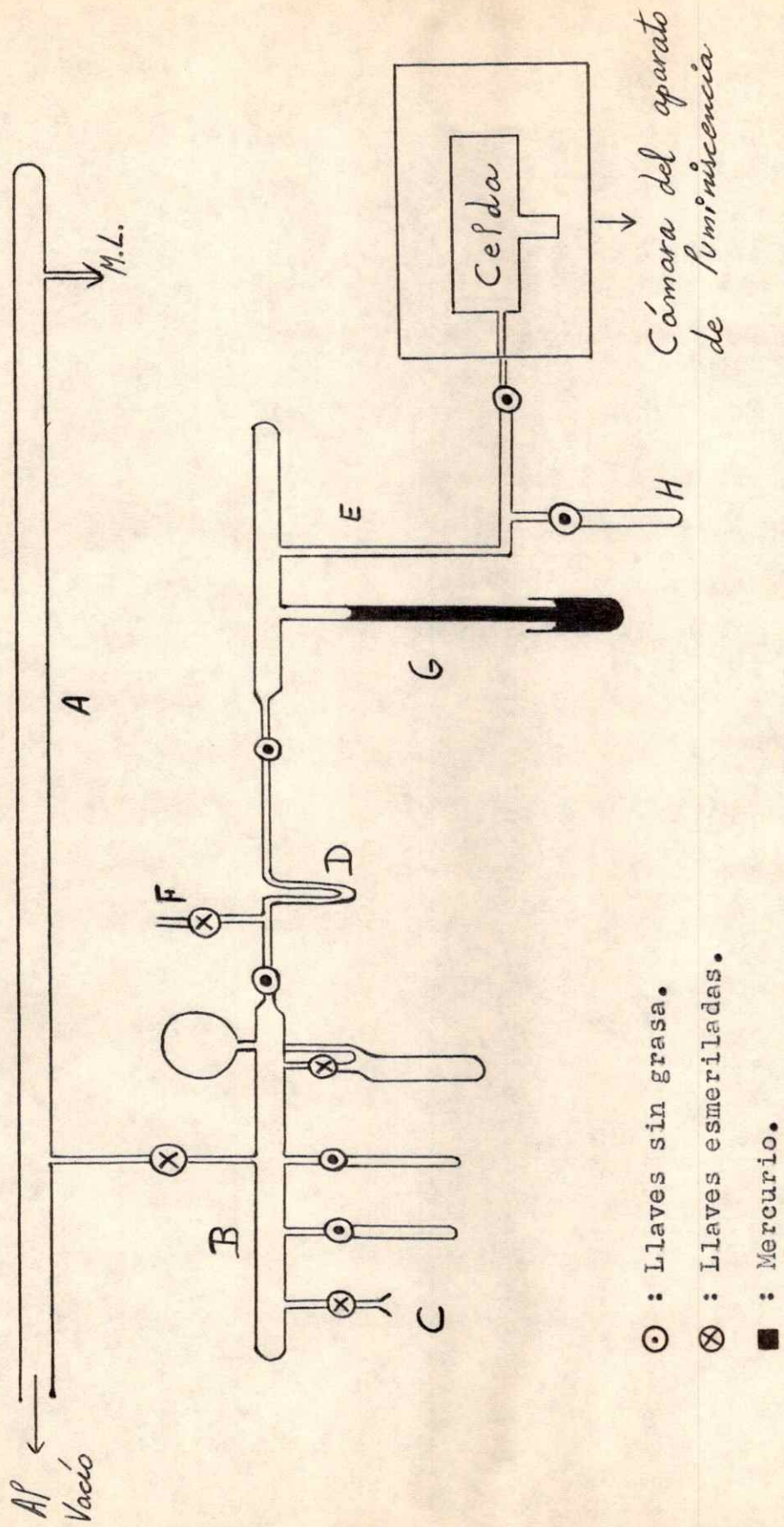


Figura I. Esquema de la línea de vacío.

La celda utilizada, responde al diseño usual en estudios de luminiscencia. Se trata de un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex, cuyas bases son dos ventanas planas de cuarzo, dispuesto en la dirección del haz de luz incidente, con una salida lateral, perpendicular al haz de luz, que contiene una tercera ventana plana de cuarzo. La parte de vidrio Pyrex de la celda se pintó de negro con el objeto de evitar la reflexión de la luz en las paredes.

### Sistema de medición de la Luminiscencia

Un esquema simplificado del aparato utilizado para los estudios de luminiscencia se muestra en la Figura II.

La radiación proveniente de la fuente de luz (L) que contiene un diafragma de abertura variable, atraviesa un filtro primario  $F_1$  que selecciona la longitud de onda de irradiación. La radiación emitida en todas direcciones por la sustancia que contiene la celda, es observada a ángulo recto con respecto a la dirección del haz de luz incidente, dado que cualquier otro ángulo aumenta la reflexión en las paredes de la celda.

El filtro  $F_2$ , selecciona, del espectro total de emisión de la sustancia, la banda de interés, siendo detectada en  $D_1$  la intensidad de esta banda.

$D_1$  es un detector que consiste en un fototubo que opera con una fuente de poder de rango 0 - 1500 Volts provisto de un fotomultiplicador de la corriente catódica (en la Figura II, (A) representa el ánodo, (C) el cátodo y 1-5 son electrodos secundarios mantenidos a  $\Delta V = 100$  Volts

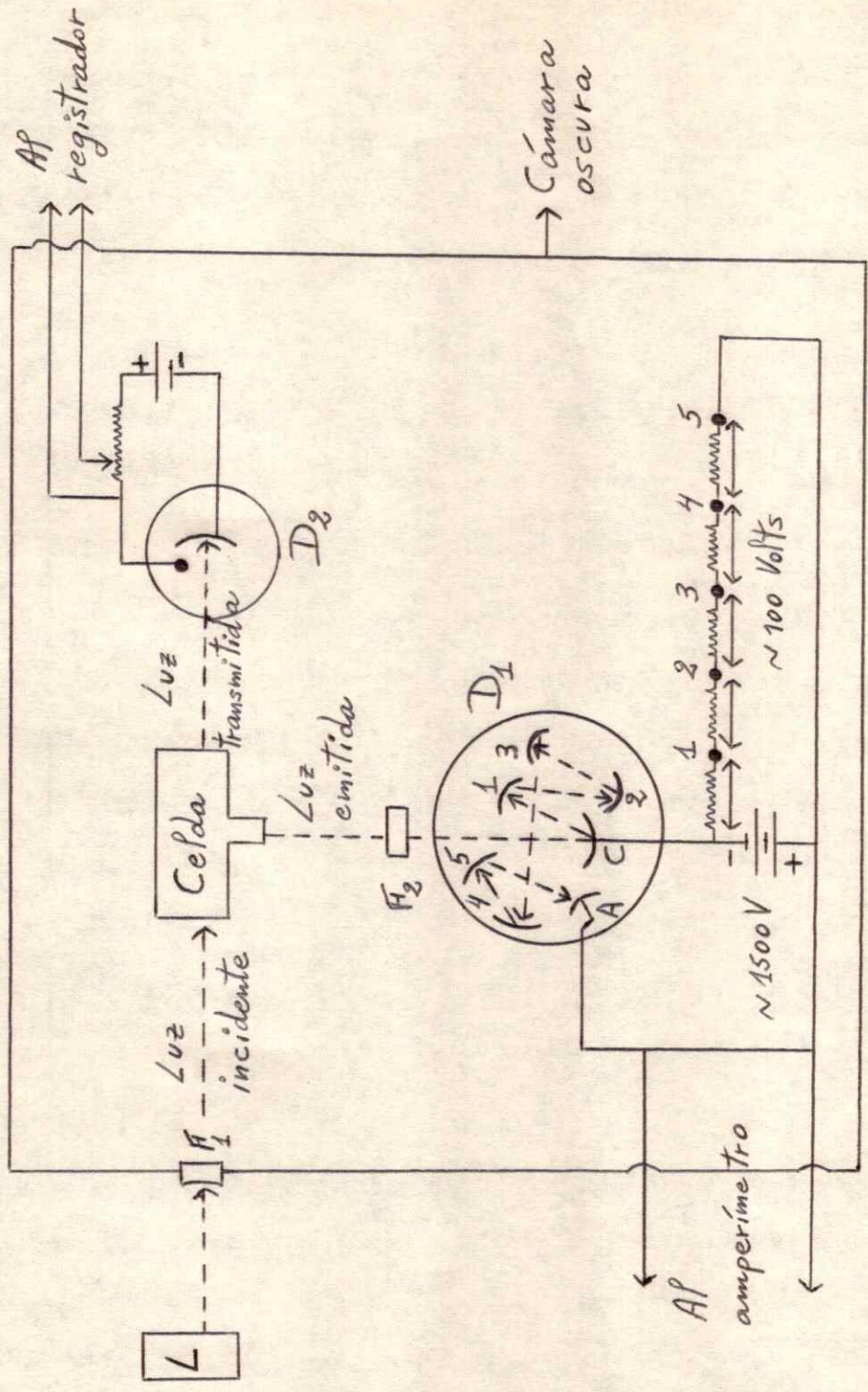


Figura II. Esquema del aparato utilizado en los estudios de luminiscencia.

positivos con respecto al cátodo con el objeto de amplificar aproximadamente  $10^6$  veces la corriente primaria catódica). La corriente amplificada se midió en un amperímetro de rango variable entre 0 y  $10^{-9}$  Amperes.

$D_2$  es un fototubo que opera con una batería de 45 Volts, utilizado para la determinación de la luz absorbida por la sustancia que contiene la celda. La corriente catódica del fototubo  $D_2$  se recibió como señal en un Registrador Honeywell de rango variable.

Todo el sistema descrito anteriormente se introdujo en una cámara metálica pintada de negro con el objeto de disminuir al máximo la luz reflejada, así como también la entrada de luz no controlada.

Accesoriamente, se utilizó para el registro de la luz emitida, en algunas experiencias, un aparato comercial Hilger and Watts cuyo principio de funcionamiento es similar al esquematizado en la Figura II.

Para las experiencias realizadas en este aparato se utilizaron como celdas, tubos cilíndricos de vidrio Pyrex cerrados a la llama previa carga de los reactivos en la línea de vacío.

#### I.2-B) Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental seguido para la determinación de los datos de emisión sensibilizada del Biac. bajo distintas condiciones experimentales, implica tres etapas:

- i) La admisión de los reactivos a la celda.
- ii) El registro de la emisión en unidades arbitrarias.
- iii) La determinación del rendimiento cuántico de la emisión sensibilizada.

Cada una de estas etapas se llevó a cabo de la siguiente manera:

i) Los reactivos fueron admitidos a la celda de reacción en la manera que se describe a continuación: se introdujo en primer lugar el Biac. cuya presión de carga se midió en el manómetro (F). En segundo lugar se introdujo la cetona, por expansión desde el volumen de carga (D) al volumen de la celda. La presión de cetona introducida se midió en el mismo manómetro (F). En tercer lugar se introdujo el gas inerte por expansión desde el volumen (D)+(E) al volumen de la celda, midiéndose la presión de carga en el manómetro de mercurio (G).

Este procedimiento de carga de los reactivos garantiza una mezcla homogénea de los mismos dentro de la celda.

En las experiencias que se realizaron utilizando tubos cerrados a la llama como celdas, el procedimiento seguido para la carga de los reactivos fue el mismo. En algunos casos, no obstante, fue necesaria la introducción de los reactivos a los tubos por condensación a la temperatura del nitrógeno líquido; cuando se empleó este procedimiento, la homogeneidad de la mezcla de gases se consiguió por agitación mecánica provocada por el deslizamiento a lo largo del tubo, de pequeños trozos de vidrio introducidos en el mismo.

ii) La mezcla de gases en la celda se irradió en forma sucesiva con luz de  $\lambda = 4537 \text{ A}^\circ$  y  $\lambda = 3130 \text{ A}^\circ$  seleccionadas con los respectivos filtros primarios colocados en  $F_1$ . La banda de emisión fosforescente del Biac. centrada en  $\lambda = 5100 \text{ A}^\circ$  se seleccionó con el correspondiente filtro secundario colocado en  $F_2$ .

La intensidad de emisión,  $I$ , se registró en el Amperímetro como diferencia entre la lectura obtenida por irradiación en presencia de la mezcla de gases,  $I'$ , y la obtenida cuando la luz filtrada de la misma manera atravesaba la celda vacía,  $I_0$ , esto es:

$$I = I' - I_0$$

donde,  $I_0$ , corresponde a la intensidad de la luz transmitida que contiene contribuciones de luz reflejada; de la llamada "corriente oscura" registrada aún en ausencia de luz y propia del sistema electrónico, etc.

Las lecturas se tomaron en todos los casos bajo condiciones de máxima sensibilidad obtenidas modificando a) la intensidad de la luz incidente variando la distancia entre la fuente de luz y la celda y b) la presión de los reactivos.

iii) El rendimiento cuántico de la emisión fosforescente del Biac. fotosensibilizada por la cetona en estudio,  $\phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}}$ , se determinó utilizando el sistema acetona-biacetilo como actinómetro.

La intensidad de la emisión sensibilizada  $I_{\text{Biac}}^{\text{Cet}}$ , cuyo valor en unidades arbitrarias corresponde a la  $I$  medida según se indicó en ii) se relaciona con el  $\phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}}$  a través de la siguiente ecuación:

$$I_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} = I_a^{\text{Cet}} \cdot \phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} ; I_a^{\text{Cet}} : \text{Intensidad de la luz absorbida por la cetona.}$$



Para el sistema acetona-biacetilo permanece una relación similar:

$$I_{\text{Biac}}^{\text{Acet}} = I_a^{\text{Acet}} \phi_{\text{Biac}}^{\text{Acet}}$$

Si se realizan medidas relativas de la intensidad de emisión fotosensitizada del Biac. en la misma celda, irradiando con luz monocromática y empleando bajas concentraciones de sensibilizador de tal manera que la intensidad de la luz absorbida por éste sea  $< 10\%$  de la incidente, se obtiene la siguiente relación:

$$\phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} = \frac{I_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} \epsilon_{\text{Cet}} C_{\text{cet}}}{I_{\text{Biac}}^{\text{Acet}} \epsilon_{\text{Acet}} C_{\text{Acet}}} \phi_{\text{Biac}}^{\text{Acet}}$$

donde,  $\epsilon$  y  $C$  representan respectivamente el coeficiente de extinción molar y la concentración de los reactivos.

Si las concentraciones de sensibilizador son reguladas de tal forma de obtener igual absorción para ambos, esto es,  $\epsilon_{\text{cet}} C_{\text{cet}} = \epsilon_{\text{Acet}} C_{\text{Acet}}$  se eliminan incertezas originadas por efectos de filtro interno, reflexión de luz, etc. obteniéndose la siguiente relación:

$$\phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} = \frac{I_{\text{Biac}}^{\text{Cet}}}{I_{\text{Biac}}^{\text{Acet}}} \phi_{\text{Biac}}^{\text{Acet}}$$

Dado que a presiones mayores de 100 Torr (obtenidas por agregado de propano) el  $\phi_{\text{Biac}}^{\text{Acet}} \approx 1$  (ref. 17), la medida relativa de la intensidad de emisión del Biac fotosensibilizada por la cetona en estudio y por el sensibilizador standard (acetona) bajo estas condiciones, ha sido utilizada para la determinación de los rendimientos cuánticos de sensibilización según la siguiente ecuación:

$$\phi_{\text{Biac}}^{\text{Cet}} = \frac{I_{\text{Biac}}^{\text{Cet}}}{I_{\text{Biac}}^{\text{Acet}}}$$

#### I.2-C) Determinación del Coeficiente de extinción molar de la cetonas

El uso del método descrito en iii) para la evaluación de los rendimientos cuánticos de emisión sensibilizada del Biac requiere el conocimiento del valor relativo de los coeficientes de extinción.

El coeficiente de extinción de las cetonas estudiadas relativo al de la acetona, se determinó midiendo el valor relativo de la intensidad de absorción de luz en unidades arbitrarias para diferentes concentraciones de la cetona en estudio y de acetona en la misma celda:

$$\frac{(\epsilon_a)_{\text{Cet}}}{(\epsilon_a)_{\text{Acet}}} = \frac{\epsilon_{\text{Cet}} C_{\text{cet}}}{\epsilon_{\text{Acet}} C_{\text{Acet}}}$$

La intensidad de la luz absorbida (en unidades arbitrarias), se determinó como diferencia entre la señal recibida en el Registrador (Figura II), correspondiente a la corriente catódica del fototubo  $D_2$  cuando la luz incidente atravesaba la celda vacía (100% de transmisión) y la señal correspondiente a la luz transmitida cuando la luz incidente atravesaba la celda conteniendo la cetona cuyo  $\epsilon$  se determinaba, a concentración  $C$ .

El registro de la intensidad de la luz absorbida para varias concentraciones de la cetona en estudio y de acetona (bajo condiciones de absorción  $< 10\%$ ) ha permitido determinar el valor relativo de los coeficientes de extinción molar para  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ .

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla II.

Tabla II :  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  ; temperatura =  $25^\circ\text{C}$   
 =====

<u>Cetona</u>	<u><math>\epsilon_{\text{Cetona}} / \epsilon_{\text{Acetona}}</math></u>
Acetona	1
MEC	1.05
DEC	1.2
MIC	1.92

Estos valores correlacionan con datos previamente registrados<sup>37</sup> y han sido utilizados en las actinometrías involucradas en la evaluación de los rendimientos cuánticos de emisión sensibilizada del Biac. y de fotodescomposición de la MEC, asumiendo que estos valores, relativos son prácticamente independientes de la temperatura.

I.2-D) Fuente de luz y Filtros

Se utilizó como fuente de luz, una lámpara de mercurio de presión media.

Los siguientes filtros seleccionaron las longitudes de onda de trabajo:

$\lambda = 3130 \text{ A}^\circ$	:	Filtro de interferencia, Ealing T.F.P.
$\lambda = 4537 \text{ A}^\circ$	:	a) Filtro Kodak 547/2 + Filtro Kodak 558/6 + Chance OB10.
		b) Filtro de interferencia, Ealing T.F.P.
$\lambda = 5100$	:	Filtro Chance OGRI.

Reactivos utilizados

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	:	Hopkin and Williams Ltd., G.P.R.
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	:	E. Merk p.a.
$\text{CH}_3\text{COCOC}_2\text{H}_5$	:	Eastman Kodak Co.
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	:	E. Merk p.a.
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	:	Eastman Kodak, Co.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	:	Matheson Sc. Co., Instrumental Grade.

Todos los reactivos fueron utilizados previa purificación por destilación trampa a trampa en la línea de vacío, utilizándose en las experiencias la fracción media de tal destilación.



La emisión fosforescente del Biac. puede ser asignada al intercambio de energía triplete-triplete representado en la ecuación (16) si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1) La emisión observada corresponde a la excitación del  $^3\text{Biac.}$  por transferencia de energía, sin contribución de emisión directa como consecuencia de la absorción de la radiación incidente por parte del Biac:

Las cetonas estudiadas y el Biac. presentan aproximadamente el mismo coeficiente de absorción para  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  (ref. 38), no obstante, el rendimiento cuántico de la fosforescencia del Biac. por irradiación a esta longitud de onda es aproximadamente igual a  $1,6 \cdot 10^{-3}$  aún a alta presión.

Bajo las condiciones de trabajo de este estudio  $\left[ (\text{Biac.}) \ll (K), \text{ y presión total entre } \approx 10 \text{ y } 700 \text{ Torr} \right]$ , se ha comprobado que la emisión medida por irradiación del Biac. en ausencia de cetona, es despreciable frente a la emisión observada por irradiación de la mezcla; en ningún caso se introdujeron correcciones mayores que las correspondientes a un 10% como consecuencia de la emisión por absorción directa.

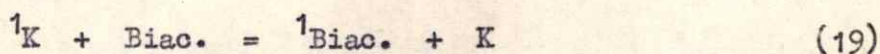
- 2) Los procesos radiativos de las cetonas en ausencia de Biac., no contribuyen a la emisión en la banda centrada en  $5100 \text{ \AA}$  seleccionada para observar la emisión sensibilizada:

Los espectros de emisión fluorescente<sup>2</sup> y fosforescente<sup>28</sup> de las cetonas estudiadas y los rendimientos cuánticos de estos procesos garantizan esta situación. Efectivamente se ha comprobado en este estudio que

la irradiación de las cetonas en ausencia de Biac. no contribuye en forma medible a la emisión en la región cercana a los 5100 Å° .

3) La energía es transferida al Biac., selectivamente desde el estado  $^3K$  de las cetonas:

La posición relativa de los estados  $^1K - ^1Biac.$  y  $^3K - ^3Biac.$ , indican la posibilidad de que el "quenching" del estado  $^1K$  a través del proceso (19) compita con la transferencia triplete-triplete:



Dado que el proceso de cruce entre sistemas  $^1Biac. = ^3Biac.$  ocurre en el Biac. con alto rendimiento cuántico<sup>39</sup> ( $\approx 1$ ), la ocurrencia del proceso (19) conduciría a la población del estado  $^3Biac.$  falseando la interpretación de los resultados de emisión sensibilizada en base a la transferencia triplete-triplete. No obstante, asumiendo  $k_{16} = k_{19}$  para ambos procesos de "quenching" exotérmicos, la posibilidad de competencia de los procesos (16) y (19) queda gobernada por los tiempos de vida media de los estados  $^1K$  y  $^3K$ .

El valor de  $k_{16}$  que puede calcularse del estudio de transferencia de energía en el sistema acetona+biacetilo realizado por Heiklen y Noyes<sup>17</sup> y los valores de  $(\sigma)_{^1K}$  para las cetonas estudiadas en el presente trabajo (ver Tabla I), permiten establecer que el proceso (19) ocurre con eficiencia despreciable a presiones de Biac. menores que 6 Torr; esta situación ha sido verificada experimentalmente, observándose que aproximadamente 5 Torr de Biac. no modifican el rendimiento cuántico de la fluorescencia de

la acetona,<sup>40</sup> razón por la cual la sensibilización de la fosforescencia del Biac. puede considerarse proveniente del estado  $^3K$  en forma selectiva en este rango de presiones de "quencher".

- 4) El efecto observado para la dependencia de la intensidad de emisión fotosensibilizada con la presión total del sistema, no contiene contribuciones originadas por efecto de la presión en el estado  $^3\text{Biac.}^+$  del "quencher", esto es, la transferencia de energía conduce a la población del estado termalizado  $^3\text{Biac.}$  con eficiencia 100% a todas las presiones de trabajo ( $\geq$  que 10 Torr), estado desde el cual el Biac. presenta un comportamiento fotoquímico igual al que corresponde a la fotólisis directa con luz de  $\lambda = 4350 \text{ \AA}^{\circ}$  :

Esta situación ha sido verificada por Encina y Lissi<sup>26</sup> para el caso del sistema DEC-Biac., observándose que el intercambio de energía no conduce a la descomposición fotosensibilizada del Biac. en forma apreciable, por lo cual se ha asumido que los procesos principales del estado formado por fotosensibilización consisten de (17) y (18) con la misma eficiencia que en la fotólisis directa en todo el rango de presiones de trabajo y para todas las cetonas que actúan como donador (la energía del estado  $^3K$  de estas cetonas es aproximadamente la misma).

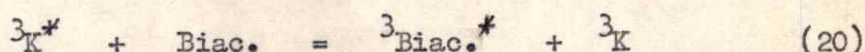
- 5) El estado  $^3\text{Biac.}$  poblado por transferencia de energía no es desactivado por parte de la cetona que actúa como donador ni por impurezas presentes en este reactivo o el gas inerte agregado como termalizante de la energía vibracional; Dado que  $(\phi)_{^3\text{Biac.}} = 210^{-3}$  (ref. 41),



impurezas presentes en los reactivos pueden actuar como eficientes "quen- chers" de la fosforescencia:

Con el objeto de analizar la posibilidad de que se presentara este efecto, se irradió a) el Biac. solo; b) la mezcla de Biac. + cetona y c) la mezcla de Biac. + cetona + gas termalizante (propano) con luz de  $\lambda = 4350 \text{ \AA}$  (longitud de onda para la cual el rendimiento cuántico de fosforescencia del Biac. es independiente de la presión total del sistema) y se registró la intensidad de la emisión fosforescente en cada caso. Se comprobó de esta manera, que la presencia de cualquiera de las cetonas en la mezcla irradiada no modifica el rendimiento cuántico de fosforescencia del Biac. y por otro lado, la presencia de propano no mostró características de "quenching" aún a las presiones más altas de trabajo, resultado consistente con datos previamente registrados.<sup>42</sup>

6) La emisión observada no contiene contribuciones originadas por "quenching" del estado  $^3K^*$  a través del proceso (20):



Dado que las condiciones de presión total (cetona + gas inerte + Biac.) bajo las cuales se estudió la transferencia de energía fueron siempre mucho mayores que la presión de "quencher", se puede descartar la posibilidad de competencia entre el proceso (20) y la desactivación vibracional [proceso (12)]. Por otro lado, la dependencia observada para el rendimiento cuántico de sensibilización en función de la presión de Biac. a diferentes presiones totales, indicó que la contribución del proceso (20) puede considerarse despreciable bajo las condiciones de este trabajo.

I.3-B) Sistema dietilcetona-biacetilo (DEC-Biac.)

La emisión fosforescente del Biac. fotosensibilizada por la DEC se muestra en las Figuras III y IV.

La Figura III muestra la intensidad de la fosforescencia en función de la presión de Biac. bajo condiciones de presión total constante, obtenida por agregado de propano como gas inerte. En esta misma figura se incluyeron los resultados obtenidos por Weir<sup>19</sup> para este sistema, en las mismas condiciones de temperatura y longitud de onda de irradiación.

La Figura IV muestra la dependencia del rendimiento cuántico de formación de tripletes,  $\phi_{3_{DEC}}$  con la presión total, modificada por agregado de propano, manteniendo constante la presión de Biac.

Los efectos mostrados en las Figuras III y IV, responden a las ecuaciones (21) y (22) que surgen de considerar la serie de procesos (1)-(18) propuestos, siendo K = DEC en este caso:

$$I_{Biac}^{DEC} = I_a^{DEC} \phi_{3_{DEC}} \left[ \frac{(k_{16})_{DEC} (biac)}{(k_{16})_{DEC} (Biac) + \sum (k)_{3_{DEC}}} \right] \left[ \frac{k_{17}}{k_{17} + k_{18}} \right] \quad (21)$$

$$\text{siendo: } \phi_{3_{DEC}} = \frac{[k_{11} (DEC) + k_{12} (M)] k_9 [k_4 (DEC) + k_5 (M)]}{[k_{10} + k_{11} (DEC) + k_{12} (M)] (k_6 + k_7 + k_8 + k_9) [k_3 + k_4 (DEC) + k_5 (M)]} \quad (22)$$

- donde:  $M =$  Propano
- $I_{\text{Biac}}^{\text{DEC}} =$  Intensidad de la fosforescencia del Biac. foto-sensitizada por la DEC.
- $I_a^{\text{DEC}} =$  Intensidad de la luz absorbida por la DEC.
- $\phi_{3_{\text{DEC}}} =$  Rendimiento cuántico de formación de tripletes termalizados en la DEC a la presión (M).
- $k_i =$  Constante de velocidad del proceso  $i$  en (1) - (18)
- $\sum k_{3_{\text{DEC}}} =$  Representa la suma de las constantes de velocidad de los procesos que involucran es estado triplete, esto es, (13), (14) y (15).

En la Figura III se puede observar que a presiones de Biac. mayores que 2 Torr, la  $I_{\text{Biac}}^{\text{DEC}}$  alcanza un valor límite que corresponde al "quenching" total de los tripletes formados a 330 Torr de presión total. De la ecuación (21) se deduce que la presión de Biac necesaria para reducir a la mitad este valor límite de la  $I_{\text{Biac}}^{\text{DEC}}$ , es la que cumple con la condición (23):

$$(k_{16})_{\text{DEC}} (\text{Biac}) \frac{1}{2} = \sum (k)_{3_{\text{DEC}}} \quad (23)$$

y permite, por lo tanto, la determinación del tiempo de vida media del estado triplete,  $\tau_{3_{\text{DEC}}}$  definido según (24), si es posible evaluar  $(k_{16})_{\text{DEC}}$ :

$$\tau_{3_{DEC}} = \frac{1}{(k)_{3_{DEC}}} \quad (24)$$

El valor de  $k_{16}$  es muy poco sensible a la energía del estado triplete del donador para transferencias de energía exotérmicas y por lo tanto se puede suponer que adopta el mismo valor si  $K = DEC$  o  $K = Acetona$

$$\left[ \begin{array}{l} E_{3_{Acetona}} = \approx 80 \text{ kcal/mol}; E_{3_{DEC}} = (76-80) \text{ (ref 4 d)}; E_{3_{Biac}} \approx 57 \\ \text{kcal/mol (ref (43))} \end{array} \right].$$

Los datos registrados por Heicklen y Noyes<sup>17</sup> para el proceso de "quenching" del estado triplete de la acetona por parte del Biac. y la relación (25) permiten calcular  $\tau_{3_{DEC}}$  a partir de los datos de la Figura III, asumiendo  $(k_{16})_{Acetona} = (k_{16})_{DEC}$ :

$$\frac{\left[ \begin{array}{l} (\text{Biac})_{1/2} \\ \text{Acetona} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{l} (\text{Biac})_{1/2} \\ \text{DEC} \end{array} \right]} = \frac{\tau_{3_{DEC}}}{\tau_{3_{Acetona}}} \quad (25)$$

Los resultados que se muestran en la Figura III tratados de esta manera dan un valor de:

$$\tau_{3_{DEC}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ seg} \quad (26)$$

valor que es independiente de la presión total del sistema (observar que  $(\text{Biac.})_{1/2}$  es el mismo para 25 Torr y para 330 Torr de presión total).

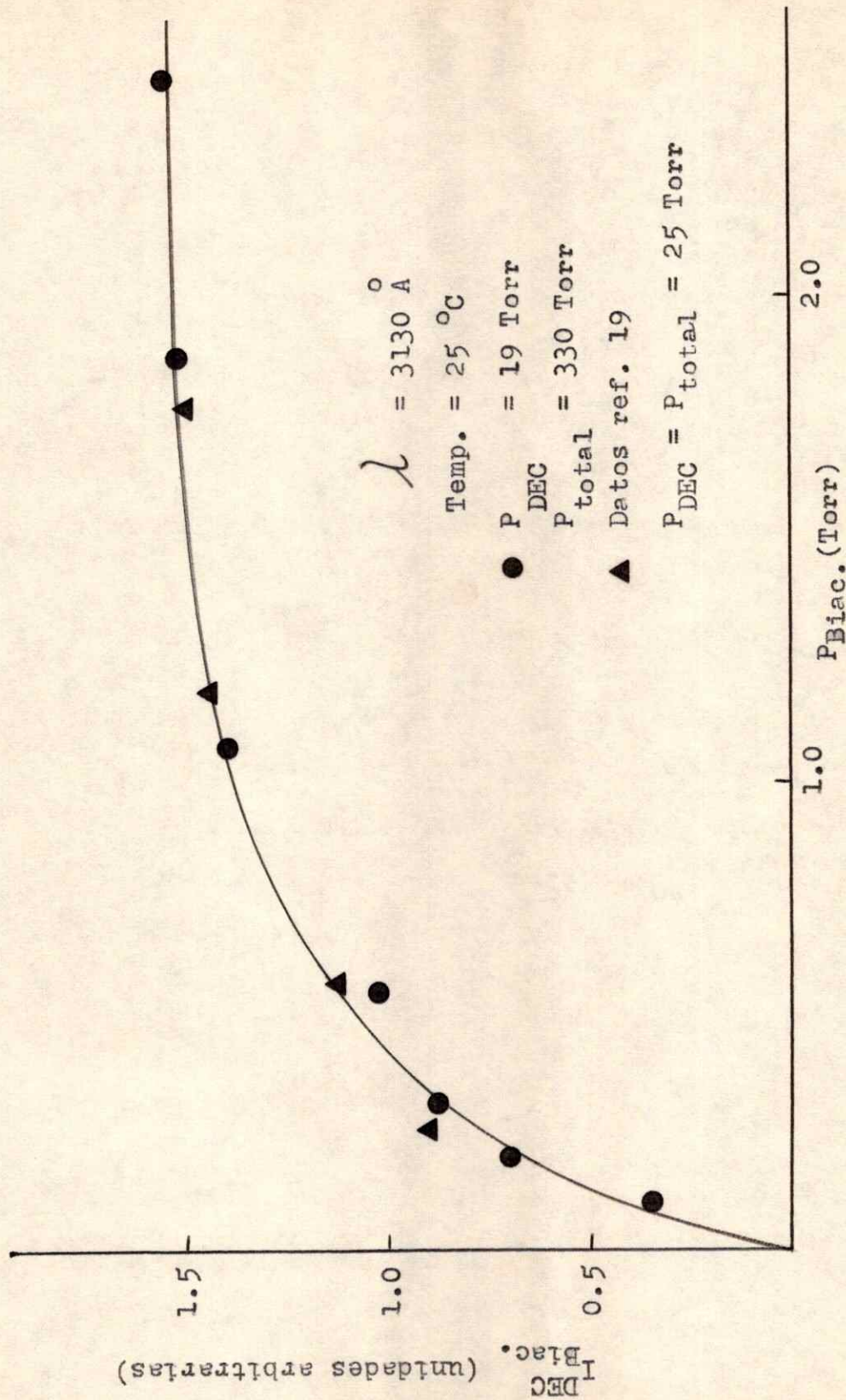


Figura III. Emisión del biacetilo sensibilizada por la dietil cetona en función de la presión de biacetilo.

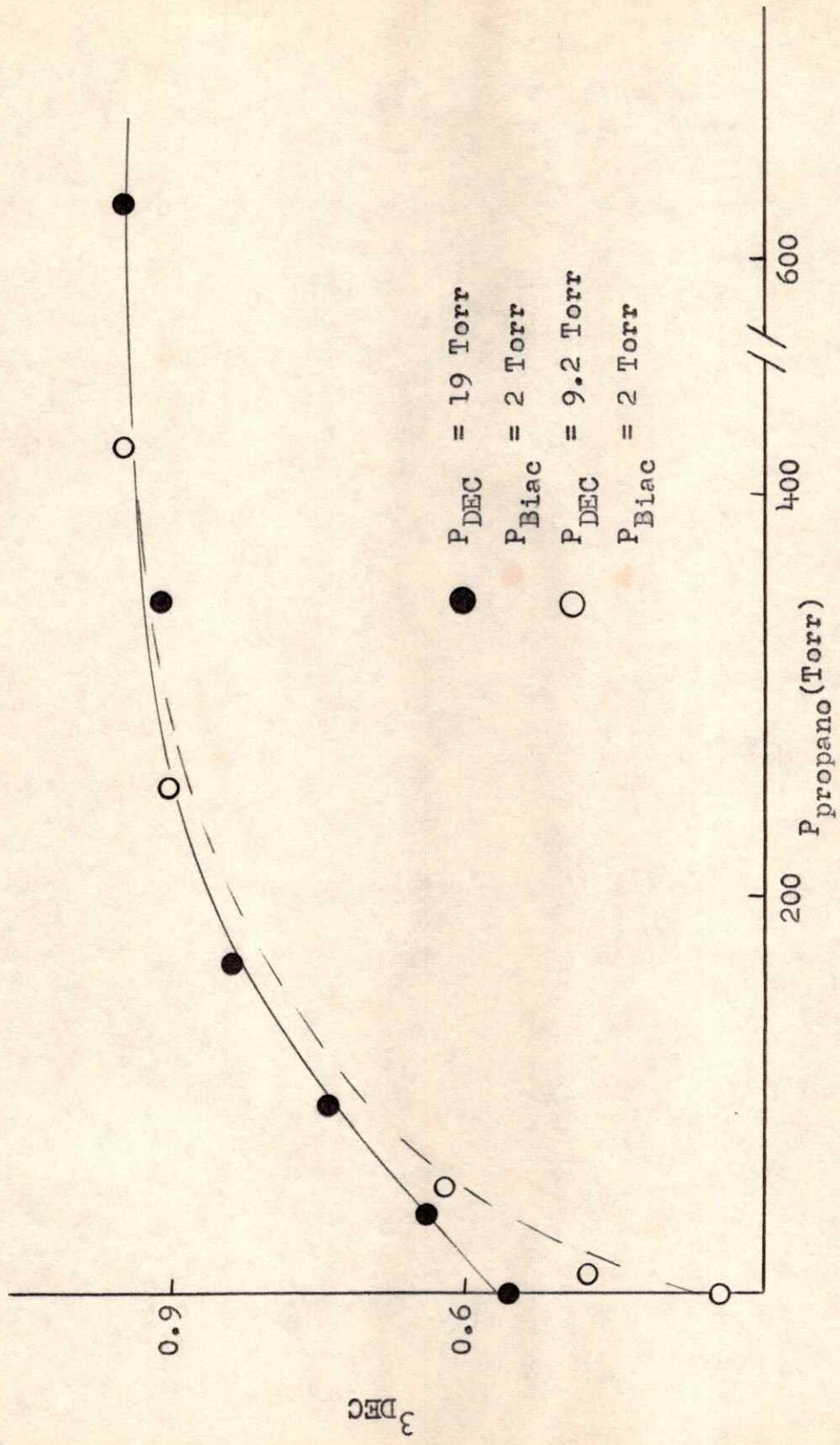


Figura IV. Efecto del agregado de propano sobre el rendimiento cuántico de tripletes de la dietil cetona (25 °C, 3130 Å).

Por otro lado, se ha determinado que el aumento relativo de la emisión del Biac., producido por el agregado de 300 Torr de propano a mezclas de 20 Torr de DEC y diferentes cantidades de Biac. (entre 0,05 y 1.5 Torr) es independiente de la presión de Biac. Esta experiencia confirma la independencia del  $\zeta_{3_{DEC}}$  con la presión total, concluyéndose que la desactivación del estado triplete de la DEC ocurre a través de procesos unimoleculares en la región de alta presión.

Los resultados que se muestran en la Figura IV obtenidos bajo condiciones en que  $\phi_{16} = 1$ , indican que el  $\phi_{3_{DEC}}$  aumenta desde un valor de 0.31 a 9.2 Torr, a un valor límite de 0.92 a alta presión señalando la participación de un proceso que compite con la desactivación colisional para la formación de tripletes térmicos.

Esta competencia podría darse en el estado  $^1K^*$  entre los procesos [(3), (4) y (5)], en el estado  $^3K^*$ , [entre los procesos (10), (11) y (12)] o bien el efecto de presión podría presentarse en ambos estados vibracionalmente excitados.

Los datos presentados no permiten decidir cuál es el estado que está siendo desactivado, no obstante, estudio realizados<sup>22</sup> observando el efecto de la presión sobre la emisión fluorescente de la MIC [cetona de igual número de átomos que la DEC y tiempo de vida del triplete menor (ver resultados obtenidos para esta cetona)], indican que 20 Torr de presión total son suficientes para termalizar el estado  $^1K^*$  y la misma conclusión se puede obtener de los estudios de emisión fluorescente de la acetona.<sup>17</sup>

Estos antecedentes permiten postular que el efecto observado en la Figura IV es una consecuencia de la desactivación del estado  $^3K^+$  de la DEC y el aumento del  $\phi_{3_{DEC}}$  con la presión puede dar entonces información acerca de las velocidades relativas de los procesos (10), (11) y (12).

Esta interpretación de los resultados permite deducir la ecuación (27) a partir de la ecuación (22) :

$$\frac{1}{\phi_{3_{DEC}}} = \left[ 1 + \frac{k_{10}}{k_{11}(\text{DEC}) + k_{12}(\text{M})} \right] \frac{1}{\infty \phi_{3_{DEC}}} \quad (27)$$

donde,  $\infty \phi_{3_{DEC}}$  es el valor límite de  $\phi_{3_{DEC}}$  cuando  $M \rightarrow \infty$

Las constantes  $k_{11}$  y  $k_{12}$  en la ecuación (27) puede relacionarse según la ecuación (28):

$$k_{12} = k_{11} f \quad (28)$$

donde  $f$  representa la eficiencia del propano relativa a la eficiencia de la DEC para desactivar las especies vibracionalmente excitadas.

Definiendo según la ecuación (29) una concentración "efectiva" para la desactivación colisional, se puede obtener la relación representada en la ecuación (30) que permite evaluar  $k_{10}/k_{11}$  a partir de los datos de la Figura IV, con  $f$  como parámetro:

$$(X) = \left[ (\text{DEC}) + (\text{Biac}) + f (\text{Propano}) \right] \quad (29)$$

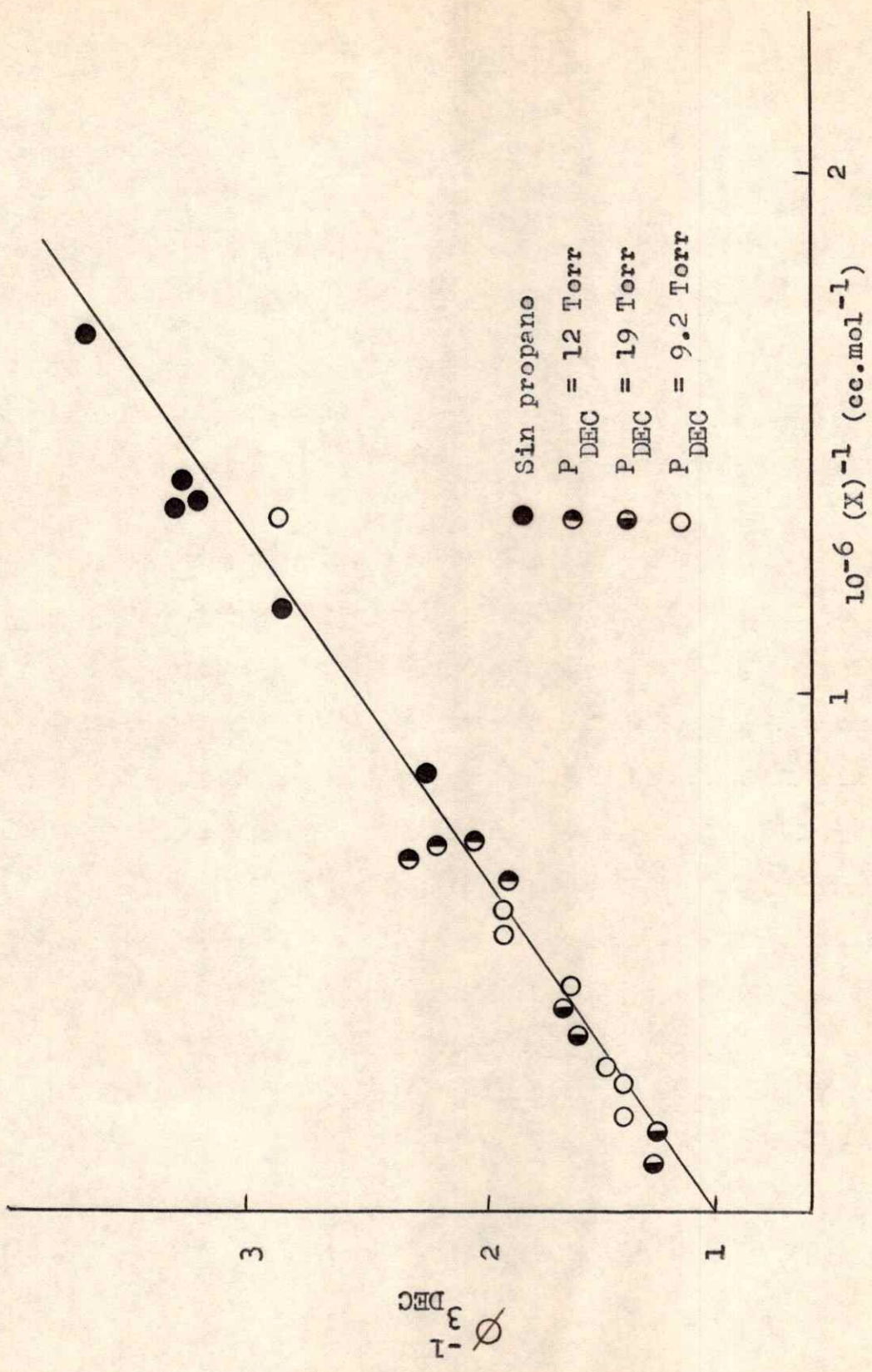


$$1 \begin{array}{c} / \\ \phi \\ \text{DEC} \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ \text{DEC} \end{array} = \left[ 1 + \frac{k_{10}}{k_{11}} \frac{1}{x} \right] \frac{1}{\infty \begin{array}{c} \phi \\ \text{DEC} \end{array}} \quad (30)$$

Los resultados experimentales responden al mecanismo propuesto si se asume  $f = 0.2$ ; este tratamiento de los datos se muestra en la Figura V de la cual se obtuvo el valor de  $k_{10}/k_{11}$  dado en la ecuación (31):

$$\left[ \frac{k_{10}}{k_{11}} \right]_{\text{DEC}} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \quad (31)$$

El valor de  $f$  que es necesario asumir para responder a la dependencia lineal exigida por la ecuación (30) es más bajo que el que ha sido registrado en otros sistemas<sup>44</sup> (aprox. 0.4), probablemente como consecuencia del pequeño exceso de energía vibracional presente en la molécula excitada que podría incrementar la selectividad para la desactivación (es necesario hacer notar que una conclusión similar se puede obtener de los resultados obtenidos por Gurdall y Davies<sup>5</sup> para el efecto de la presión en la fotoquímica de la acetona). No obstante, se ha comprobado que el valor obtenido en la ecuación (31) es muy poco sensible al valor asumido para  $f$  (entre 0.2 y 0.4) y por lo tanto la evaluación de las velocidades relativas de los procesos (10) y (11) es correcta si son válidas las simplificaciones implícitas en la ecuación (27).



**Figura V.** Inversa del rendimiento cuántico de tripletes de la dietil cetona en función de la inversa de la concentración total.

$\phi_{DEC}^3$  a alta presión

---

El valor obtenido por extrapolación a alta presión de los datos que se muestran en la Figura V, puede ser igualado al rendimiento cuántico del proceso de cruce entre sistemas proceso (9) y dado que la fluorescencia es un proceso menor en la fotoquímica de esta cetona, (ver Tabla I), se obtiene:

$$\left[ \phi_9 \right]_{DEC} = \phi_{DEC}^3 = \frac{k_9}{k_7+k_8+k_9} = 0.92 \pm 0.1 \quad (32)$$

El resultado presentado en la ecuación (32) y la fotodescomposición residual obtenida bajo condiciones de "quenching" total del estado  $^3K$  de la DEC (ver Tabla I), indican que:

- El proceso principal del estado  $^1K$  de la DEC es el proceso (9),
- La fotodescomposición desde el estado  $^1K$  de la DEC es un proceso menor:  $k_7/k_9 \leq 0.1$  y
- Una fracción menor que el 5% de las moléculas en el estado  $^1K$  de la DEC degradan su energía a través de conversión interna [proceso (8)]

Velocidad de fotodescomposición desde el estado  $^3DEC$

El valor de  $\phi_9$  presentado en la relación (32) y el valor de  $\phi_{13}$  obtenido de los estudios de fotodescomposición (ver Tabla I) indican que el proceso principal para la degradación de la energía del estado  $^3K$  de la DEC es la reacción (13), dado que:

$$\phi_{13} = \frac{k_{13}}{k_{13} + k_{14} + k_{15}} \phi_9 = k_{13} \tau_{DEC}^3 \phi_9 \quad (33)$$

El valor de  $\tau_{DEC}^3$  registrado en la ecuación (26) permite entonces calcular el valor de la constante de velocidad del proceso de fotodescomposición desde el estado  $^3K$  de la DEC; el resultado obtenido, se presenta en la ecuación (34):

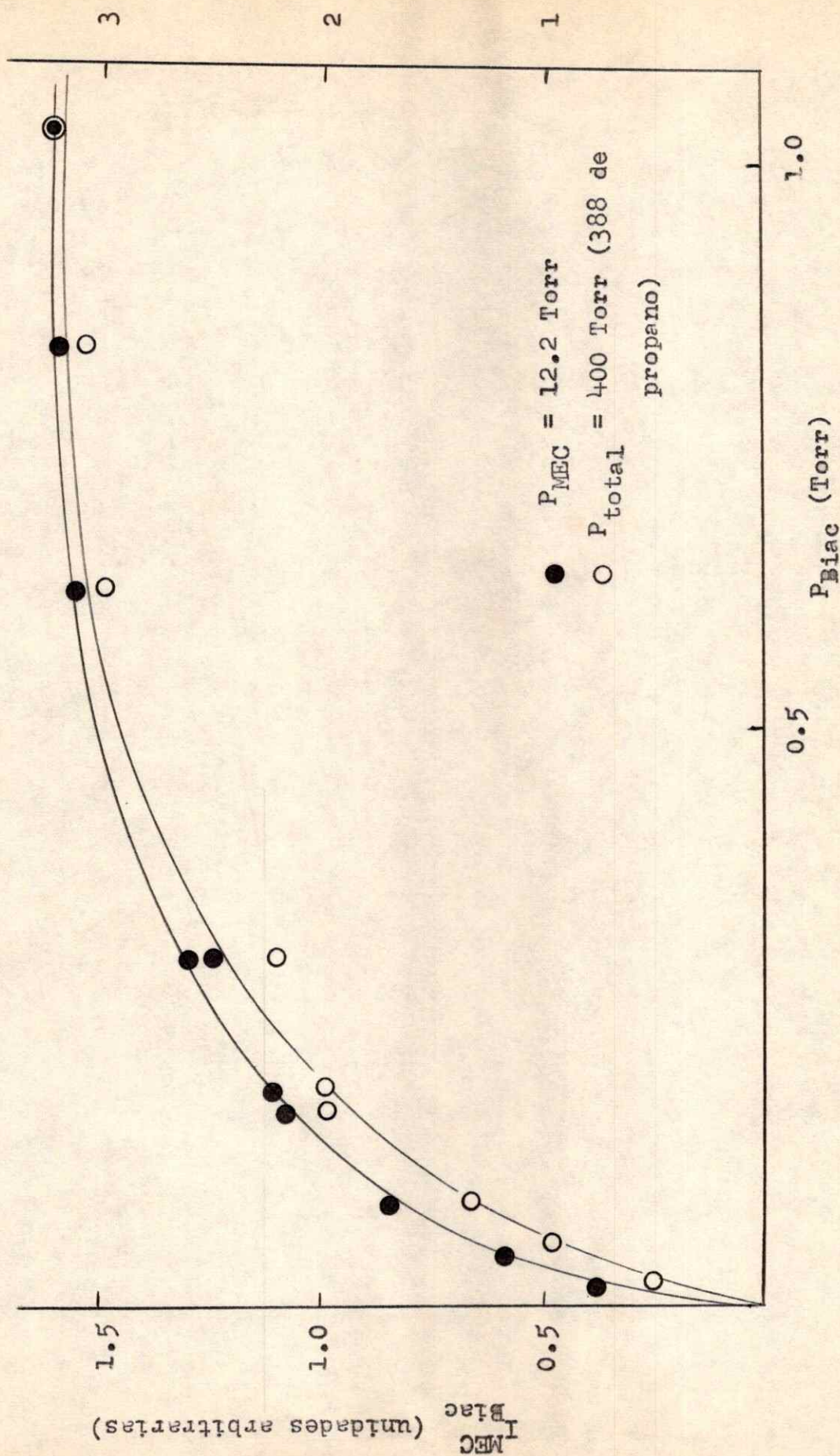
$$(k_{13})_{DEC} = 0.2 \cdot 10^6 \text{ seg}^{-1} \quad (34)$$

### I.3-C. Sistema metil etil cetona-biacetilo (MEC-Biac.)

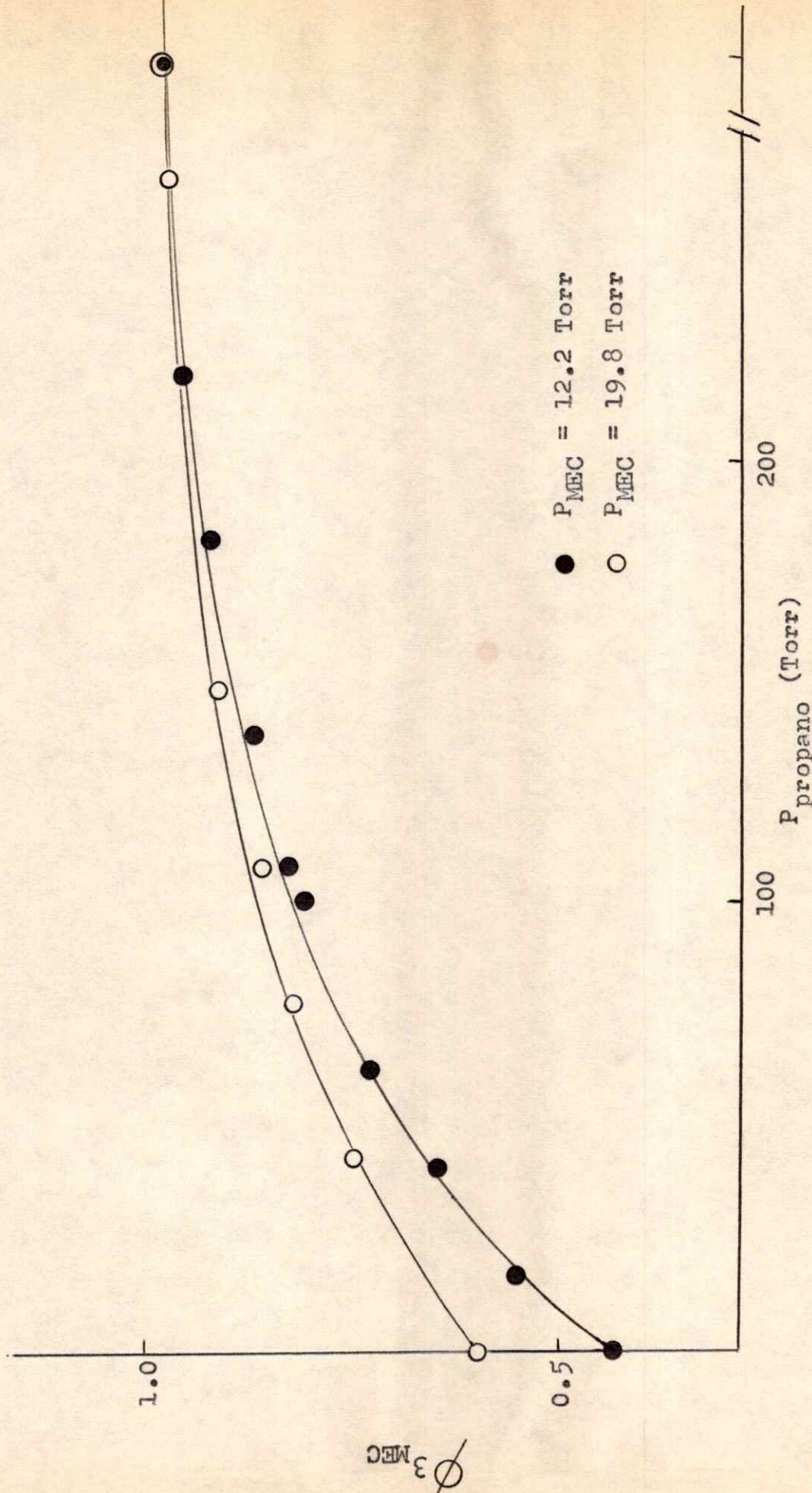
Los resultados obtenidos para el intercambio de energía en este sistema se muestran en las Figuras VI y VII, en las cuales se detallan las condiciones experimentales bajo las cuales fueron obtenidos estos resultados.

Un análisis similar al descrito en el caso del sistema DEC-Biac., basado en el esquema de procesos (1)-(15) y (16)-(18), [siendo en este caso  $K = MEC$ ], permite obtener de estos resultados, la información que se detalla a continuación:

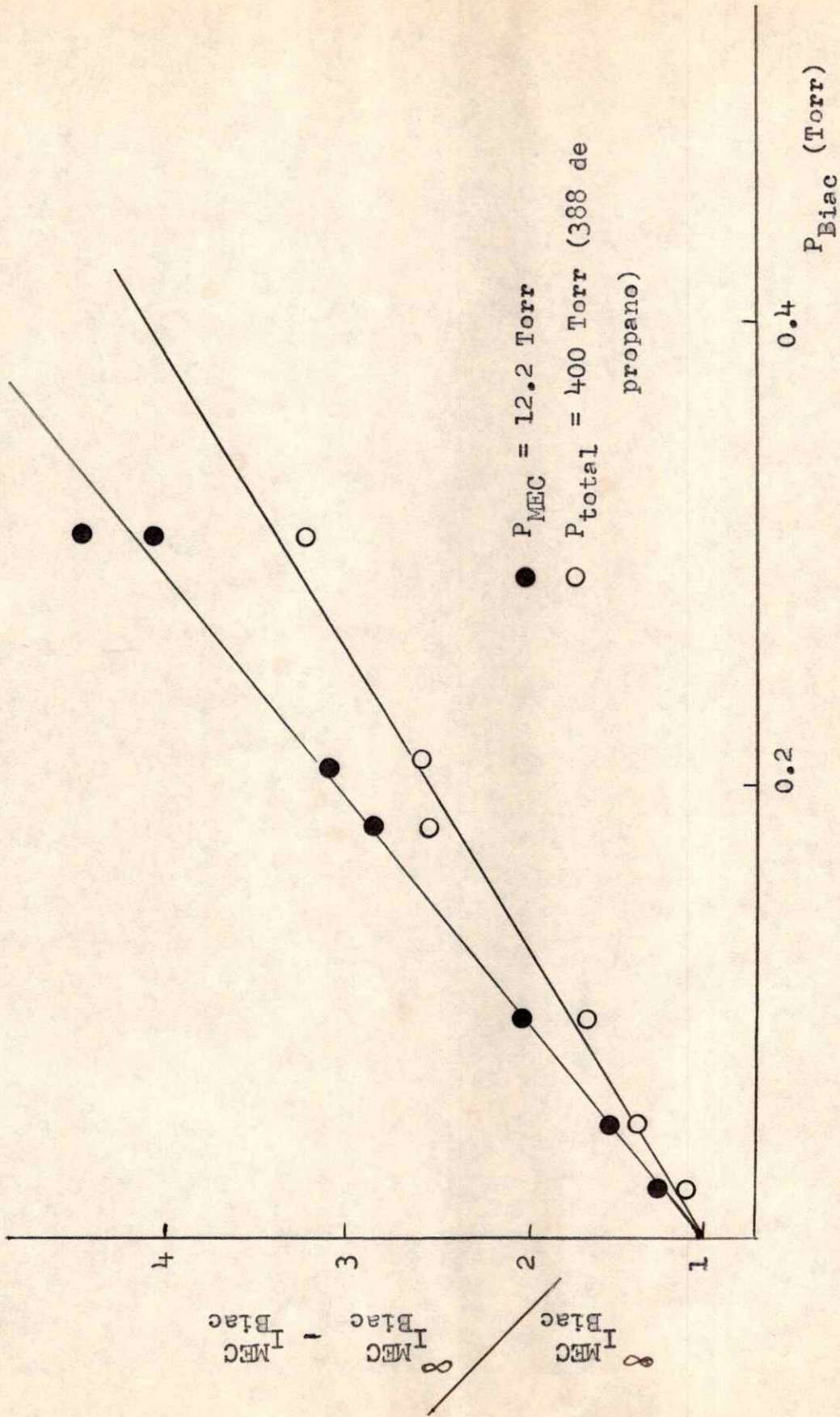
El análisis de la Figura VI indica que la velocidad de desaparición del estado  $^3K$  de la MEC depende de la presión total del sistema. Esta dependencia del tiempo de vida media del estado  $^3MEC$  se hace explícita en la Figura VIII, en la cual se grafican los datos de las Figuras VI, tratados según la ecuación (35) que representa un gráfico de Stern-Volmer aplicado a la transferencia de energía:



**Figura VI.** Emisión del biacetilo sensibilizada por la MEC en función de la presión de biacetilo (  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3130 \text{ \AA}$  ).



**Figura VII.** Efecto del agregado de propano sobre el rendimiento cuántico de tripletes de la MEC ( 2.3 Torr biacetilo, 25 °C , 3130 Å ).



**Figura VIII.** Gráfico de Stern Volmer para la emisión del biacetilo sensibilizada por la metil etil cetona.

$$\frac{\infty \frac{I_{MEC}}{I_{Biac}}}{\infty \frac{I_{MEC}}{I_{Biac}} - \frac{I_{MEC}}{I_{Biac}}} = 1 + k_{16} \tau_{3_{MEC}} (Biac) \quad (35)$$

Asumiendo  $k_{16_{Acet}} = k_{16_{MEC}}$ , se puede evaluar el  $\tau_{3_{MEC}}$  a dos presiones distintas según las pendientes de las rectas de la Figura VIII, obteniéndose:

$$\tau_{3_{MEC}} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ seg a 400 Torr} \quad (36)$$

$$\tau_{3_{MEC}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ seg a 14 Torr} \quad (37)$$

Esta dependencia, aunque pequeña, está fuera del error experimental y permite postular que la fotodescomposición proveniente del estado  $^3K$  de la MEC [reacción (13)], es presión dependiente en este rango de presiones de trabajo, presentando en este aspecto un comportamiento similar al observado para la fotodescomposición de la acetona.<sup>32</sup>

Los resultados de la Figura VII, muestran la dependencia del  $\phi_{3_{MEC}}$  con la presión total del sistema, revelando la presencia de un proceso que compite con la desactivación para la población del estado  $^3K$  de la MEC.

El estudio realizado por Cundall y Davies<sup>21</sup> sobre la MEC caracteriza la existencia de una especie que fotodescompone vibracionalmente excitada y que posee suficiente energía para inducir la isomerización del cis-butene-2, a 50 Torr de presión total; por otro lado, la interpreta-



ción del efecto observado en la Figura VII, en función de la competencia de los procesos (10) y (11) + (12) conduce a la dependencia lineal que se puede observar en la Figura IX cuando los resultados son tratados según una ecuación similar a la (30) con  $f = 0.4$  en este caso, sugiriendo que el estado  $3K^*$  caracterizado por Cundall y Davies es el que está siendo desactivado por parte del propano en todo el rango de presiones de trabajo.

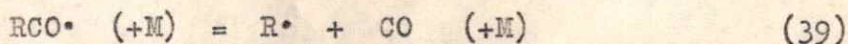
El valor de  $(k_{10}/k_{11})_{MEC}$  ha sido evaluado a partir de la pendiente de la recta de la Figura IX, asumiendo que los argumentos precedentes son válidos para interpretar el efecto de presión en el estado  $3K^*$ .

El resultado obtenido se da en la ecuación (38):

$$\left[ \frac{k_{10}}{k_{11}} \right]_{MEC} = 0.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \quad (38)$$

#### Fotodescomposición de la MEC a 60°C

El rendimiento cuántico de fotodescomposición de la MEC ha sido determinado a la temperatura de 60°C y  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  utilizando como actinómetro la fotólisis de la DEC bajo estas mismas condiciones.<sup>26</sup> El rendimiento cuántico de la fotodescomposición se determinó a través de la medida de la velocidad de producción de monóxido de carbono bajo condiciones tales que la reacción (39) pueda ser considerada como la única reacción de los radicales acilo formados en cada uno de los procesos que involucra la reacción de Norrish Tipo I para esta cetona:



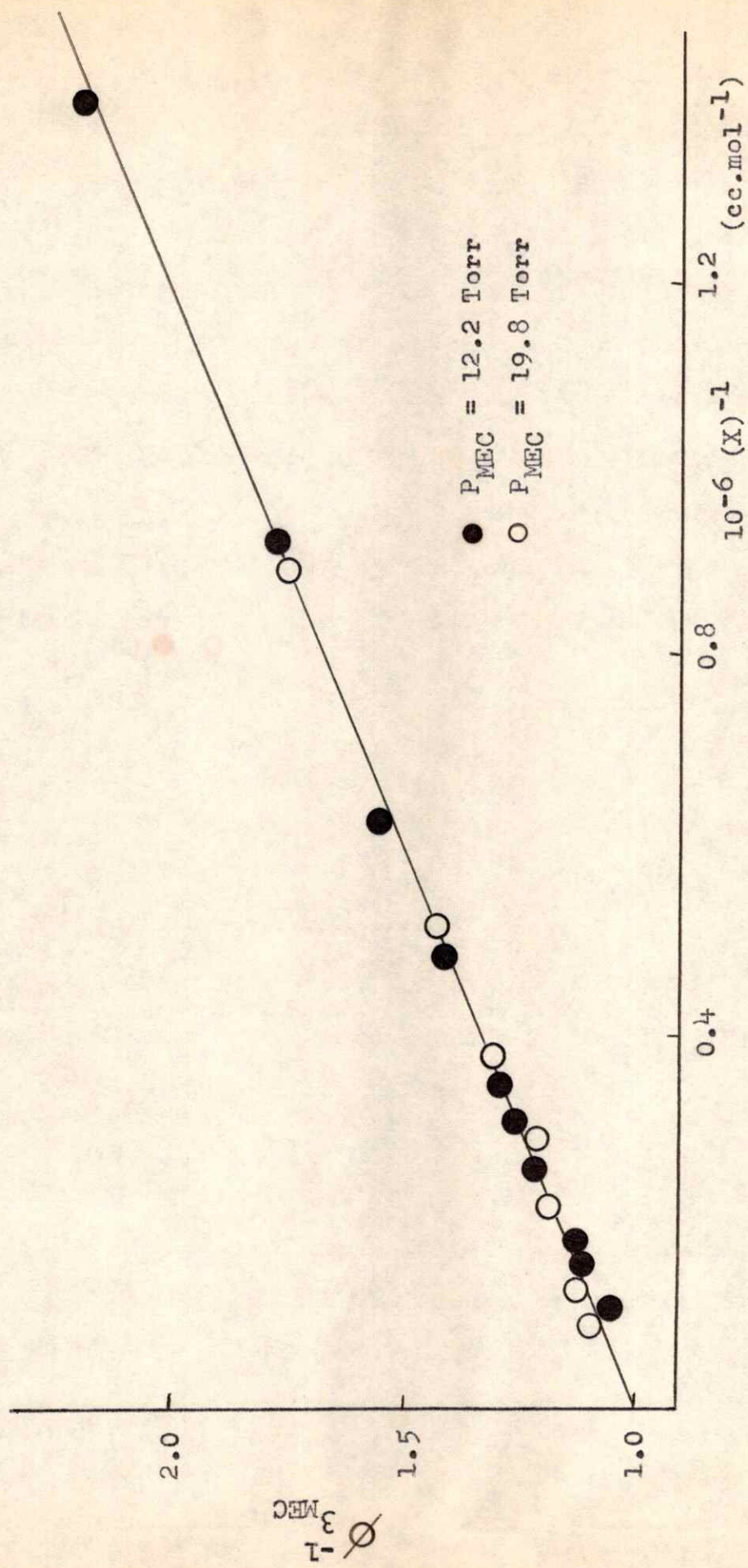


Figura IX. Inversa del rendimiento cuántico de tripletes de la metil etil cetona en función de la inversa de la concentración total.

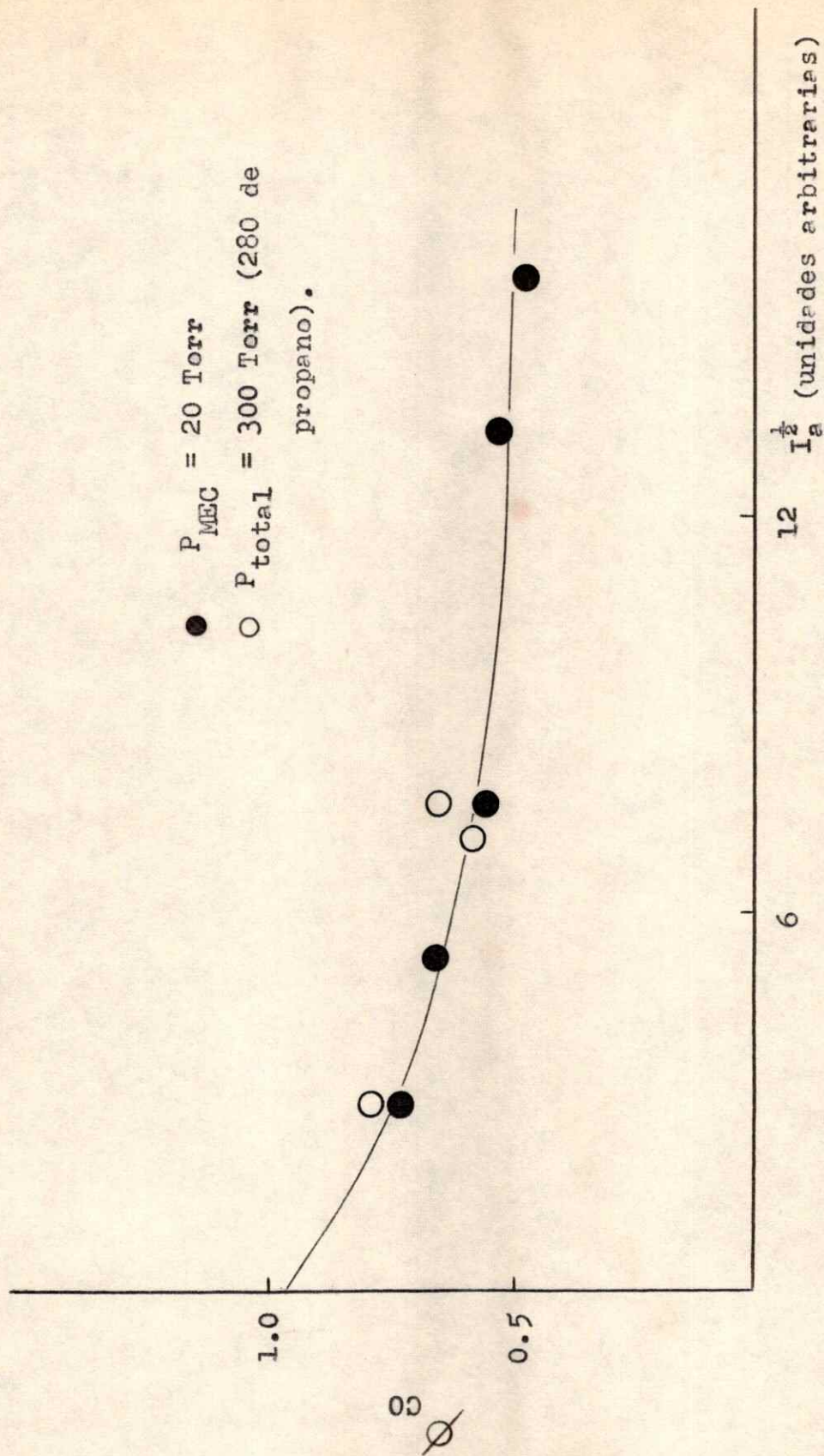


Figura X.  $\phi_{CO}$  a partir de la metil etil cetona en función de la intensidad de luz (  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3130 \text{ \AA}$  ).

A temperaturas menores que  $100^{\circ}\text{C}$ , la condición (39) sólo se puede alcanzar trabajando a alta presión y baja intensidad de luz.<sup>45</sup>

Los resultados obtenidos para la velocidad de producción de CO a alta presión, extrapolados a  $I \rightarrow 0$  miden entonces el rendimiento cuántico de fotodescomposición.

En la Figura X se muestran los datos obtenidos para el  $\phi_{\text{CO}}$  en función de la velocidad de absorción de luz en unidades arbitrarias, observándose que a baja intensidad de luz y 300 Torr de presión total (20 Torr de MEC y 280 Torr de propano), el rendimiento cuántico de fotodescomposición de la MEC puede ser estimado en un valor de  $\phi = 0.95$  a la temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, un valor de  $\phi_{\text{Desc}} = 1$  fue determinado a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  (ref. 25) y un valor de  $\phi_{\text{CO}} \approx 0.35$  a la temperatura de  $48^{\circ}\text{C}$  ha sido registrado por Cundall y Davies;<sup>21</sup> no obstante, un análisis de las condiciones experimentales bajo las cuales fue medida la producción de CO por estos autores parece indicar que este resultado anormalmente bajo puede ser consecuencia de la disociación incompleta de los radicales acilo y de la acumulación de Biac. (que puede actuar como "quencher" de la fotodescomposición) durante la fotólisis.

$\phi_{3\text{MEC}}$  a alta presión

---

El valor obtenido por extrapolación a alta presión de los datos que se muestran en la Figura IX, permite evaluar el rendimiento cuántico del proceso de cruce entre sistemas,  $\phi_9$ , en esta cetona; el valor obtenido se da en la ecuación (40) :

$$\left( \phi_9 \right)_{\text{MEC}} = \infty \phi_3_{\text{MEC}} = 1.0 \pm 0.05 \quad (40)$$

Este valor es considerablemente mayor que el registrado por Cundall y Davies<sup>21</sup> a 48°C ( $\phi \approx 0.6$ ), no obstante los datos presentados por estos autores no permiten decidir si la condición de "quenching" total del estado  $^3\text{MEC}$  ha sido verificada en la determinación de  $\phi_9$  a partir del valor límite de  $\phi_{^3\text{MEC}}$ .

El resultado presentado en ecuación (40) y el valor del rendimiento cuántico de fotodescomposición determinado en este trabajo, permiten establecer que:

- a) El proceso principal del estado  $^1\text{K}$  de la MEC es el proceso (9) y por lo tanto:

$$k_7 \tau_{^1\text{MEC}} \approx k_8 \tau_{^1\text{MEC}} \approx 0 \quad (41)$$

- b) El proceso principal del estado  $^3\text{MEC}$  es el proceso (13) y una fracción menor que el 10% de las moléculas en este estado degradan su energía a través de conversión interna [proceso (15)]: esto es:

$$\frac{k_{15}}{k_{13} + k_{14} + k_{15}} < 0.05 \text{ a } 60^\circ\text{C} \quad (42)$$

#### Velocidad de fotodescomposición desde el estado $^3\text{MEC}$

El valor de  $(\phi_9)_{\text{MEC}}$  presentado en la ecuación (40) y el valor de  $\phi_{13} = 0.95$ , obtenido a 60°C indican que el proceso principal para la degradación de la energía del estado  $^3\text{MEC}$  es la reacción (13). Asumiendo

que la relación (42) permanece a 25°C, el valor de  $\tau_{3_{MEC}}$  registrado en la ecuación (36) permite calcular la constante de velocidad de la fotodescomposición unimolecular en la región de alta presión del estado  $3_{MEC}$ .

El valor obtenido se presenta en la ecuación (43):

$$(k_{13})_{MEC} = 6.9 \cdot 10^4 \text{ seg}^{-1} \quad (43)$$

### I.3-D Sistema metil isopropil cetona-biacetilo (MIC-Biac.)

La emisión fosforescente del Biac. fotosensibilizada por la MIC se muestra en las Figuras XI y XII.

Un análisis similar al descrito en el caso de la DEC, basado en el esquema de reacciones (1) - (15) y (16) - (18), [siendo en este caso  $K = MIC$ ] permite obtener la siguiente información cualitativa:

1) La dependencia observada en la Figura XI parece indicar la participación de dos estados excitados en el proceso de "quenching" por Biac.; este mismo efecto ha sido observado por Weir<sup>20</sup> usando Biac. como "quencher" y por Zahra y Noyes<sup>22</sup> usando oxígeno como "quencher". Estos autores sugieren que el "quenching" del estado triplete es el responsable del aumento del rendimiento cuántico de sensibilización observado a bajas presiones de "quencher" y asignan al "quenching" del estado singulete el aumento posterior a presiones mayores de "quencher". No obstante, las presiones de Biac. empleadas en estos trabajos ( $< 6$  Torr) parecen ser insuficientes para "quenchea" apreciablemente el estado singulete, dado que este efecto no se presenta en la fotosensibilización del Biac. por parte de la acetona (presiones de Biac. de  $\sim 5$  Torr no afectan el rendimiento

cuántico de fluorescencia de la acetona<sup>40</sup>) y por otro lado, Rebbert y Ausloos<sup>40</sup> observaron que la emisión total de mezclas de Acetona-Biac, MEC-Biac, MIC-Biac y 2-pentanona-Biac (a 30 Torr de presión total) en presencia de oxígeno (en condiciones de quenching total de la emisión fosforescente), es igual a la emisión de las respectivas cetonas puras, concluyendo que en el rango de presiones empleado el Biac. desactiva selectivamente el estado triplete de estas cetonas.

Una conclusión similar se puede obtener analizando el efecto del oxígeno sobre la emisión fluorescente de la acetona.<sup>17</sup>

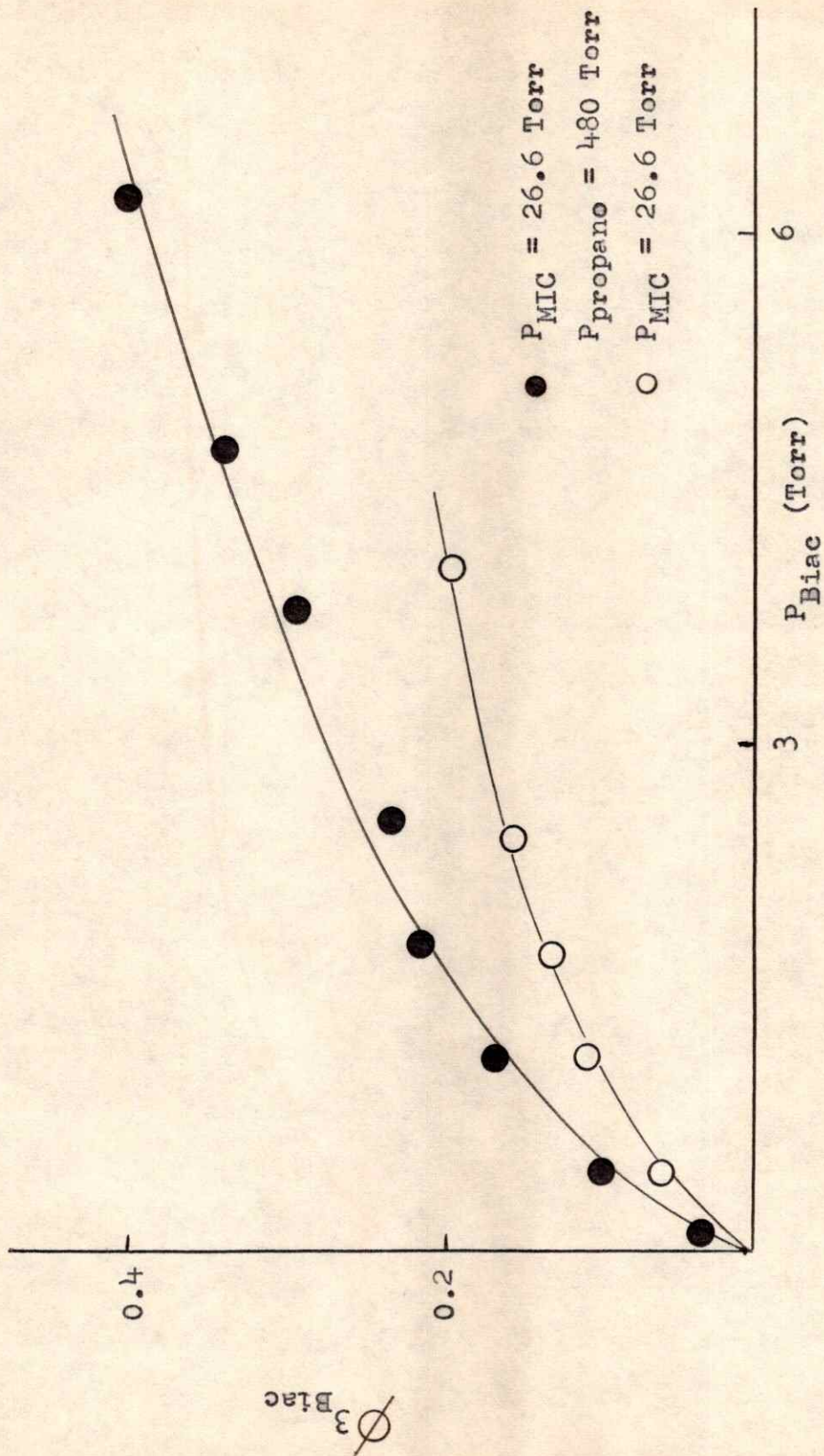
2) El tiempo de vida media del estado "quencheado" a bajas presiones de oxígeno en el trabajo realizado por Zahra y Noyes<sup>22</sup> puede ser estimado de sus datos en un valor de  $2.5 \cdot 10^{-4}$  se, que indicaría la presencia de un triplete de larga vida en el sistema, no asimilable al  $\tau_{3_{MIC}}$  según el orden establecido en forma cualitativa (a partir de trabajos de transferencia de energía) por Cundall y Davies<sup>21</sup> y Rebbert y Ausloos<sup>46</sup> en la serie siguiente:

$$\tau_{3_{Acetona}} > \tau_{3_{MEC}} > \tau_{3_{DEC}} > \tau_{3_{2pentanona}} > \tau_{3_{MIC}}$$

dependencia, que por otro lado responde a los valores encontrados para la MEC y la DEC en este trabajo.

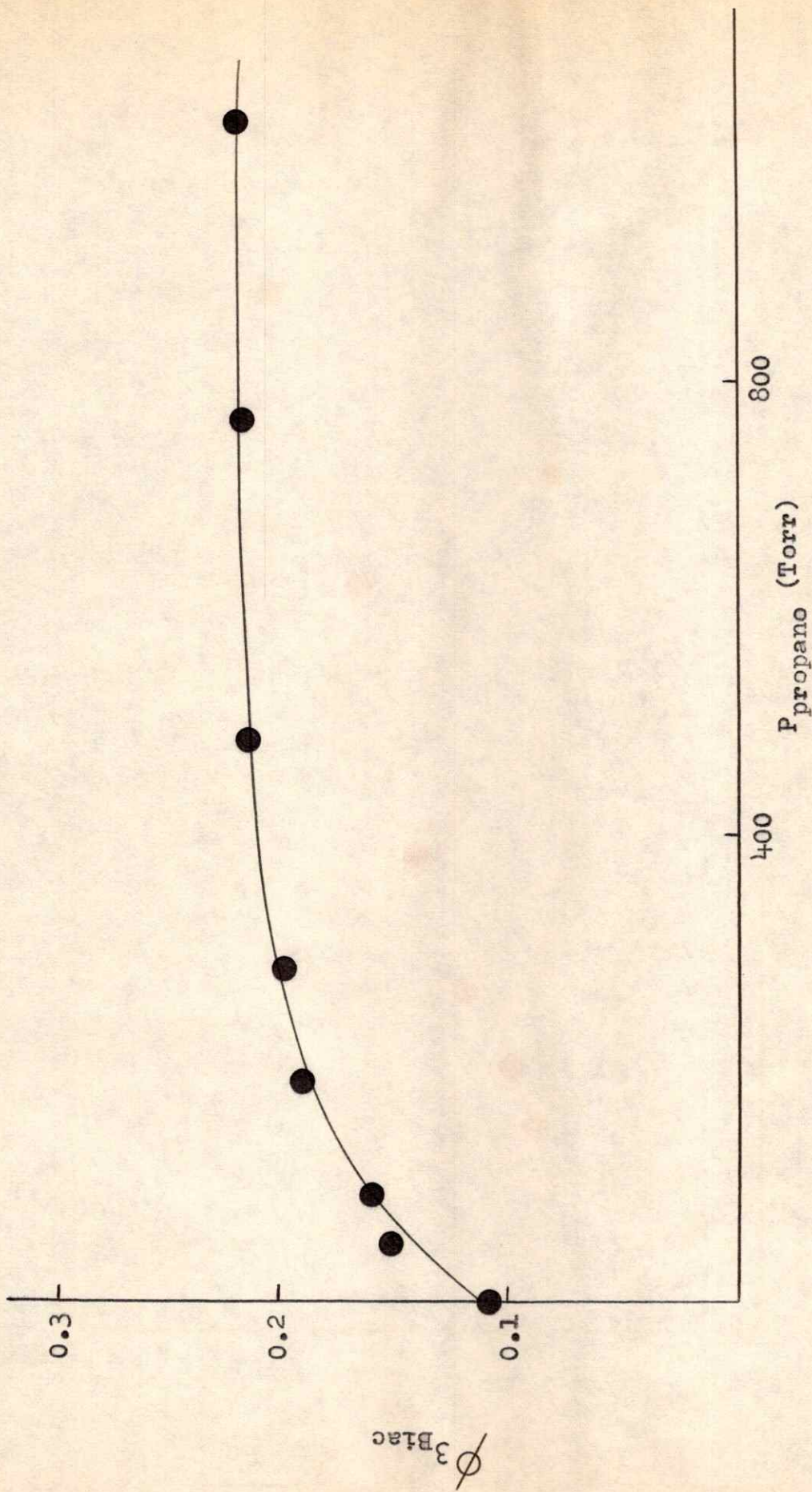
3) La interpretación de los resultados de sensibilización considerando la participación de dos estados en el proceso de "quenching" daría los siguientes valores para  $\phi_{3_{MIC}}$ , obtenidos extrapolando a concentración de "quencher" igual a cero:

$\phi_{3_{MIC}} \sim 0.04$	a 27 Torr	(estimado de ref. 20)
$\phi_{3_{MIC}} \sim 0.15$	a 500 Torr	(de la Figura XI)
$\phi_{3_{MIC}} \sim 0.11$	a 26.6 Torr	(de la Figura XI)

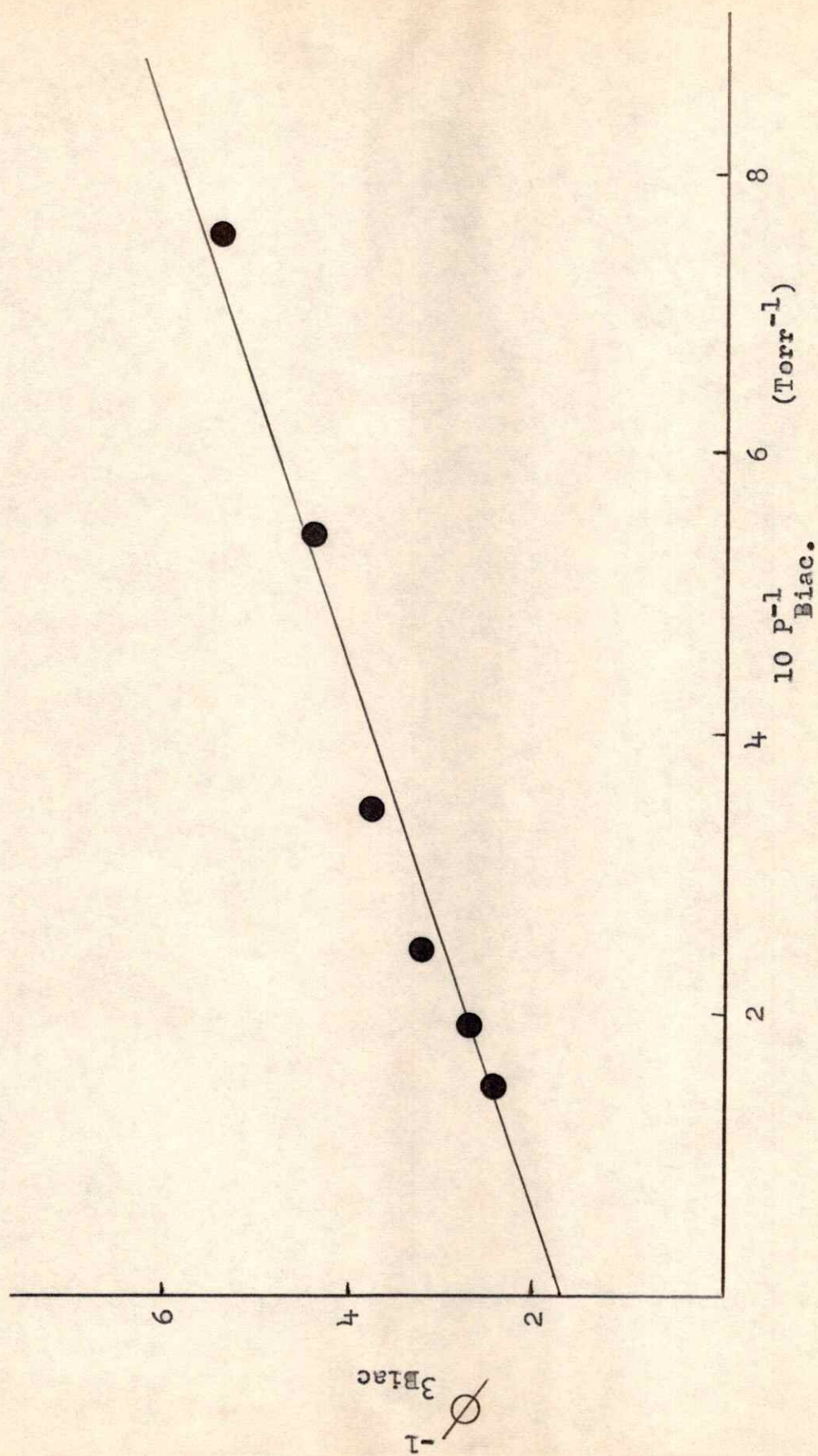


**Figura XI.** Rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la metil isopropil cetona (  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3130 \text{ \AA}$  ).

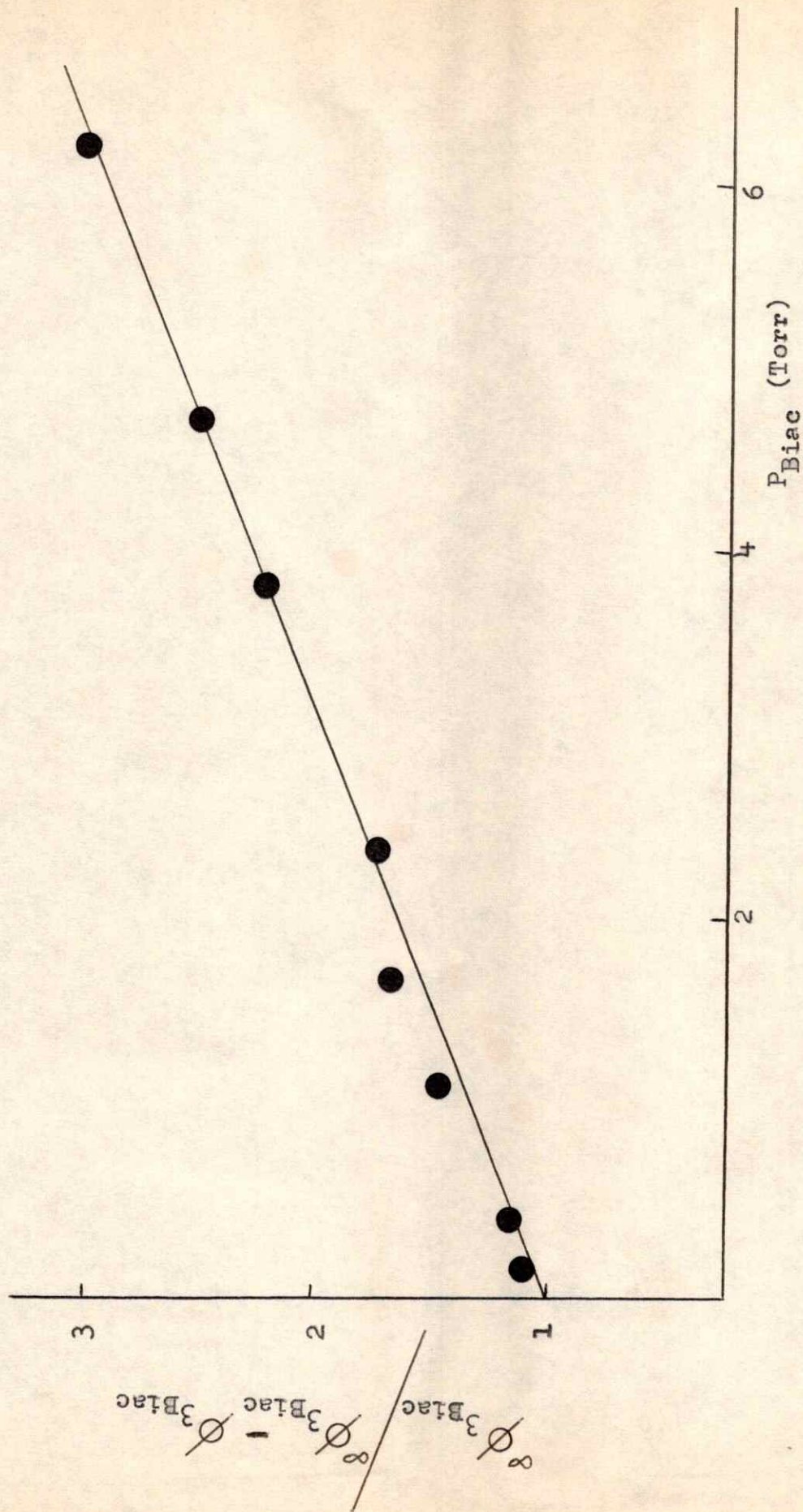




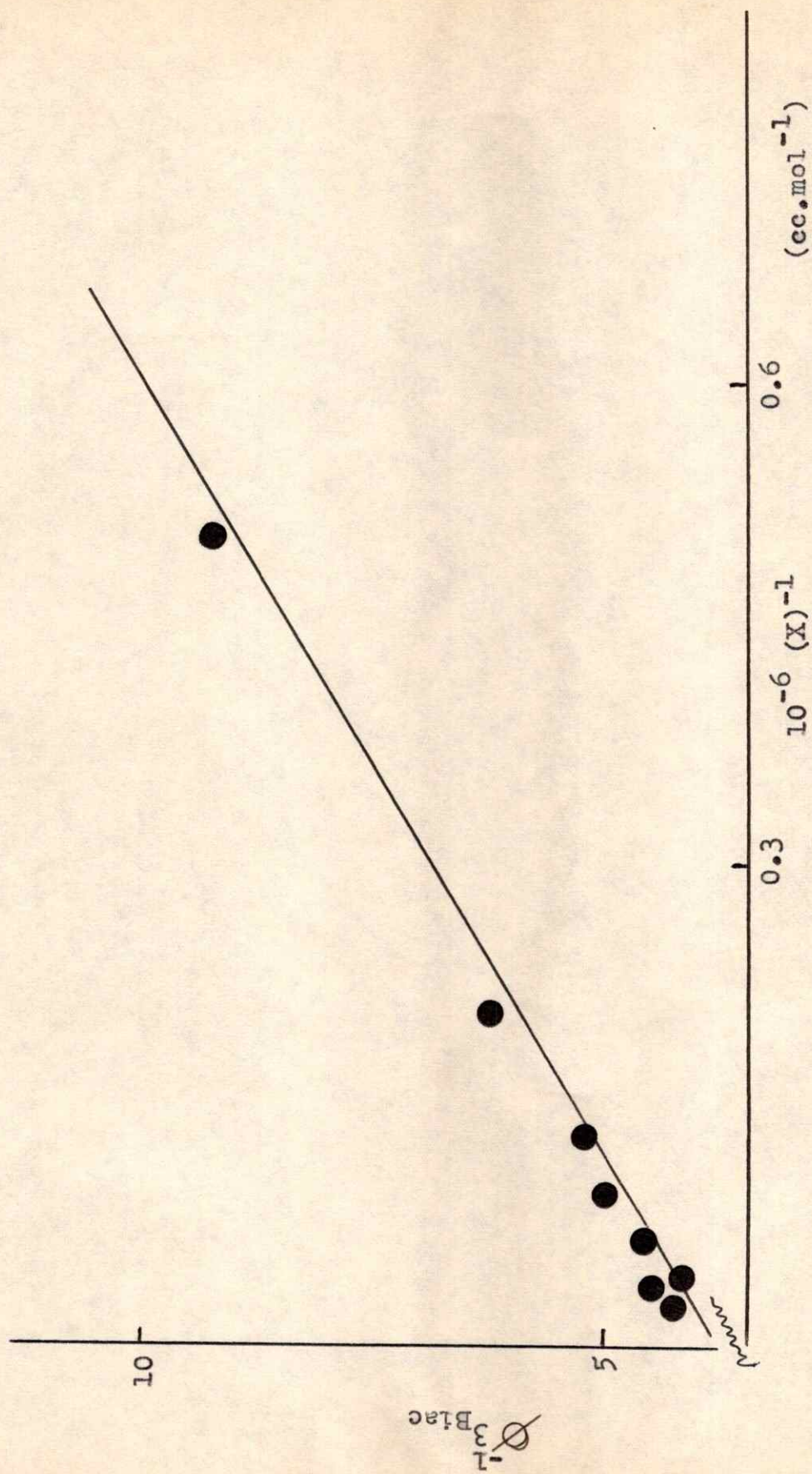
**Figura XII.** Efecto del agregado de propano sobre el rendimiento cuántico de tripletes de la metil isopropil cetona ( 26.6 Torr de cetona, 2.8 Torr de biacetilo, 25 °C, 3130 Å ).



**Figura XIII.** Inversa del rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la MIC en función de la inversa de la presión de biacetilo.



**Figura XIV.** Gráfico de Stern Volmer para la emisión del biacético sensibilizado por la metil isopropil cetona ( 25 °C, 3130 Å ).



**Figura XV.** Inversa del rendimiento cuántico de sensibilización del biacetilo por parte de la MIC en función de la inversa de la concentración total.

Encina y Lissi<sup>28</sup> han determinado un valor de  $\phi_{3_{MIC}} = 0.82$ , obtenido en solución de benceno por el método que involucra la sensibilización de la isomerización cis-trans del 1-3 pentadieno (cis), valor que debería corresponder al medido a la presión de 500 Torr en este trabajo, dado que bajo estas condiciones se ha termalizado el estado que compite con la desactivación para la población del estado  $3_{MIC}$  como se puede ver en la Figura XII.

Los valores anormalmente bajos que se obtienen asumiendo "Quenching" total del estado  $3_{MIC}$  a presiones menores que 6 Torr de Biac, parecen indicar que esta interpretación es errónea, esto es, el proceso (16) está ocurriendo con eficiencia mucho menor que el 100% bajo estas condiciones, siendo necesarias presiones más altas de Biac para obtener "quenching" total.

En este trabajo se han interpretado los resultados obtenidos considerando que la transferencia de energía es selectiva desde el estado  $3_{MIC}$  en atención a las incongruencias planteadas en 1)-3).

En la Figura XIII se muestra el resultado obtenido cuando los datos de la Figura XI obtenidos a 506 Torr se tratan según la ecuación (44) que surge de considerar la participación de un solo estado en el proceso de "quenching":

$$\frac{1}{\phi_{3_{Biac}}} = \frac{1}{\phi_{3_{MIC}}} \left[ 1 + \frac{1}{k_{16} \tau_{3_{MIC}}} \frac{1}{(Biac)} \right] \quad (44)$$

La dependencia lineal exigida por la ecuación (44) certifica la participación de un solo estado en el proceso de "quenching" y predice

un valor de  $\phi_{3_{MIC}} \approx 0.65$  para presiones de Biac  $\rightarrow \infty$ ; no obstante, serían necesarios datos a presiones más altas de "quencher" con el objeto de obtener un valor más preciso de  $\phi_{3_{MIC}}$  por extrapolación.

Las limitaciones propias del uso de Biac. como "quencher", que se discuten en la sección I.3-A, prohíben extender el rango de presiones a valores mayores que 6 Torr sin falsear la interpretación de los resultados, razón por la cual se ha adoptado el valor de  $\phi_{3_{MIC}} = 0.82$  (ref. 28) para el cálculo del tiempo de vida media del estado triplete.

El gráfico de Stern Volmer obtenido tratando los datos de alta presión de la Figura XI, según una ecuación similar a la (35), se muestra en la Figura XIV.

Asumiendo  $k_{16_{MIC}} = k_{16_{Acetona}}$ , se determinó el  $\tau_{3_{MIC}}$  que se registra en la ecuación (45):

$$\tau_{3_{MIC}} = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ seg a } 510 \text{ Torr} \quad (45)$$

Este resultado puede ser comparado con el determinado por Encina y Lissi<sup>28</sup> utilizando 1-3 pentadieno (cis) como "quencher":  $\tau_{3_{MIC}} = 10^{-7}$  seg (70 Torr y 25°C) y por otro lado un valor de  $\tau_{3_{MIC}} = 6 \cdot 10^{-7}$  seg. puede ser derivado de los datos de Zahra y Noyes<sup>22</sup> obtenidos usando Biac como "quencher" (la presión total a la cual fueron obtenidos estos resultados no se registra en la publicación, no obstante, puede estimarse en un valor comprendido entre 20 y 30 Torr).

La similitud entre estos valores y el valor encontrado en el presente trabajo, certifican la participación de un solo estado en el proceso de "quenching" por biacetilo.

Los resultados presentados en la Figura XII muestran un aumento del  $\phi_{3_{\text{Biac}}}$  desde un valor de  $N$  0,15 a 27 Torr hasta un valor límite de  $N$  0,22 a alta presión. Es necesario hacer notar que este valor límite, no es asimilable al  $\phi_{3_{\text{MIC}}}$  dado que el efecto del agregado del gas termalizante ha sido estudiado a la presión de 2.8 Torr de Biac, que implica una eficiencia menor que 100% para el "quenching" a través del proceso (16). No obstante, un tratamiento similar al presentado en la ecuación (30) permanece en este caso con el objeto de evaluar  $k_{10}/k_{11}$  para esta cetona. El efecto de presión sobre el  $\phi_{3_{\text{Biac}}}$  ha sido asignado a la competencia entre los procesos (9) y (11) + (12) dado que a presiones mayores que 27 Torr se puede considerar que el estado  $^1K^*$  está termalizado (presiones mayores que 20 Torr no modifican el rendimiento cuántico de fluorescencia de esta cetona<sup>22</sup>).

El resultado obtenido tratando los datos de la Figura XII, según una ecuación similar a la (30) con  $f = 0.4$  en este caso se muestra en la Figura XV de la cual se ha obtenido el valor de  $k_{10}/k_{11}$  que se presenta en la ecuación (46) :

$$\left[ \frac{k_{10}}{k_{11}} \right]_{\text{MIC}} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \quad (46)$$

#### Velocidad de descomposición desde el estado $^3_{\text{MIC}}$

El valor de  $\phi_{13}$  determinado por Encina y Lissi (ver Tabla I) y el valor obtenido para el  $\tau_{3_{\text{MIC}}}$  que se registra en la ecuación (45) permiten calcular  $k_{13}$  asumiendo que el valor de  $\phi_{3_{\text{MIC}}} = 0.82$  permanece

en fase gaseosa a alta presión.

El valor calculado se presenta en la ecuación (46):

$$\left[ k_{13} \right]_{\text{MIC}}^3 = 4 \cdot 10^6 \text{ (seg}^{-1}\text{)} \quad (46)$$



## CAPITULO I.4

### ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo, interpretados según la serie de procesos (1) - (15) propuestos para responder al comportamiento fotoquímico de la acetona, se resumen en la Tabla III complementados con los datos existentes en la literatura para las cetonas que fotodescomponen según la reacción de Norrish Tipo I.

El análisis de la Tabla III indica que el reemplazo sucesivo de un hidrógeno por un grupo  $\text{CH}_3$  a partir de la acetona, introduce una modificación sistemática de la eficiencia y las constantes de velocidad de los procesos de fotodescomposición.

Esta correlación puede ser interpretada en función de un mecanismo que implica la participación, en el proceso de fotodescomposición, de un estado electrónico con características de repulsivo para la unión que se rompe, conduciendo a la formación de productos no excitados electrónicamente (ésto es, un estado electrónico repulsivo que correlaciona con el estado fundamental).

Según este mecanismo, las superficies de energía potencial de los estados involucrados en la fotodescomposición se muestran en la Figura XVI de acuerdo con un diagrama que responde a la aproximación diatómica que surge de considerar a la cetona compuesta de dos fragmentos : el radical acilo y un radical alquilo R (o R'). El diagrama es sólo esquemático no ha sido realizado en escala y los cruces de las superficies de energía potencial y sus posiciones relativas han sido trazadas arbitrariamente.

TABLA III.

Resumen sistemático de datos para el comportamiento fotoquímico de cetonas frente a la reacción Tipo I<sup>+</sup>.

Cetona	I	II	III	IV	V	VI
	Desc.	k <sub>7</sub> $\bar{\sigma}_{1K}$	k <sub>8</sub> $\bar{\sigma}_{1K}$	<del><math>\bar{\sigma}_{3K}</math></del>	P <sub>1</sub> $\bar{\sigma}_{2}$ P <sub>1</sub> $\bar{\sigma}_{2}$ (Torr)	$\bar{\sigma}_{3K}$ 10 <sup>-6</sup> (seg)
Acetona	0.2 <sup>e</sup>	0 <sup>f</sup>	0 <sup>f</sup>	1.0 <sup>f</sup>	3.5 <sup>g</sup> 55 <sup>g</sup>	200 <sup>h</sup>
Metil etil Cetona	0.95 <sup>i</sup>	0 <sup>j</sup>	0 <sup>j</sup>	1.0 <sup>j</sup>	16.3 <sup>j</sup> 12	13 <sup>k</sup>
Metil isopropil Cetona	0.75 <sup>o</sup>	0.18 0 <sup>o'</sup>	0.18 0.25 <sup>o'</sup>	0.82 <sup>p</sup> 0.30 <sup>p'</sup>	29	0.12 <sup>q</sup> ; 0.16 <sup>r</sup> 0.23 <sup>s</sup> ; 0.3 <sup>t</sup> ; 0.6 <sup>v</sup>
Metil terbutil Cetona	0.51 <sup>w</sup>	0.22	0.49 <sup>w</sup>	0.33 <sup>w</sup> 0.78 <sup>w</sup>	16.2 10	10 <sup>-4</sup>
Dietil Cetona <sup>x</sup>	1.0	0.08	0	1.0	8	5
Di terbutil Cetona <sup>w</sup>	0.71	0.31	0.29	0.4 0.69	1.1	10 <sup>-4</sup>
Di-isopropil cetona	1.0 <sup>z</sup> 1.0 <sup>z'</sup>	0 <sup>o'</sup>				

	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	$k_{13} \delta_{3K}$	$k_{15} \delta_{3K}$	$k_{13}$	$E_{13}^b$	$D_e^c$	$k_{Ia} / k_{Ib}$
		observado calculado <sup>e</sup>	(seg <sup>-1</sup> )	(kcal/mol)		Exp Calc <sup>d</sup>
Cetona						
Acetona	0.18 <sup>h</sup>	0.82 <sup>h</sup>	1.4 10 <sup>3f</sup>			
Metil etil Cetona	0.95 <sup>i</sup>	0.05 <sup>i</sup> 0.04	6.9 10 <sup>4j</sup>	2.7	3	40 <sup>m</sup> 40
Metil isopropil Cetona	1.0	0 0.005	4.0 10 <sup>6</sup>	5.2	5	21 <sup>n</sup> 20
Metil terbutil Cetona	0.42	0.58 0.0001	5 10 <sup>9</sup>	9.2	8.3	
Diethyl Cetona <sup>x</sup>	1.0	0 0.02	1.2 10 <sup>5</sup>	2.7	3	
Diterbutil Cetona <sup>w</sup>	0.6	0.4 0.0001	6 10 <sup>9</sup>	9.0	8.3	
Di-isopropil Cetona			2.5 10 <sup>7t</sup>	5 <sup>t</sup>	5	

+ : Los datos que figuran en esta tabla corresponden a valores obtenidos a  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  y temp. = 25°C siempre que no figure indicación en contrario.

TABLA III (Continuación)

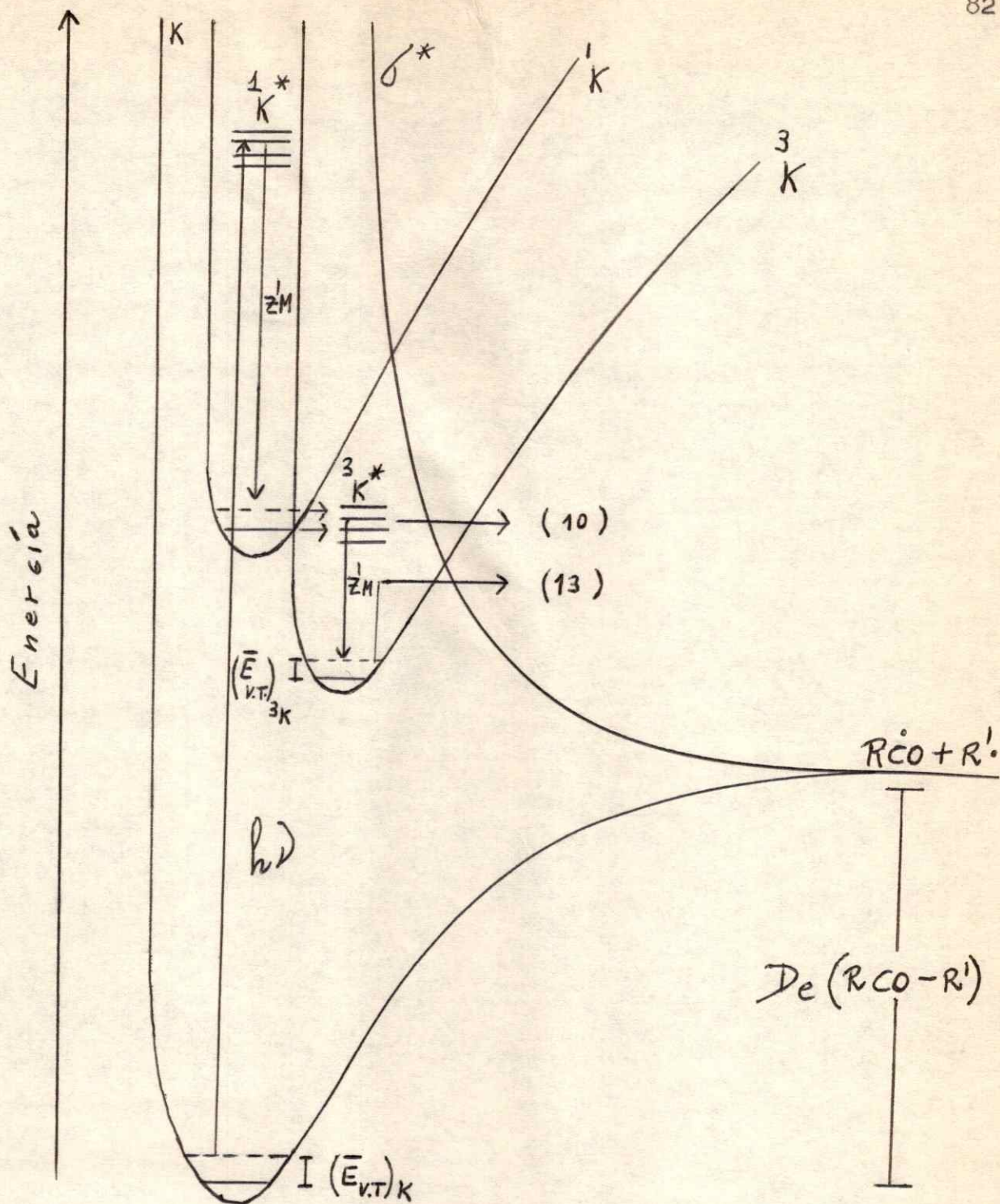
Aclaraciones para la lectura de la Tabla:

- (a) : Valores calculados asumiendo el mismo  $k_{15}$  para todas las cetonas.
- (b) : Valores calculados asumiendo el mismo  $A_{13}$  para todas las cetonas.
- (c) :  $D_e (R - COR') - D_e (CH_3 - COCH_3)$ ; (ref. 79).
- (d) : Valores calculados asumiendo  $A = A_{Ia}$  y  $E - E_{Ia}$  obtenidos en (b).  $Ib$   $Ib$

Referencias:

- (e) : Ref. 14; 44°C; 65 Torr.
- (f) : Ref. 14; 25°C; alta presión.
- (g) : Ref. 14; 25°C.
- (h) : Ref. 14; 25°C ; 75 Torr.
- (i) : Obtenido en el presente trabajo; Figura X.
- (j) : Obtenidos en el presente trabajo.
- (k) : Obtenido en el presente trabajo; alta presión; ecuación (36).
- (l) : Asumiendo  $k_{15} \zeta^3 K = 0.1$  a 25°C.
- (m) : 100°C; ref. 10 a).
- (n) : 175°C; ref. 10 a).
- (o) : Datos de ref. 28
- (03) : Datos en solución; baja temperatura; ref. 27.

- (p) : Datos en solución de n-hexano; ref. 28.
- (p') : Dato obtenido en este trabajo; fase gaseosa; 25°C; alta presión; Figura XIII.
- (q) : Dato de ref. 28.
- (r) : Dato de ref. 28.
- (s) : Dato obtenido en este trabajo; ecuación (45).
- (t) : Valor extrapolado de datos obtenido a baja temperatura; (tri n-propil borano como "quencher"); Ref. 27.
- (v) : Dato de ref. 22; figura 5.
- (w) : Solución de n-hexano; ref. 11 y 23.
- (X) : Datos de ref. 26 y este trabajo.
- (Z) : Ref. 80; temperatura = 50°C
- (Z') : Dato obtenido por Encina y Lissi ( no publicado ).



**Figura XVI.** Superficies de energía potencial involucradas en la fotodescomposición Tipo I (aproximación diatómica).

En dicho diagrama se señalan los procesos de fotodescomposición térmica y espontánea desde los estados  ${}^3K$  y  ${}^3K^*$  respectivamente procesos (13) y (10), ocurriendo ambos a través de un estado repulsivo  $\sigma^*$  formado a partir de los fragmentos RCO y R (o R') en su estado fundamental. Los procesos de fotodescomposición provenientes del estado singulete procesos (3) y (7), no señalados en la Figura XVI, ocurren presumiblemente a través del mismo estado.<sup>47</sup>

Este mecanismo ha sido propuesto para la fotodescomposición de la acetona y la hexafluoracetona,<sup>47</sup> en virtud de haberse observado que la descomposición involucra:

- a) Energías de activación mayores que la endotermicidad del proceso y,
- b) Factores preexponenciales mucho menores que los correspondientes a una reacción unimolecular térmica.

Ambos hechos indican un cruce de superficies de energía potencial en el proceso de fotodescomposición.

#### Análisis de la Tabla III.

La sustitución de un H por un grupo  $CH_3$  en forma sucesiva a partir de la acetona muestra una alteración de las velocidades de los procesos de fotodescomposición desde cada uno de los estados involucrados, que puede ser interpretada en base al mecanismo presentado en la Figura XVI en función de dos factores:

- a) El alto de la barrera originada por el cruce de superficies de energía potencial correspondientes a los estados  ${}^3K$  y  $\sigma^*$  (o  ${}^1K$  y  $\sigma^*$ ) y

- b) El número de osciladores efectivos en la molécula que fotodescompone.

Valores de  $k_{13}$  y  $E_{13}$

Los valores de  $k_{13}$  que se dan en la Tabla III muestran un marcado aumento cuando disminuye la energía del enlace que se rompe en el proceso de fotodescomposición. Dado que las fotodescomposiciones que involucran cruces de superficies en moléculas como la acetona y 2,4 dimetil pentano-na presentan aproximadamente el mismo factor pre-exponencial (  $\approx 10^{10}$   $\text{seg}^{-1}$  ) es posible asumir que esta situación permanece en la serie de cetonas presentadas en la Tabla III y evaluar entonces el cambio de  $E_{13}$  con respecto al valor correspondiente a la descomposición del triplete de la acetona, originado por sustitución del  $\text{CH}_3$  en posición  $\alpha$  con respecto al carbonilo.

Los valores de (  $E_{13_{\text{Acetona}}} - E_{13}$  ) obtenidos se presentan en la columna X de la Tabla, observándose que estos valores correlacionan con las diferencias de energía de enlace con respecto a la  $D_e$  (  $\text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_3$  ) en la acetona (columna XI).

La ruptura selectiva del enlace más débil que se observa en las cetonas asimétricas irradiadas con luz de  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  (columna XII), puede ser explicada en función de esta correlación entre la energía de activación de la fotodescomposición y la energía del enlace que se rompe. Paralelamente, el aumento de  $k_{13}$  originado por sustitución del  $\text{CH}_3$  en al carbonilo es el responsable de la alteración de los procesos que involucran el estado  $^3K$  que puede resumirse en :



- i) Disminución del tiempo de vida del estado  ${}^3K$  (columna VI).
- ii) Aumento de la fracción de moléculas en el estado  ${}^3K$  que degradan su energía a través de reacción química;  $k_{13} \tau_{{}^3K}$  (columna VII).
- iii) Disminución de la fracción de moléculas en el estado  ${}^3K$  que degradan su energía a través del cruce entre sistemas  ${}^3K - K$ ;  $k_{15} \tau_{{}^3K}$  (columna VIII).

Valores de  $k_{10}/k_{11}$

La competencia de los procesos (10) y (11) en función de la presión total, ha permitido caracterizar una presión media,  $P_{\frac{1}{2}}$ , para lo cual:

$$V_{10} = (V_{10})_0 / 2 \left[ \text{donde } (V_{10})_0 \text{ representa el valor límite de la velocidad cuando la presión tiende a cero} \right], \text{ tal que: } P_{\frac{1}{2}} = k_{10}/k_{11}.$$

Asumiendo:  $k_{11} = Z_{{}^3K^* - K}$  para todas las cetonas, los valores de  $P_{\frac{1}{2}}$

que se presentan en la columna V son una medida de la constante de velocidad para la descomposición de las especies  ${}^3K^*$  formadas en el proceso de cruce entre sistemas [proceso (9)].

Según la teoría RRK para reacciones unimoleculares, la expresión para  $k_{10}$  responde a la ecuación (47):

$$k_{10} = A_{10} \left[ \frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1} \quad (47)$$

donde:

A : Factor pre-exponencial para la fotodescomposición que involucra el cruce de superficies, asumido igual para todas las cetonas.

E : Caracteriza la energía promedio con la cual se descomponen las moléculas formadas en el proceso (9).

$E_0$  : Alto de la barrera originada por el cruce de superficies.

y  $s$  : Número de osciladores efectivos para la fotodescomposición.

El número de osciladores efectivos puede ser estimado a partir de la capacidad calorífica vibracional de la molécula de cetona en el estado  $^3K$ , dado que cada oscilador clásico contribuye con  $R$  al  $C_p$ . Asumiendo que las frecuencias vibracionales de la molécula de cetona en el estado  $^3K$  son aproximadamente iguales a las correspondientes al estado fundamental, las capacidades caloríficas vibracionales de cada cetona<sup>48</sup> permiten estimar los valores de  $s$ .

Los valores estimados de esta manera son aproximadamente los siguientes:

$$(s)_{\text{Acetona}} = 5.5$$

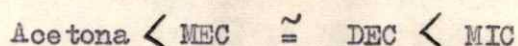
$$(s)_{\text{MEC}} = 7.7$$

$$(s)_{\text{DEC}} = 9$$

$$(s)_{\text{MIC}} = 9$$

Asumiendo que las diferencias de energía de punto cero de los estados  $^1K$  y  $^3K$  en las diferentes cetonas son aproximadamente iguales, los valores de  $E$  en la ecuación (47) difieren en el valor que adopte la energía vibracional térmica media en el estado  $^1K$  en las distintas cetonas, (diferencia no mayor que 1-2 kcal dependiendo del número de osciladores;  $\approx SRT$ ).

La disminución de la barrera  $E_0$ , consecuencia de la disminución de la energía del enlace que se rompe y el aumento paralelo del número de osciladores al incrementar la complejidad de la molécula de cetona, explican en forma cualitativa según este modelo simple, el ordenamiento de los valores de  $P_1$  que se dan en la columna V de la Tabla:



### Dependencia de $k_{13}$ con la presión

La dependencia con la presión de la fotodescomposición del estado  $^3K$  de la Acetona ha sido postulada por Kanskan y Duncan<sup>32</sup> como consecuencia de haberse determinado que el tiempo de vida de la fosforescencia depende de la presión en el rango de 0 - 100 Torr a 25°C, en forma similar a una curva de "falloff" para la constante de velocidad de una descomposición unimolecular, habiéndose caracterizado la presión de medio "fall off" en un valor de 55 Torr.

La dependencia del  $\tau_{3K}$  de la MEC observada en este trabajo entre 14 y 400 Torr [ecuaciones (36) y (37)], refleja una situación similar para  $k_{13}$  de esta cetona. La  $P_1$  no ha sido caracterizada en este caso, no obstante es posible establecer que  $(P_1) < 12$  Torr, relación que contiene, por otro lado, la indeterminación<sup>2</sup> MEC originada por el hecho de que la fotodescomposición (13) no ocurre con eficiencia unitaria a 25°C (columna I) y por lo tanto, la dependencia del  $\tau_{3K}$  con la presión no refleja en forma proporcional el efecto de la presión sobre  $k_{13}$ .

Por otro lado, este efecto no ha sido observado para el  $\zeta_{3K}$  de la DEC, (Figura III) a presiones  $>$  que 20 Torr indicando que en este rango de presiones, la descomposición unimolecular del triplete ocurre en la región de primer orden.

La correlación de las  $P_{\frac{1}{2}}$  estimadas (columna V) racionalizada en términos de cualquier tratamiento de reacciones unimoleculares, debe ser el reflejo de dos factores que afectan en forma contraria la velocidad de descomposición y por lo tanto, la posición del "fall off": la disminución del alto de la barrera y el aumento del número de osciladores.

Esta correlación no pretende ser justificada en forma cuantitativa, no obstante es posible establecer que el hecho de que la DEC se descomponga en la región de primer orden a presiones más bajas que la acetona aún cuando lleva asociada una  $k_{13}$  mayor puede ser relacionado con un efecto preponderante del aumento del número de osciladores con respecto al efecto que introduce la disminución de la barrera.

Relación entre los valores de  $(P_{\frac{1}{2}})$  y  $(P_{\frac{1}{2}})$ .

---

El efecto de la presión sobre la velocidad de las descomposiciones (10) y (13) puede ser tomado como referencia para hacer algunos comentarios con respecto al mecanismo propuesto por O'Neal y Larson<sup>14</sup> para la fotodescomposición de la acetona. Estos autores postulan que la energía vibracional que posee el estado  $3K^*$  está directamente relacionada con la longitud de onda de irradiación, esto es, el estado  $3K^*$  se puebla a partir del estado  $1K^*$  formado primariamente en el proceso de absorción de luz, presen-

tando entonces un mecanismo que difiere del representado en los procesos (1)-(15), en lo que respecta al estado que participa del proceso de cruce entre sistemas (singulete-triplete).

Los datos de  $\frac{P_1}{2}$  y  $\frac{P_1}{2}$  estimados en este trabajo para la MEC y la DEC indican que la presión media necesaria para estabilizar las especies  ${}^3K^*$  es mayor que la presión de medio "fall off" de la descomposición térmica del estado  ${}^3K$ . Este es el resultado que se espera si las moléculas que descomponen desde el estado  ${}^3K^*$  tienen, en promedio, energías mayores que la energía promedio con que descomponen desde el estado  ${}^3K$  las moléculas termalizadas. Por otro lado, los datos de O'Neal y Larson<sup>14</sup> para la acetona presentan la situación inversa (ver columna V) para  $\lambda = 3130$  y aún para longitudes de onda de irradiación más cortas,  $\lambda = 2970 \text{ \AA}$ , la especie  ${}^3K^+$  requiere menor presión media para ser estabilizada que la presión de medio "fall off" para la descomposición desde  ${}^3K$ . En este caso, los resultados parecen indicar que las moléculas que descomponen desde el estado  ${}^3K^*$  lo hacen con una energía promedio que es menor que la energía media de las moléculas que descomponen desde  ${}^3K$ .

No obstante, un cálculo sencillo fundamentado en consideraciones energéticas del problema indica que esta situación es difícil de visualizar, dado que según el mecanismo de O'Neal y Larson permanecen las siguientes relaciones para  $\lambda = 2970 \text{ \AA}$ :

$$\left[ \begin{array}{c} - \\ E \\ 3K^* \end{array} \right]_{2970} = \left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \\ K \end{array} \right] + 96 \text{ kcal} \quad (48)$$

$$y \left[ \begin{array}{c} - \\ E \\ R \end{array} \right]_{3K} = \left[ \begin{array}{c} - \\ E_{\infty} \\ 3K \end{array} \right] + E_{13} + \left[ \begin{array}{c} - \\ E \\ V.T \end{array} \right]_{3K} \quad (49)$$

donde:

$$\left[ \begin{array}{c} - \\ E_{3K^*} \end{array} \right]_{2970} = \text{Energía media del estado } 3K^* \text{ formado por irradiación con luz de } \lambda = 2970 \text{ A}^\circ.$$

$$\left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \end{array} \right]_K = \text{Energía vibracional térmica media del estado fundamental.}$$

$$96 \text{ kcal} = \text{Energía asociada con la } \lambda \text{ de irradiación.}$$

$$\left[ \begin{array}{c} - \\ E_R \end{array} \right]_{3K} = \text{Energía media de las moléculas que reaccionan desde el estado } 3K.$$

$$\left[ \begin{array}{c} E_{00} \end{array} \right]_{3K} = \text{Energía de punto cero del estado } 3K.$$

$$E_{13} = \text{Energía de activación de la reacción (13).}$$

$$y \left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \end{array} \right]_{3K} = \text{Energía vibracional térmica media del estado } 3K.$$

$E_{13}$  ha sido evaluada en 9.6 kcal y  $(E_{00})_{3K} = 79 \text{ kcal}$  (ref. 14), por lo tanto:

$$\left[ \begin{array}{c} \overline{E_R} \end{array} \right]_{3K} = 89 + \left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \end{array} \right]_{3K} \quad (50)$$

Dado que puede considerarse que  $\left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \end{array} \right]_K = \left[ \begin{array}{c} - \\ E_{V.T.} \end{array} \right]_{3K}$ , las relaciones (48) y (50) predicen un valor de  $\frac{P_1}{2}$  mayor que  $\frac{P_1}{2}$ .

De la discusión precedente se deduce que los datos registrados por O'Neal y Larson son incompatibles con el mecanismo propuesto, sugiriendo probablemente la participación de dos estados diferentes en el proceso de fotodescomposición; esto es, presumiblemente una descomposición espontánea (proveniente de un estado vibracionalmente excitado), desde  $1_K^*$  compitiendo con las descomposiciones desde  $3_K^*$  y  $3_K$  pueda explicar los resultados de estos autores para  $\lambda$  cortas; si esta es la situación, los valores de  $P_{\frac{1}{2}}$  y  $P_{\frac{1}{2}}$  no deben mantener la relación establecida en la ecuación (51):

$$P_{\frac{1}{2}} > P_{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

La irradiación de la acetona con luz de  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  puede conducir, no obstante, a la situación representada en la ecuación (52):

$$P_{\frac{1}{2}} < P_{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

Es posible verificar según la Figura XVI, que la relación (52) permanece si se cumple la condición (53):

$$E_{1_K} + \bar{E}_9 < (E_{oo})_{3_K} + \bar{E}_{13} \quad (53)$$

y que la relación (51) permanece si se cumple la condición (54)

$$E_{1_K} + \bar{E}_9 > (E_{oo})_{3_K} + \bar{E}_{13} \quad (54)$$

Dado que para cetonas alifáticas la diferencia de energía entre los estados  $^1K$  y  $^3K$  es aproximadamente 5 kcal, la relación (52) puede cumplirse si se verifica (55)

$$\bar{E}_9 < 4.6 + \bar{E}_{^3K} \quad (55)$$

La relación (55) es compatible con el bajo valor asociado con la energía de activación del proceso de cruce entre sistemas y puede esperarse que se verifique en la fotólisis de la acetona con  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ .

No obstante, para las cetonas sustituidas en  $\alpha$  a partir de la acetona, (51) está favorecida por la disminución de la barrera asociada con la descomposición térmica del triplete.



## II. FOTOQUIMICA DE COMPUESTOS CARBONILICOS

### EN PRESENCIA DE TRIETILBORO

#### CAPITULO II.I. INTRODUCCION

Las reacciones fotoquímicas de compuestos carbonílicos saturados, que siguen a la irradiación en la región cercana a los 2800 Å, pueden ser interpretadas según la participación de los estados excitados singulete y triplete de menor energía ( $S_1$  y  $T_1$ ), obtenidos a través de una transición  $n \rightarrow \pi^*$ .

Con el objeto de analizar la reactividad fotoquímica de estos compuestos, la transición  $n \rightarrow \pi^*$  puede ser considerada en forma simple, como aquella correspondiente a la promoción de un electrón  $n$  localizado en un orbital atómico del oxígeno, a un orbital molecular "antiligante" del sistema  $\pi$  del enlace carbonílico.

Esta descripción simple, predice un comportamiento de "radical libre" para el oxígeno del  $C=O$ , derivando su reactividad de la deficiencia electrónica que posee en un orbital ubicado en el plano de la función carbonílica.

Según este comportamiento de "radical libre" pueden ser interpretados los siguientes procesos fotoquímicos que son observados experimentalmente en estos compuestos para el estado  $n, \pi^*$ .

- 1) Abstracción de hidrógeno por parte del oxígeno, conduciendo a la fotoreducción del carbonilo:

La reacción de Norrish Tipo II y el "quenching" intermolecular de los estados  $S_1$  y  $T_1$  por parte de sustratos de estructura RH constituyen ejemplos de este proceso.<sup>49</sup>

- 2) Adición del átomo de oxígeno a un grupo no saturado  $C \equiv C$  o  $C=C$ , conduciendo a la formación de oxetanos: El "quenching" químico de los estados  $n, \pi^*$  por parte de olefinas que no poseen estados tripletes de baja energía, ocurre a través de este proceso.<sup>50</sup>

El modelo ofrecido anteriormente para el estado  $n, \pi^*$  no establece diferencia entre los estados singlete y triplete dado que el spin electrónico no es considerado en la descripción; no obstante, se encuentra que los procesos 1) y 2) ocurren frecuentemente desde el estado  $T_1$ . Este hecho puede reflejar una menor reactividad para el estado  $S_1$  o puede ser una consecuencia de su vida media más corta.

Existen muy pocos estudios en los cuales se compara la reactividad de ambos estados frente a un mismo sustrato.

La fotorreducción del biacético por parte de varios sustratos hidrogenados ha sido estudiada<sup>51</sup> desde ambos estados observándose que la constante de velocidad de la reacción desde el estado singlete es aproximadamente un orden de magnitud menor que la correspondiente a la reacción desde el triplete.

Para la reacción de Norrish Tipo II, que involucra una abstracción intramolecular de hidrógeno por parte del oxígeno del grupo carbonilo, se ha establecido un orden inverso resultando el estado singlete más reactivo que el triplete (ver pág. 15).

Las razones de estas diferencias de reactividad no han sido claramente explicadas y tampoco se ha determinado si son originadas por efecto del factor pre-exponencial o de la energía de activación ya que en general las

reacciones se han estudiado a temperaturas ambiente o en un rango limitado de temperaturas que no permite diferenciar estos parámetros cinéticos.

En lo que respecta al estado triplete, la configuración  $n, \pi^*$  de compuestos carbonílicos presenta analogía de comportamiento con los radicales oxigenados. Existe por ejemplo una muy buena correlación entre el comportamiento de los radicales t-butoxi y el de los tripletes de la benzofenona para la abstracción de hidrógeno de una serie de compuestos hidrogenados.<sup>52</sup>

Según estas características de radical oxigenado, resulta de interés analizar el comportamiento de los estados tripletes de compuestos carbonílicos frente a compuestos organometálicos dado que se ha observado que los radicales t-butoxi reaccionan con ellos a través de una reacción de desplazamiento que conduce a la eliminación de un radical orgánico del compuesto organometálico.<sup>53</sup>

Una reacción análoga del oxígeno molecular ha sido propuesta, asimismo, como responsable de la reacción de iniciación en la auto-oxidación de estos compuestos.<sup>54</sup>

#### Reacciones de compuestos carbonílicos con compuestos organometálicos de boro.-

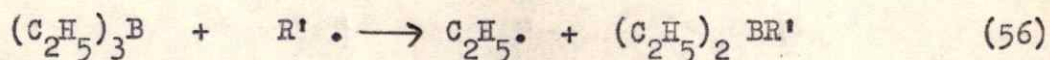
##### a) Cetonas hidrogenadas y trietilboro

La excitación  $n \rightarrow \pi^*$  de cetonas y dicetonas alifáticas en presencia de trialquilboranos conduce a la eliminación de un radical orgánico del compuesto organometálico como reacción general.

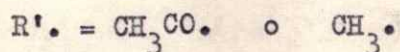
Esta reacción ha sido observada en la fotólisis de mezclas de biacetilo y trietilboro<sup>55</sup> en fase gaseosa y de mezclas de biacetilo y tributilboro en solución<sup>56</sup> de benceno. Asimismo, resultados similares han sido ob-

tenidos en los sistemas acetona-trietilbora<sup>57</sup> y dietil cetona-trietilbora<sup>58</sup> en fase gaseosa.

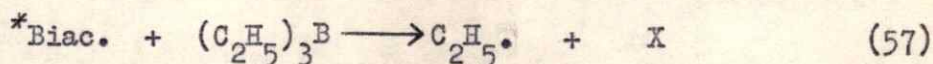
Grotewold y Lissi<sup>55</sup> en el estudio de la fotólisis del biacetilo en presencia de trietilbora interpretan los resultados obtenidos en los que respecta a la formación de radicales etilo en virtud de la siguiente reacción de desplazamiento:



donde R' es un radical proveniente de la descomposición fotoquímica del biacetilo, esto es:



No obstante, algunos de los resultados obtenidos por estos autores permiten plantear la posibilidad de que en la producción de  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$  participe un estado excitado de la molécula de biacetilo, es decir:



En un trabajo posterior,<sup>59</sup> los mismos autores estudiaron el efecto del agregado de TEB sobre el rendimiento cuántico de la emisión fosforescente del Biac. observando que este compuesto es un eficiente "quencher" del estado triplete de la dicetona.

El objetivo de una parte del trabajo que se presenta en esta tesis bajo el nombre de Sistema biacetilo-trietilbora fue el de caracterizar la reacción que conduce a la desactivación del estado triplete del biacetilo por parte del trietilbora, para lo cual se fotolizó la mezcla bajo condi-

ciones experimentales que minimizaron la producción de radicales provenientes de la descomposición de la dicetona.

Es necesario establecer que paralelamente a la realización de este trabajo, Davies Roberts y Scaiano<sup>60</sup> caracterizaron la participación del estado triplete de una serie de cetonas en su reacción con varios compuestos organometálicos a través del análisis del espectro e.s.r. de los radicales resultantes y determinaron las constantes de velocidad de reacción en un amplio rango de temperaturas.

b) Hexafluoracetona y trietilboro

El comportamiento fotoquímico de cetonas y dicetonas fluoradas frente a sustratos de estructura RH difiere generalmente del que presentan las cetonas hidrogenadas frente a los mismos sustratos.

Así por ejemplo, Whittmore y Swarc<sup>61</sup> encontraron que el hexafluorbiacetilo fotorreduce cuando es fotolizado en fase gaseosa en presencia de hidrocarburos saturados; no obstante, el agregado de estos sustratos en la fotólisis del biacetilo no presenta ningún efecto.

Análogamente, el efecto del agregado de hidrocarburos sobre el tiempo de vida media de la emisión fosforescente de la hexafluoracetona ha sido estudiado por Gandini y Kutschke<sup>62</sup> quienes sugirieron que una reacción química puede ser la única alternativa para explicar el "quenching" observado y por otro lado, Khanna y Kutschke<sup>63</sup> han llegado a conclusiones similares estudiando el efecto del isobutano sobre el rendimiento cuántico de la fotodescomposición.

Contrariamente, el agregado de hidrocarburos saturados en la fotólisis de cetonas hidrogenadas no presenta características de "quenching" aún a altas presiones. (Ver I.3 A y ref. 42).

Según estas características particulares de la cetona fluoradas frente a la reacción de abstracción de hidrógeno, ha resultado de interés estudiar el comportamiento fotoquímico de la hexafluoracetona frente a un sustrato como el trietilboro.

El objetivo del trabajo que se presenta bajo el nombre de sistema hexafluoracetona-trietilboro fue el de analizar la posibilidad de que una reacción de abstracción de hidrógeno de la cadena lateral del compuesto organometálico compita con la reacción de desplazamiento de un radical del mismo, en consideración a los antecedentes expuestos anteriormente.

Paralelamente, se estudió el efecto del agregado de propano sobre la velocidad de descomposición de la hexafluoracetona con el objeto de aportar antecedentes experimentales que avalen la hipótesis de "quenching" reactivo, planteada como posibilidad en los trabajos que se citan en las referencias 62 y 63.

## CAPITULO II.2

### TRABAJO EXPERIMENTAL

#### II.2-A) Aparato utilizado

Un aparato convencional de alto vacio acoplado a un sistema de cromatografia gaseosa, fue utilizado para todas las experiencias.

#### Aparato de vacio

El aparato de vacio cuyo esquema se muestra en la Figura XVII, constaba esencialmente de una línea de alto vacio (A) evacuada mediante una bomba mecánica en serie con una bomba difusora de mercurio. Se trabajó con presiones de aire del orden de  $10^{-4}$  Torr. controladas con un manómetro tipo McLeod. (M.L.). Una trampa (B) mantenida a la temperatura del nitrógeno líquido se intercaló entre la línea (A) y ambas bombas con el objeto de evitar que lleguen a las mismas, sustancias condensables.

La parte (C) constituye la zona de almacenamiento de los reactivos, introducidos a la línea a través de (D). La parte (E) constituye la zona de carga y medida de los reactivos, separada del resto del sistema por medio de llaves sin grasa y conectada a través de (F) con un manómetro diferencial de Hg/ftalato de dibutilo cuyo diseño se muestra en forma separada en la Figura XVIII. Dicho manómetro permite la medida de la presión de carga de los reactivos con una sensibilidad de 0.09 Torr/mm.

A través de la llave sin grasa (G) se conectó la celda de reacción que consistía en un recipiente cilíndrico de  $120 \text{ cm}^3$  de volumen, construido en vidrio Pyrex cubierto por una camisa, también de vidrio Pyrex por la

que circulaba agua a temperatura controlada con un error de  $\pm 0.5$  °C a los efectos de termostatación.

La celda se encontraba expuesta a la luz de la lámpara utilizada para la fotólisis sólo a través de una de las bases del cilindro permaneciendo el resto pintado de negro con el objeto de evitar la entrada de luz no controlada. (H) es una trampa e (I) es una difusora de mercurio utilizada para la circulación de gases. (J) constituye la zona de inyección de sustancias condensables a la cromatografía gaseosa. (B.T.) es una bomba Toepler y (B.G.) una bureta de gases.

Accesoriamente se hizo uso de una línea auxiliar (B.V) introducida con el objeto de accionar la bomba Toepler.

#### Sistema de cromatografía gaseosa

El sistema de cromatografía gaseosa se muestra en forma esquemática en la Figura XIX.

El gas portador utilizado fue  $H_2$  cuando se usó el Detector 1 y  $N_2$  cuando se empleó el Detector 2.

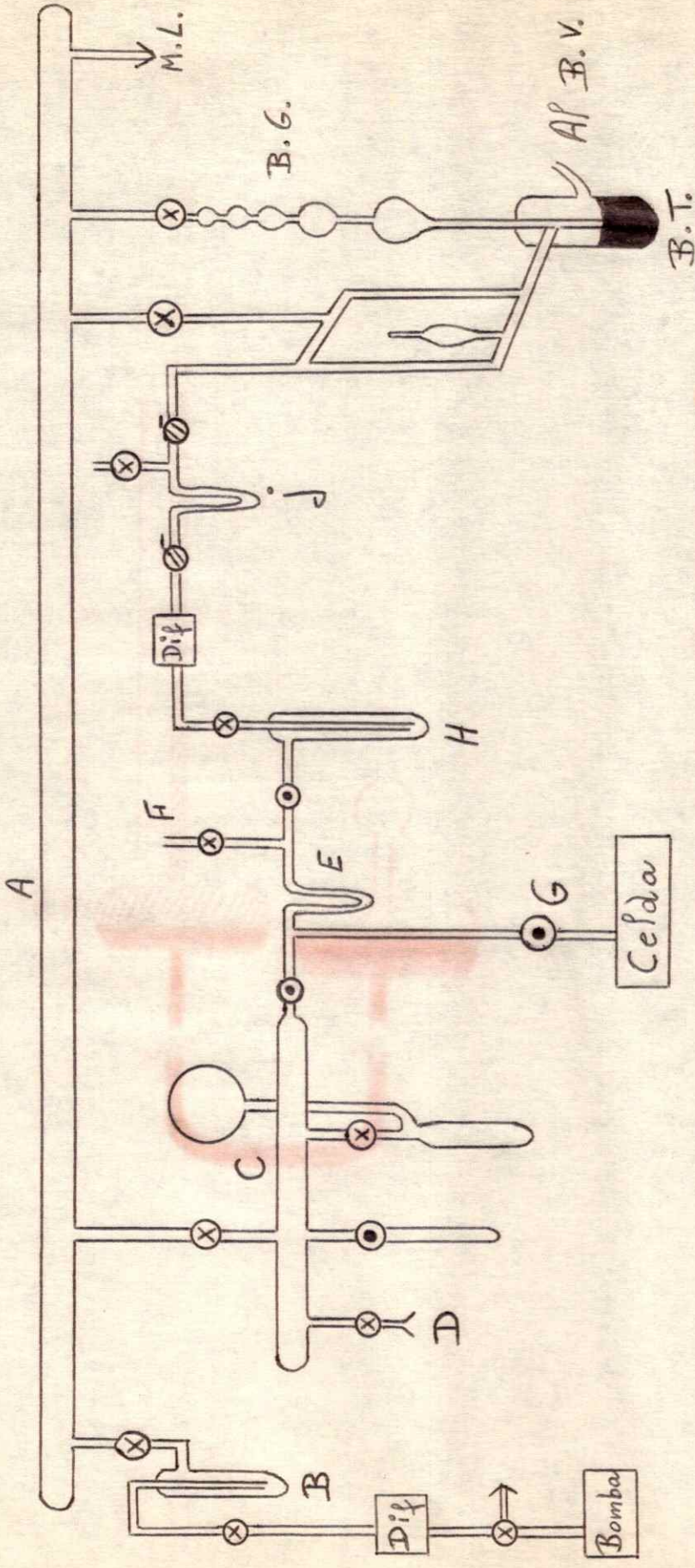
El flujo de gas portador se reguló por medio de la válvula de aguja V manteniéndose en un valor de aproximadamente  $20 \text{ cm}^3 / \text{min.}$

(J) constituye el inyector de sustancias condensables acoplado al aparato de vacío en el punto que se indica en la descripción de la Figura

Las columnas empleadas fueron las siguientes:

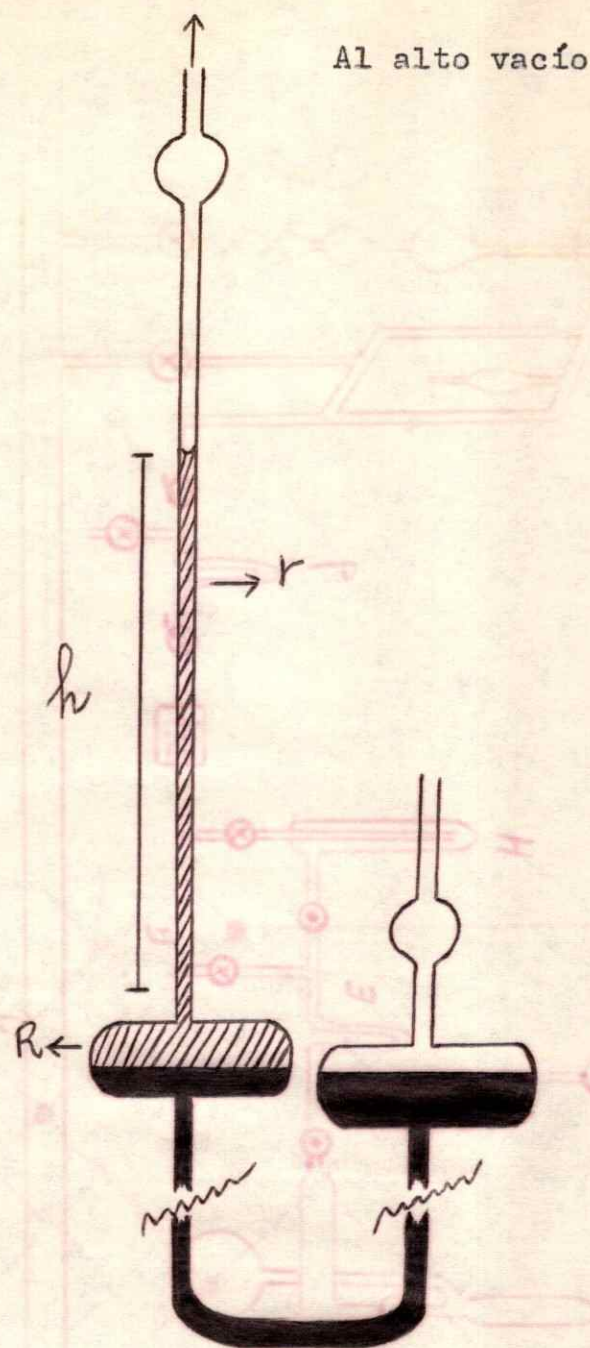
- 1) Una columna de alúmina activada, de 2 mts. de longitud y  $1/4$ " de diámetro. (alúmina 40-60 mesh conteniendo 2% de squalano).





- : Llaves sin grasa.
- ⊗ : Llaves esmeriladas.
- : Mercurio.

Figura XVII. Esquema del aparato de vacío utilizado en la Parte II.



■ : Mercurio

▨ : Ftalato de butilo.

$r$  : Radio del tubo delgado.

$R$  : Radio del cilindro con mercurio.

$h$  : Altura en mm. de la columna de DBF.

$\rho_{Hg}$  : Densidad del mercurio.

$\rho_{DBF}$  : Densidad del DBF.

$$P(\text{Torr.}) = \left[ \frac{2r^2}{R^2} + \frac{\rho_{DBF}}{\rho_{Hg}} \right] \cdot h$$

Figura XVIII. Manómetro diferencial de mercurio-ftalato de butil.

a) Inyector de gases.

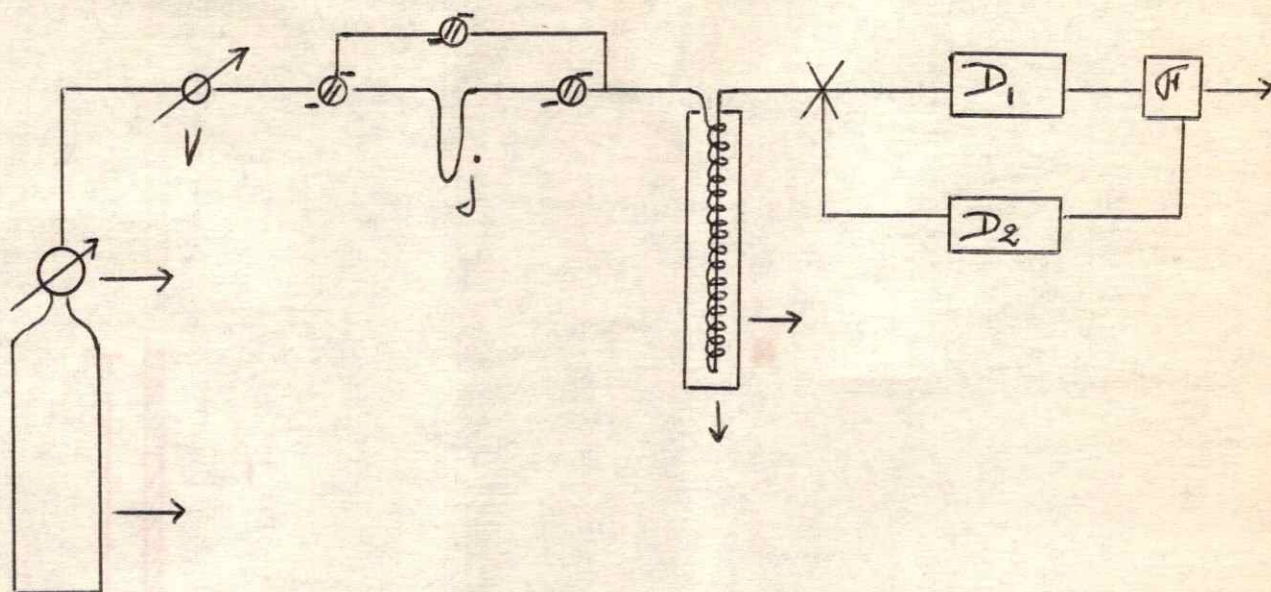
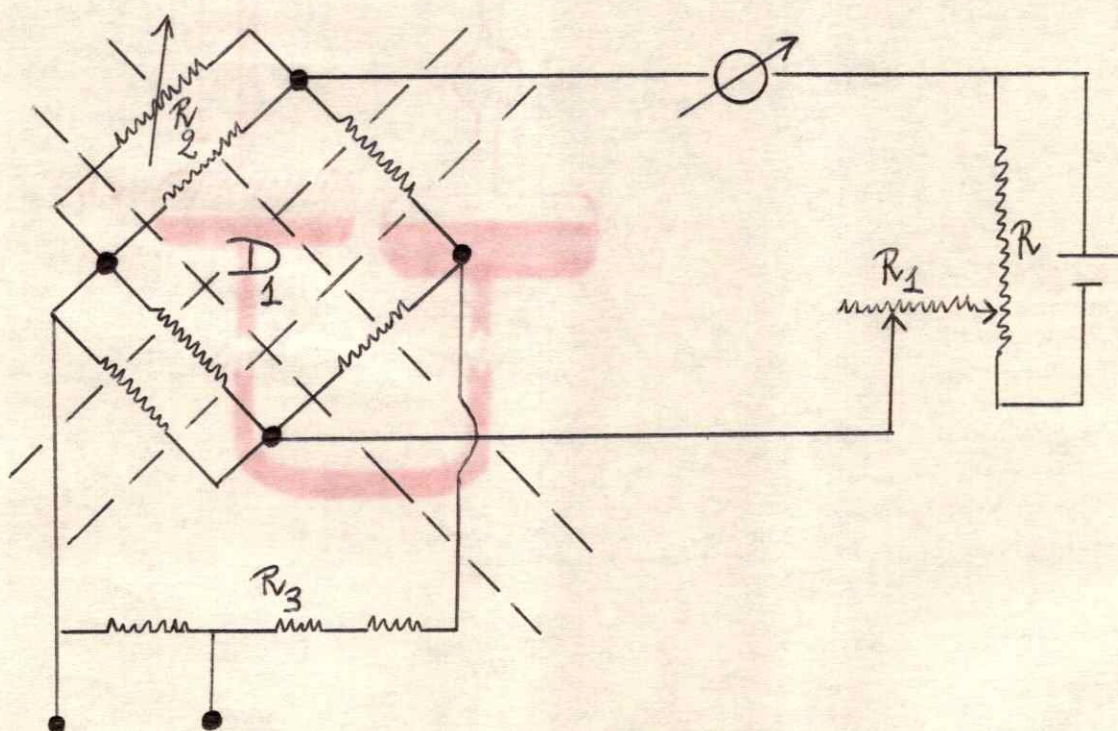
b) Instalación eléctrica del detector  $D_1$ .

Figura XIX. Esquema del sistema de cromatografía.

Esta columna se instaló en un horno de calentamiento graduable hasta 300°C y fue utilizada para la separación de hidrocarburos de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

- 2) Una columna de sílica gel de 1.5 mts. de longitud y 1/4" de diámetro. Esta columna operaba en las mismas condiciones que la anterior y se utilizó para la separación de los compuestos fluorados.

Los detectores utilizados fueron los siguientes:

Detector 1 : Detector de conductividad térmica Go-Mac con filamentos de tungsteno. La instalación eléctrica del mismo se puede ver en la Figura XIX.

Detector 2 : Detector de Ionización de llama.

La instalación eléctrica del mismo corresponde a la descripción comercial Varian Aerograph Model 500 D.

Este detector se utilizó para el análisis de los compuestos fluorados.

(F) es un caudalímetro de ftalato de dibutilo previamente calibrado, que permitía medir el flujo de gas portador.

La Figura XIX muestra la instalación eléctrica del Detector 1.

En esta Figura, el Detector 1 que consiste esencialmente en un puente de Wheatstone, se alimentó mediante una Power Supply Varian Aerograph de 12 Volts. El divisor de tensión R y una resistencia variable R<sub>1</sub>, permitieron ajustar la corriente a 250 mA. El puente que constituye el Detector se equilibró mediante la resistencia (R<sub>2</sub>). El desequilibrio producido por el pasaje de sustancias de conductividad térmica diferente a la del gas portador, a través de dos de las ramas del puente, se registró en un Re-

gistrador Honeywell de rango 0 - 10 mV. previa atenuación de la señal con el sistema ( $R_3$ ).

## II.2-B) Procedimiento experimental

### Sistema biacetilo-trietilboro (Biac.-TEB)

La mezcla reaccionante se preparó admitiendo los reactivos en forma sucesiva a la celda de reacción, previa medida de la presión de carga en el volumen (E) libre de grasa. Después de cuidadoso desgasado de aire, se fotolizó irradiando con luz de  $\lambda = 4350 \text{ \AA}$  a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Después de cada fotólisis la mezcla reaccionante se dividió en tres fracciones:

- i) Fracción condensable a  $-100^\circ\text{C}$ .
- ii) Fracción condensable a la temperatura del nitrógeno líquido.
- iii) Fracción no condensable a la temperatura del nitrógeno líquido.

La fracción i) recogida en el volumen (E) se midió en el manómetro diferencial (F).

Un nuevo fraccionamiento de esta i) indicó que estaba formada de una fracción volátil a  $-30^\circ\text{C}$  que consistía de biacetilo y trietilboro remanente según el espectro i.r. de la misma,<sup>64</sup> y de una fracción de baja presión de vapor (condensable a  $-30^\circ\text{C}$ ) cuyos productos no fueron identificados.

La fracción ii) recogida en la trampa (H) fue posteriormente analizada por cromatografía gaseosa sobre la columna 1 utilizando el Detector 1. El análisis reveló la presencia de etano, etileno y butano como productos de reacción.

Para la identificación y calibración de estos productos se siguió el procedimiento standard utilizando los hidrocarburos puros como referencia.

La fracción iii) se bombeó por medio de la B.T. a la B.G. midiéndose la presión en los volúmenes A, B, o C previamente determinados.

Esta fracción iii), despreciable en las fotólisis de la mezcla, consistía de pequeñas cantidades de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  cuando el biacetilo se fotolizó en ausencia de trietilboro.

Paralelamente se observó que la mezcla reaccionante producía pequeñas cantidades de etano en ausencia de luz; no obstante, no se ha observado la producción de etileno y butano bajo estas condiciones.

El etano producido en forma errática, a oscuras, fue medido y descontado del etano total formado en la fotólisis, no obstante, la velocidad de producción de este hidrocarburo no ha sido tomada como referencia para la interpretación de los resultados.

Los rendimientos cuánticos de los productos, fueron determinados utilizando la fotólisis del biacetilo a  $27^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$  como actinómetro. Para estas condiciones, Sheats y Noyes<sup>65</sup> registraron valores de  $\text{CO}$  que permitieron la evaluación de la intensidad de absorción de luz a partir de la medida de la velocidad de producción de  $\text{CO}$ .

El valor determinado para la intensidad de la luz absorbida, con la cual se trabajó, fue de  $2 \cdot 10^{14}$  quanta  $\text{cm}^{-3}$   $\text{seg.}^{-3}$

Sistema hexafluoracetona-trietilboro (HFA-TEB)

El efecto del agregado de trietilboro sobre la velocidad de descomposición de la hexafluoracetona, se determinó de la siguiente manera:

a) Se fotolizó la hexafluoracetona sola, admitida a la celda de reacción, previa medida de la presión de carga (20 Torr) en el volumen (E). Después de la fotólisis con luz de  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ , a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , se procedió al fraccionamiento de la mezcla separándose tres fracciones:

i) Fracción condensable a  $-120^\circ\text{C}$ .

ii) Fracción condensable a la temperatura del nitrógeno líquido.

iii) Fracción no condensable, a la temperatura del nitrógeno líquido.

La fracción i) no fue analizada.

La fracción ii) se analizó por cromatografía gaseosa sobre la columna 2, utilizando el Detector 2. Se observó que consistía de  $\text{C}_2\text{F}_6$  en la fotólisis de la hexafluoracetona sola.

La fracción iii) formada por monóxido de carbono, se bombeó a la bureta de gases en la cual fue medida.

La relación entre las velocidades de producción de  $\text{C}_2\text{F}_6$  y CO se determinó en un valor de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CO} = 1$  bajo las condiciones de trabajo,

b) Se fotolizó la mezcla de (20 Torr) de hexafluoracetona y distintas cantidades de trietilboro medidas en el volumen (E); después de la fotólisis se procedió al mismo fraccionamiento que en la parte a), observándose la siguiente composición de las fracciones:

La fracción i) no fue analizada.

La fracción ii) se analizó por cromatografía gaseosa sobre la columna 2, utilizando el Detector 2. En presencia de trietilboro esta fracción consistía de  $\text{CF}_3\text{H}$  y trazas de  $\text{C}_2\text{F}_6$ .

La fracción iii) formada por CO se midió según el procedimiento antes señalado.

La fotólisis realizada en presencia de propano, se realizaron según el mismo procedimiento que se describió anteriormente.

En este caso se separaron dos fracciones:

- i) Fracción condensable a la temperatura del nitrógeno líquido.
- ii) Fracción no condensable a la temperatura del nitrógeno líquido.

La fracción i) se analizó por cromatografía gaseosa sobre la columna 2, detector 2, revelándose la presencia de  $CF_3H$  y  $C_2F_6$  como productos.

Paralelamente, se determinó sobre esta columna la cantidad de propano consumido en la reacción.

La fracción ii) se midió según el procedimiento habitual, midiéndose el CO producido en la fotólisis de la hexafluoracetona sola.

Esta fracción resultó despreciable en presencia de propano.

## II.2-C) Fuente de luz y Filtros

Se utilizó para la fotólisis una lámpara de mercurio de presión media, tipo Hanovia de 500 Watts.

El vidrio Pyrex del cual estaba construida la celda, se utilizó para seleccionar las  $\lambda$  3130 A°. Un filtro Kodax 547/2 se utilizó para la  $\lambda = 4350$  A°.



Reactivos Utilizados

- $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  : Penninsular Chemresearch, inc.  
Se utilizó previa purificación por destilación trampa a trampa empleando para las experiencias la fracción media de tal destilación.
- $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  : Ethyl Corporation, contenía como impureza un pequeño porcentaje de etano que se eliminó desgasándolo desde una trampa a  $-100^\circ\text{C}$  antes de ser usado para cada experiencia.
- $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$  : Eastman Organic Chemical, se utilizó previo desgasado desde una trampa a  $-70^\circ\text{C}$  antes de cada experiencia con el objeto de eliminar impurezas volátiles.
- $\text{C}_3\text{H}_8$  : Matheson Scientific Co., cromatográficamente puro se utilizó sin tratamiento previo.

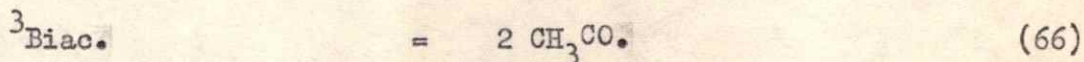
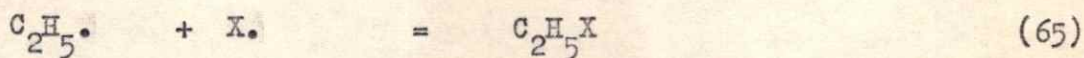
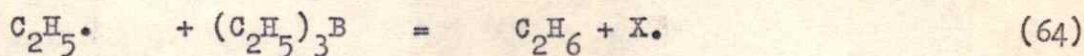
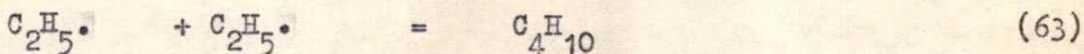
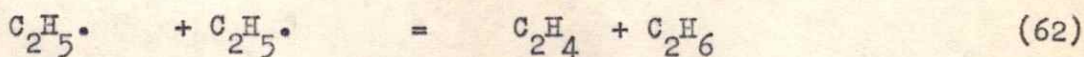
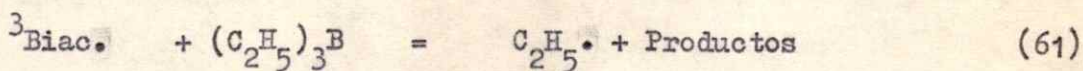
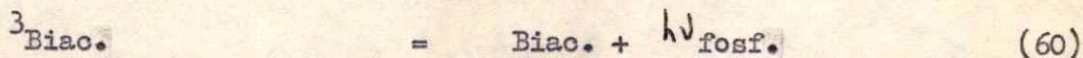
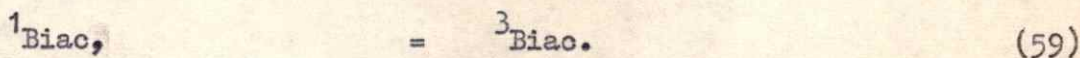
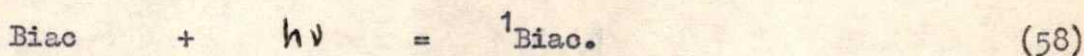
CAPITULO II.3

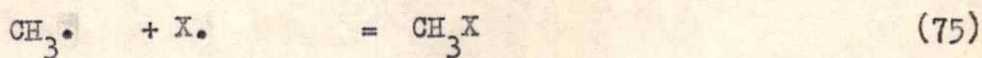
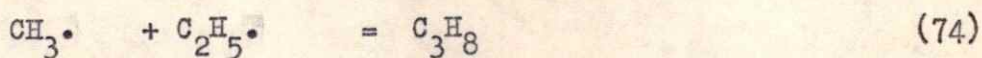
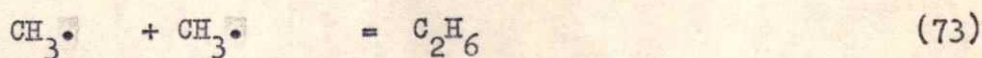
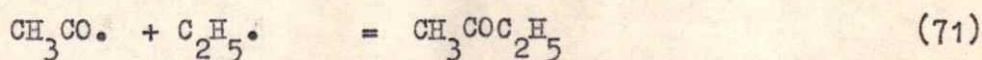
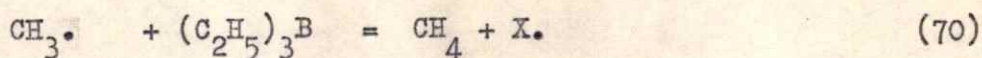
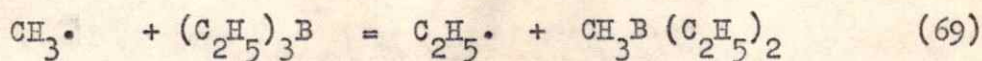
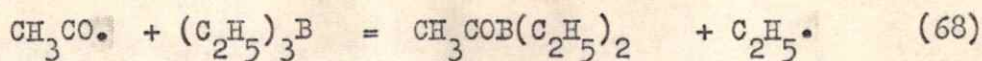
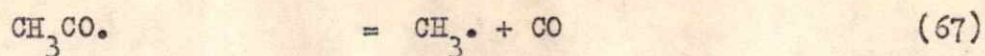
RESULTADOS Y DISCUSION

II.3-A. Sistema biacetilo-trietilboro

La irradiación del biacetilo con luz de longitudes de onda mayores que 3000 Å involucra la excitación al primer estado singlete y su comportamiento fotoquímico ha sido estudiado fundamentalmente por Ishikawa y Noyes.<sup>66-68</sup>

La fotólisis con luz de 4537 Å en presencia de trietilboro puede ser interpretada en función del siguiente esquema de reacciones:





donde  $\text{X}\cdot$  = radical proveniente de la abstracción de hidrógeno del enlace (C - H) en posición  $\sphericalangle$  con respecto al átomo de boro, esto es,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-(\text{CH})\text{CH}_3\cdot$

No obstante, los resultados obtenidos bajo condiciones experimentales que minimizen el rendimiento cuántico de formación de radicales  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ , pueden ser descritos en términos de un esquema reducido que involucra las reacciones (58) - (65) solamente.

Los resultados obtenidos en una de las experiencias realizadas se describen a continuación:

Condiciones experimentales:

Presión de Biac. = 15 Torr

Presión de TEB = 15 Torr

$\lambda$  irradiación = 4350 Å°

Temperatura = 25°C

$I_{\text{absorción de luz}} = 10^{14}$  quanta  $\text{cm}^{-3}$   
 $\text{seg}^{-1}$ .

Rendimientos cuánticos obtenidos:

$$\phi_{\text{CO}} < 5 \cdot 10^{-3} \quad (77)$$

$$\phi_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0.26 \quad (78)$$

$$\phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.03 \quad (79)$$

$$\phi_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.06 \quad (80)$$

$$\phi_{\text{CH}_3\text{CO}\cdot} = 0.02 \quad (81)$$

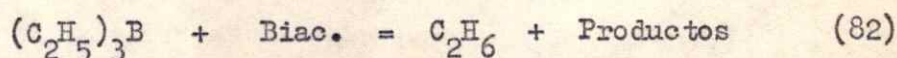
( el rendimiento cuántico de formación de  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$  fue estimado a partir de los datos registrados en la ref. 65 para las condiciones experimentales señaladas.)

De estos resultados se observa una relación:

$$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_4\text{H}_{10} \approx 0.12$$

característica de las reacciones de combinación y disproporcionación de radicales etilo a bajas temperaturas.

Por otro lado, la relación :  $C_2H_6/C_4H_{10} > 0.12$  , indica un exceso de etano con respecto al proveniente de la reacción de disproporcionación de etilos, que podría atribuirse a la ocurrencia de la reacción (64), (ref. 69). No obstante, se observó que la mezcla reaccionante producía etano en forma errática, en una reacción térmica paralela a la reacción fotoquímica (82) :



El etano proveniente de la reacción (82) resultó ser irreproducible bajo las mismas condiciones experimentales, razón por la cual se excluyó la posibilidad de evaluar la velocidad de la reacción (64).

La distribución de productos representada en las ecuaciones (77)-(81) se mantuvo prácticamente invariante frente al cambio de la presión de TEB en la mezcla reaccionante, por lo cual fue posible evaluar el  $(C_2H_5)$  a partir de la ecuación (83) :

$$\phi(C_2H_5\cdot) = \phi(C_2H_6) + \phi(C_2H_4) + 2 \phi(C_4H_{10}) \quad (83)$$

donde,  $\phi(C_2H_6)$  fue corregido tomando en cuenta el  $C_2H_6$  formado en la reacción (82).

El efecto del agregado de TEB sobre el  $\phi(C_2H_5\cdot)$ , calculado según la ecuación (83), a partir de los resultados obtenidos para la velocidad de formación de hidrocarburos se puede ver en la Figura XX.

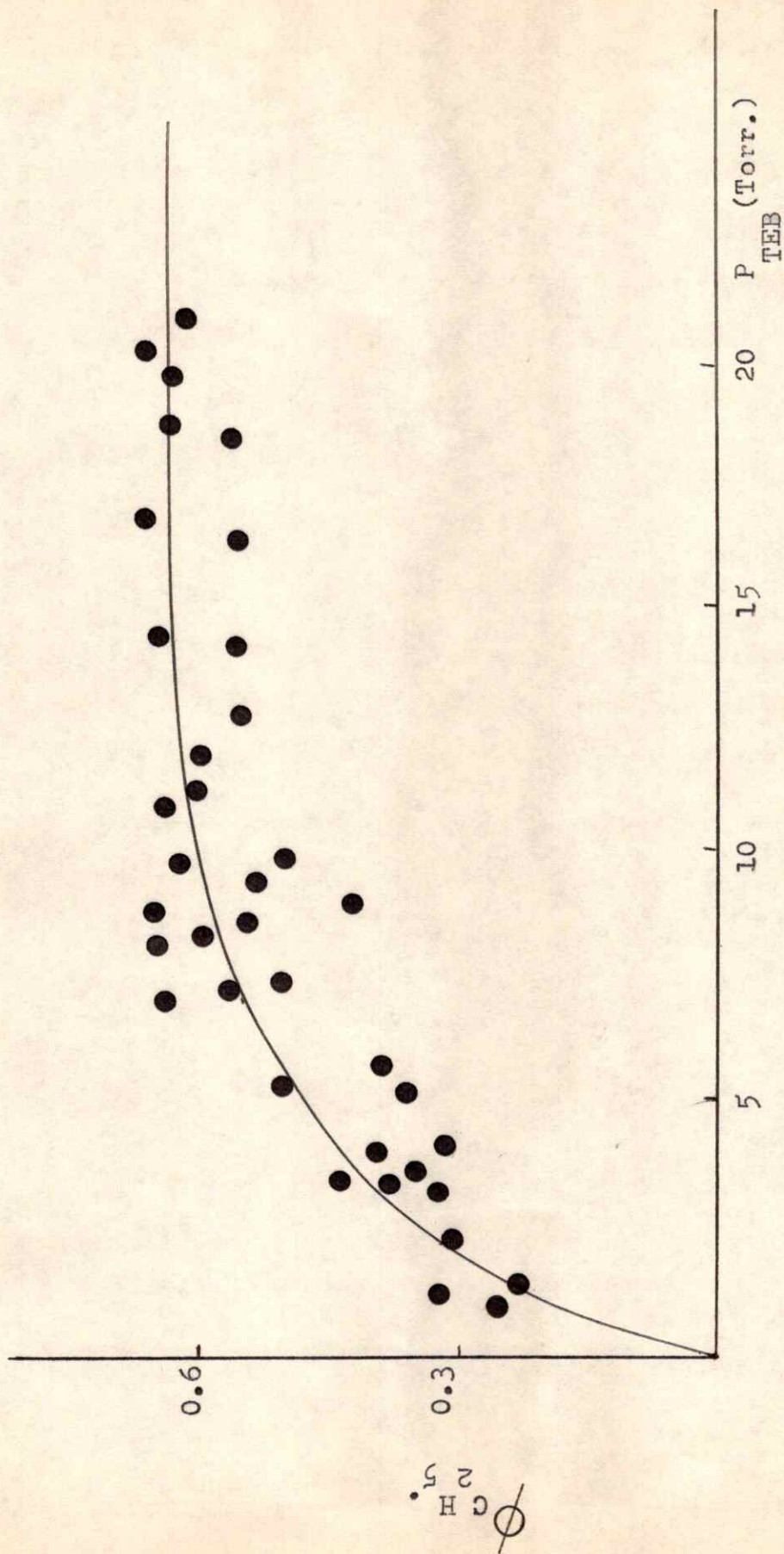


Figura XX. Rendimiento cuántico de radicales etilo en función de la presión de TEB  
(4350 Å ; 25 °C).

El rendimiento cuántico de formación de radicales  $\text{CH}_3\text{CO}$ . se estimó en un valor menor que 0.02 para las condiciones de trabajo que se detallan en la figura.

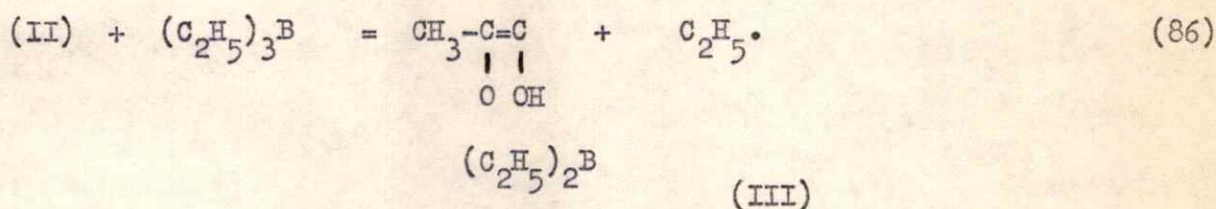
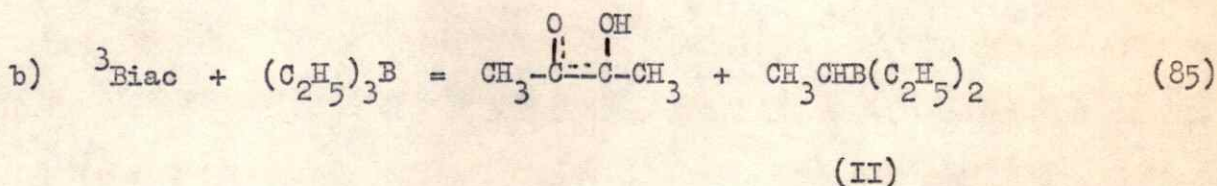
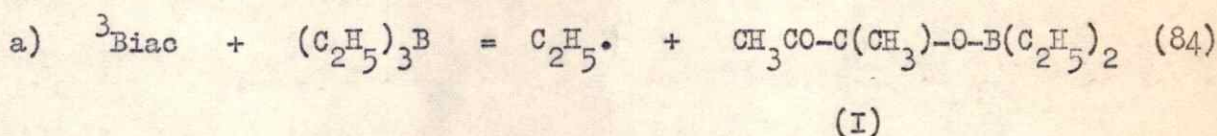
Los resultados presentados indican, por lo tanto, que  $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) \gg \phi(\text{CH}_3\text{CO})$  para cualquier presión de TEB. Este hecho descarta la posibilidad de que la reacción (68) sea la responsable de la producción de  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  en el sistema, según se ha interpretado previamente, y permite interpretar los resultados obtenidos en función de las reacciones (58) - (65), dado que, la contribución de las reacciones (66) - (76) pueda considerarse despreciable bajo estas condiciones.

Por otro lado, se observa que el  $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$  aumenta frente al aumento de la presión de TEB, alcanzándose un valor límite para presiones de TEB mayores que 10 Torr aproximadamente. Esta dependencia, indica la participación de una especie excitada del Biac. en la reacción que produce los  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ , observándose que se necesita una presión de TEB de aprox. 1 Torr para disminuir a la mitad el valor límite del  $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$ , esto es, para reaccionar con la mitad de las especies excitadas que participan en la reacción.

Relacionando estos resultados con los obtenidos por Grotewold y Lissi<sup>59</sup> para el efecto del TEB sobre la emisión fosforescente del Biac. (aprox. 0.7 Torr de TEB se necesitan para disminuir a la mitad el rendimiento cuántico de la fosforescencia), se concluye que los  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  son producidos en la misma reacción que desactiva el estado que fosforece, esto es, el primer estado excitado triplete de la dicetona.

La discusión precedente, caracteriza, por lo tanto, a la reacción (61) como responsable del "quenching" reactivo del estado triplete del Biac. por parte del TEB.

El carácter de radical libre del estado triplete  $n, \pi^*$  del Biac. permite postular dos caminos, a través de los cuales puede ocurrir la reacción (61) representados a) por la reacción (84) y b) por la reacción (85) seguida de la reacción (86) :



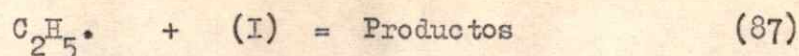
La reacción (84) involucra una sustitución homolítica sobre el átomo de boro y puede postularse en virtud de la reactividad que presenta el TEB frente a radicales oxigenados<sup>53</sup>, y al carácter de radical libre del <sup>3</sup>Biac.<sup>70</sup> La reacción (85) ha sido considerada en virtud de la reactividad del triplete del Biac frente a la abstracción de hidrógeno<sup>71</sup> y al bajo valor de la energía del enlace (C-H) en posición  $\alpha$  con respecto al átomo de Boro en la TEB.<sup>72</sup>



El producto (III), o los productos provenientes de reacciones secundarias de (I) o (II) explicarían la presencia de la fracción no volátil separada, cuya composición no fue determinada (ver Parte Experimental). Con el objeto de decidir entre los mecanismos a) y b) es necesario un análisis completo de los productos de reacción, no obstante, los siguientes argumentos favorecen la ocurrencia de la reacción (84):

Esta reacción involucra un consumo 1:1 de ambos reactantes, mientras que el mecanismo b) implica un consumo de dos moléculas de TEB por cada molécula de Biac que reacciona.

Con el objeto de dilucidar la estequiometría de la reacción de quenching se fotolizó una mezcla de 6 Torr de Biac y 12 Torr de TEB hasta consumo total del Biac (verificado por el espectro i.r. de la mezcla reaccionante), observándose que para un 100% de consumo de Biac permanecían 5 Torr de TEB sin reaccionar. Esta experiencia indica un pequeño exceso de TEB consumido con respecto al que corresponde a la ocurrencia de la reacción (84) que puede provenir de reacciones secundarias, tales como la reacción (64) por ejemplo. Paralelamente se ha determinado que por cada dos moléculas de reactivos consumidas (una de Biac y una de TEB) se producen 0,72 radicales etilo, para las concentraciones de TEB más bajas empleadas, valor que disminuyó ligeramente al aumentar la concentración de TEB, como puede esperarse debido a la mayor contribución de la reacción (64) bajo estas condiciones. Para las concentraciones de TEB más bajas, condiciones en que puede despreciarse la reacción (64) la ocurrencia de la reacción (84) predice la formación de 1 radical etilo por cada dos moléculas de reactivos consumidas. La diferencia entre este valor y el encontrado experimentalmente puede ser relacionado con la participación de la reacción (87):



De la discusión precedente se concluye que el mecanismo que opera para la reacción de quenching es el representado en la ecuación (84).

Los resultados obtenidos previamente para este sistema fueron interpretados por los autores en función de la reacción (68) como responsable de la formación de  $C_2H_5 \cdot$  y a partir del efecto de la temperatura sobre la velocidad de producción de  $C_2H_5 \cdot$  y CO calcularon  $k_{68}/k_{67}$ .

Los resultados registrados en la ref. 55 pueden ser entonces reinterpretados de acuerdo con el mecanismo propuesto en el presente trabajo, que implica que la reacción (61) en cambio de la reacción (68) es la fuente principal para la producción de los  $C_2H_5 \cdot$ .

Esta reinterpretación permite calcular  $k_{84}/k_{66}$  considerando el esquema completo de reacciones (58)-(76) si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1) Es despreciable la producción de  $C_2H_5 \cdot$  a partir de la reacción (68)
- 2) El CO producido es una medida de la velocidad de la reacción (66)
- 3) Es posible evaluar el número de  $C_2H_5 \cdot$  que provienen de la reacción (69)
- 4) Es posible evaluar el número de radicales  $C_2H_5 \cdot$  que desaparecen por aquellas reacciones que no dan como producto los hidrocarburos medidos (esto es, las reacciones (71) y (65) )

Las condiciones 1) y 2) se satisfacen a temperaturas  $> 100^\circ C$ , dado que bajo estas condiciones puede considerarse que  $v_{67} \gg v_{68}$  (ref. 72).

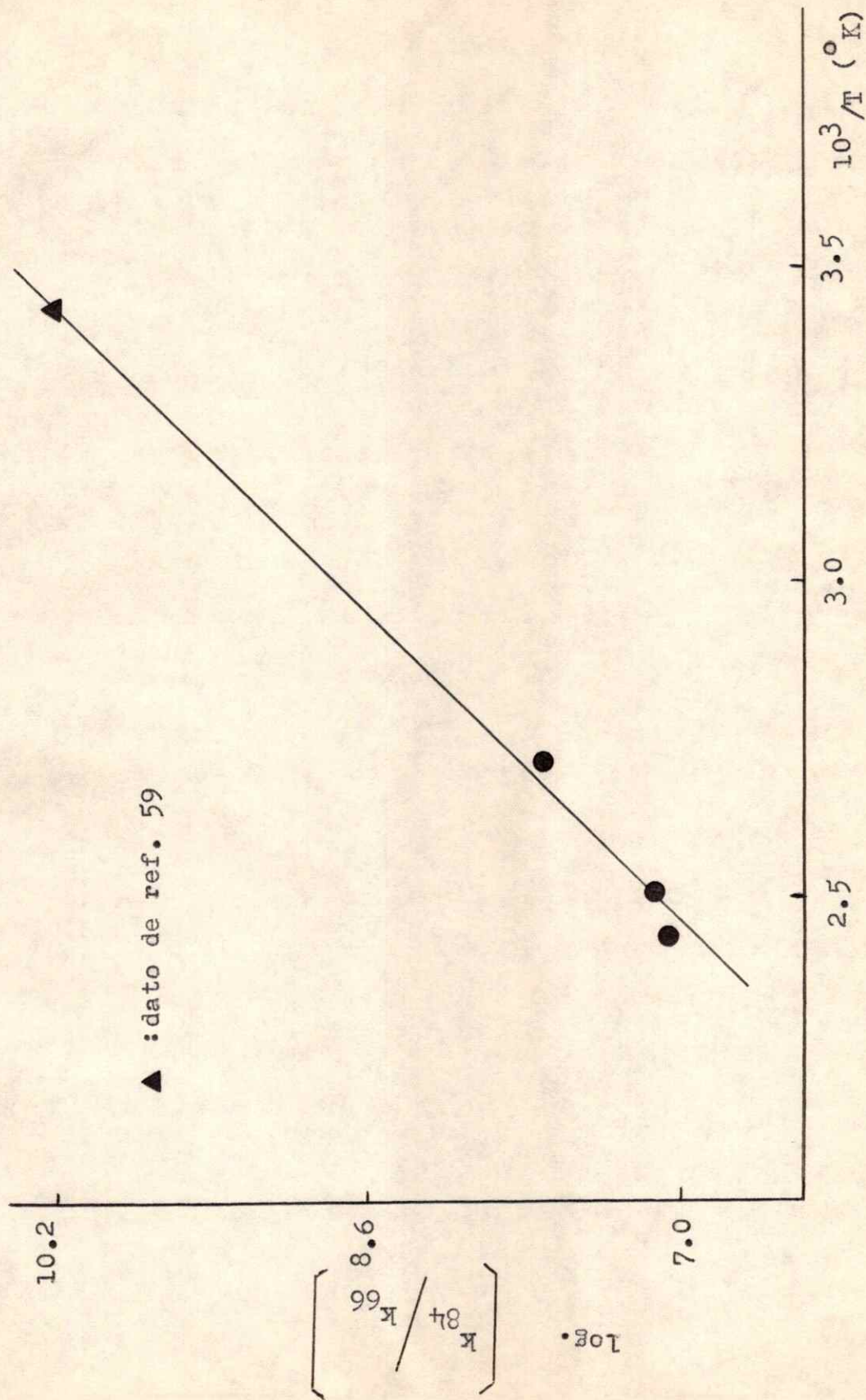


Figura XXI. Gráfico de Arrhenius para el "quenching" del <sup>3</sup>Biac por parte del TEB.

Aplicando un tratamiento de estado estacionario a todos los radicales involucrados en el esquema de reacciones (58)-(76) (ref. 73) fue posible evaluar: a) el número total de  $C_2H_5\cdot$  producidos en el sistema  $\sum (C_2H_5\cdot)$  y b) la cantidad de  $C_2H_5\cdot$  que provienen de la reacción (69):  $(C_2H_5\cdot)_{69}$  [a partir de un balance entre la  $(CH_3\cdot)$  y el CO.]

La diferencia representada en la ecuación (88), es entonces igual a la cantidad de  $(C_2H_5\cdot)$  que provienen de la reacción (61):

$$\sum (C_2H_5\cdot) - (C_2H_5\cdot)_{69} = (C_2H_5\cdot)_{61} \quad (88)$$

La determinación experimental de las velocidades involucradas en la ecuación (89) a temperaturas  $> 100^\circ C$  cumple con las condiciones 1)-4) necesarias para evaluar  $k_{84}/k_{66}$ :

$$\frac{k_{84}}{k_{66}} = \frac{\text{Velocidad de producción } (C_2H_5\cdot)}{\text{Velocidad de producción de CO}} \times \frac{1}{TEB} \quad (89)$$

donde  $(C_2H_5\cdot)$  se calculó a partir de la ecuación (88) y el tratamiento anteriormente descrito, a partir de los datos de velocidad de formación de los hidrocarburos.

Los resultados de este tratamiento se pueden ver en la Figura XXI bajo la forma de un gráfico de Arrhenius.

Por otro lado, el valor de  $k_{84}/k_{66}$  a la temperatura de  $20^\circ C$  puede ser obtenido del valor registrado por Grotewold y Lissi<sup>59</sup> para  $K_{84}$  (medi-

do a partir del "quenching" de la fosforescencia) y la extrapolación a 20°C de los datos de Sheats y Noyes<sup>65</sup> para  $k_{66}$ .

El valor obtenido de esta manera ha sido incluido en la Figura XXI de la cual se deduce la ley representada en la ecuación (90):

$$\log (k_{66}/k_{84}) = 1.1 - \frac{15500}{4.6 T} \quad (\text{mol cc}^{-1}.) \quad (90)$$

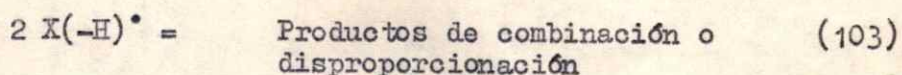
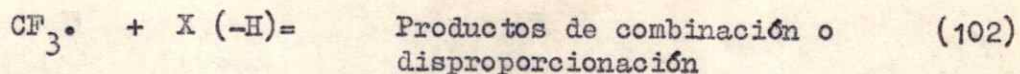
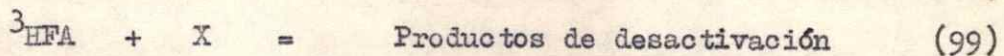
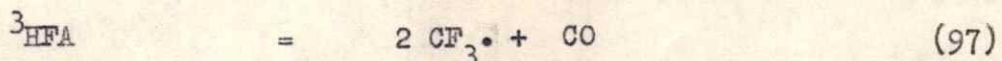
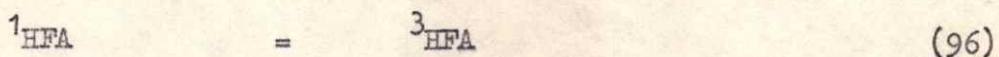
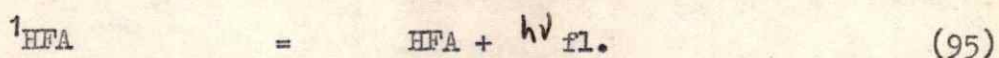
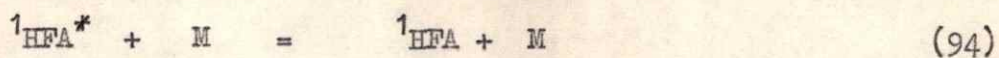
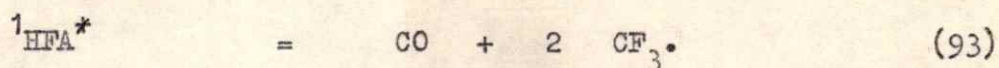
La energía de activación de la reacción (66) es aproximadamente igual a 15 kcal/mol según datos de literatura<sup>74</sup> y un valor similar puede ser obtenido de la energía del estado triplete del Biac y la energía de activación de su descomposición térmica.<sup>75</sup>

Asumiendo, por lo tanto,  $E_{66} = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , se concluye que  $E_{84} \approx 0$ . El valor de  $k_{84}$  obtenido a partir del efecto del TEB sobre la emisión fosforescente resulta entonces aproximadamente igual al factor A de la reacción de "quenching"; esto es:

$$k_{84} \approx A_{84} \approx 1.5 \cdot 10^{10} \quad \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad \text{seg}^{-1} \quad (91)$$

### II.3- Sistema hexafluoracetona trietilboro

Los resultados obtenidos para la fotólisis de la HFA en presencia de un gas agregado "X" que actúa como desactivante del estado triplete de la cetona, pueden ser interpretados en términos de la serie de procesos representados en las reacciones (92)-(103):



donde: HFA representa una molécula de cetona en su estado fundamental;  ${}^1\text{HFA}^*$  representa una molécula vibracionalmente excitada en el primer estado excitado singulete;  ${}^1\text{HFA}$  una molécula en el mismo estado, en un nivel vibracional desde el cual no puede ocurrir la descomposición y  ${}^3\text{HFA}$  una molécula en el primer estado excitado triplete en equilibrio térmico vibracional.

M = HFA o cualquier otro reactivo o producto presente en el sistema.

X = Propano o Trietilboro, y

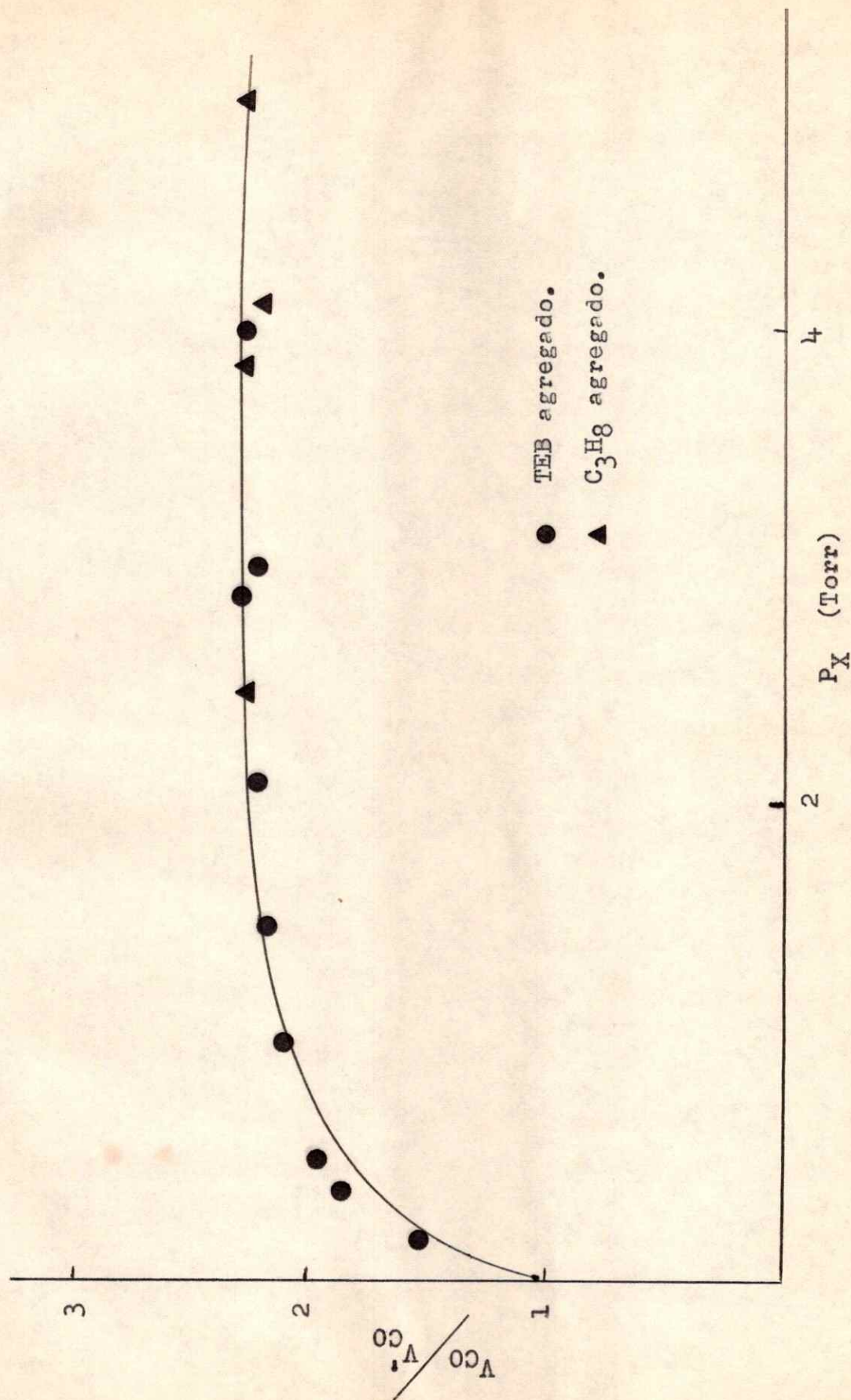
X(-H) = radical proveniente de la abstracción de hidrógeno del gas agregado.

Del esquema precedente, se puede demostrar que, trabajando a concentración constante de HFA y con la condición  $(\text{HFA}) \gg (X)$ , el cociente entre la velocidad de formación de CO en la fotólisis de la HFA sola:  $V_{\text{CO}}$  ya la velocidad de formación de CO en presencia de X agregado:  $V'_{\text{CO}}$  debe alcanzar un valor límite cuando la concentración de "X" sea tal que  $V_{99} V_{97}$ , esto es, para "quenching" total de tripletes.

Los resultados obtenidos para  $V_{\text{CO}}/V'_{\text{CO}}$  se muestran en la Figura XXII. Se puede observar que el mismo valor límite para la estabilización de  $V_{\text{CO}}/V'_{\text{CO}}$  se alcanza en ambos sistemas: HFA-Propano y HFA-TEB; este hecho indica que tanto el propano como el TEB son desactivantes del mismo estado excitado de la HFA, atribuido al triplete en virtud del efecto observado para la acción de los hidrocarburos sobre el tiempo de vida media de la emisión fosforescente de la HFA.<sup>62</sup>

Los resultados obtenidos en el sistema HFA-Propano para la velocidad de formación de  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $V_{\text{CF}_3\text{H}}$ , y la velocidad de consumo de propano:  $-V_{\text{Prop}}$  se muestran en la Figura XXIII.

Si la reacción (99) no compitiere en este sistema con la reacción (100) debería observarse que:  $-V_{\text{C}_3\text{H}_8} / V_{\text{CF}_3\text{H}} \approx 1$ . Los resultados de la Figura XXIII muestran que  $-V_{\text{C}_3\text{H}_8} / V_{\text{CF}_3\text{H}} \approx 3.6$ , indicando que el "quenching" del estado triplete de la HFA ocurre a través de una reacción química.



**Figura XXII.** Efecto del agregado de TEB y propano sobre la fotodescomposición de la hexafluoracetona ( 20 Torr HFA, 25 °C, 3130 Å ).



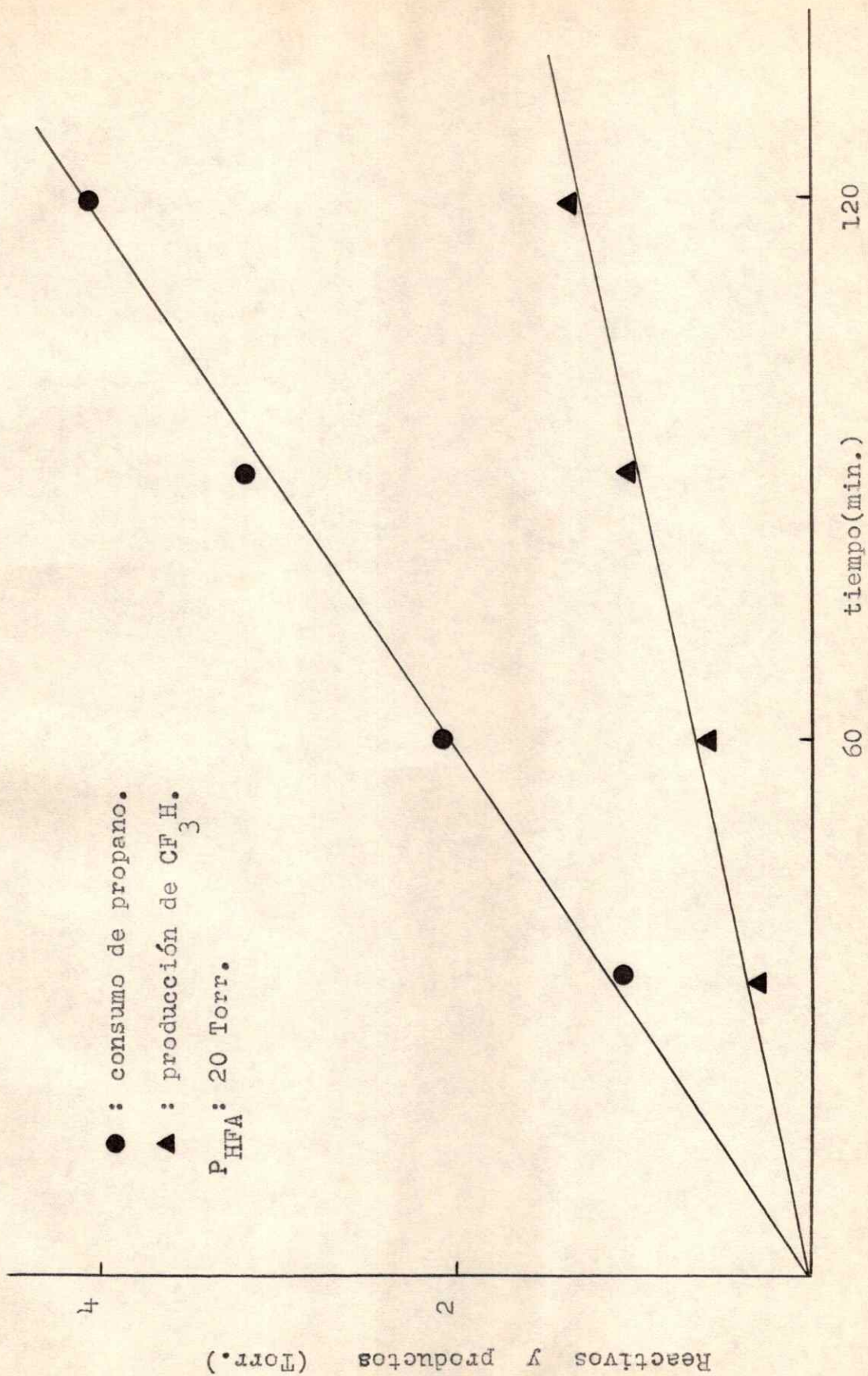


Figura XXIII. Velocidad de producción de  $\text{CF}_3\text{H}$  y consumo de propano (  $3130 \text{ A}^\circ$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  )

La naturaleza de esta reacción no puede ser determinada sin un análisis completo de los productos, no obstante, una abstracción de hidrógeno parece ser la única posibilidad.

Si la reacción (99) involucra una abstracción de hidrógeno, deberían producirse en el sistema radicales isopropilo que podrían ser caracterizados a través de las reacciones (104) y (105) por la presencia de propileno y 2,3 dimetilbutano entre los productos:



Propileno no fue detectado entre los productos, no obstante, se espera que su eficiencia como desactivante de los tripletes de la HFA sea >> que la del propano,<sup>62</sup> lo que explicaría que no se acumule en el sistema en cantidad medible; 2,3-dimetilbutano fue detectado cualitativamente; medidas cuantitativas sobre estos hidrocarburos, que justificarían la ocurrencia de la reacción (99) a través de una abstracción de hidrógeno resultan imposibles en virtud de los siguientes hechos:

- a) Existen en el sistema dos fuentes de radicales  $\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$  que darían propileno y 2,3-dimetilbutano [reacciones (99) y (100)].
- b) El hecho de que una reacción equivalente a la reacción (100) ocurra con mayor velocidad sobre el 2,3-dimetilbutano formado impide que la medida del  $\text{CF}_3\text{H}$  pueda ser tomada como referencia para evaluar la contribución de la reacción (99) a la formación de  $\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$ .

c) El 2,3-dimetilbutano actuaría como desactivante de los tripletes de la HFA con  $>$  eficiencia que el propano<sup>62</sup> y por lo tanto sería consumido en una reacción equivalente a la reacción (99).

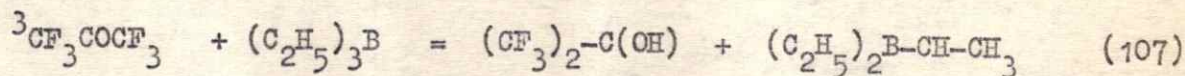
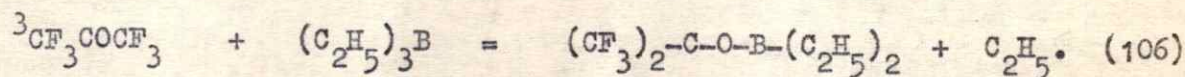
Para el sistema HFA-TEB, el efecto observado en la Figura XXI puede ser interpretado a través de las siguientes posibilidades:

- i) Transferencia de energía del triplete de la HFA al TEB.
- ii) Desactivación colisional del triplete.
- iii) Reacción química.

La posibilidad i) puede ser descartada en virtud de consideraciones energéticas. La posibilidad ii) parece ser improbable dado que el  $C_4F_{10}$  y la HFA misma no presentan efecto sobre el tiempo de vida media de la fosforescencia de la HFA.<sup>62</sup>

La posibilidad iii) parece ser la más plausible con el antecedente de la reactividad mostrada por el TEB frente al biacetilo y otras cetonas estudiadas y el "quenching" reactivo del propano discutido anteriormente.

El mecanismo que opera para el "quenching" reactivo de los tripletes de cetonas alifáticas no fluoradas por parte del TEB y el efecto mostrado por hidrocarburos de diferente energía de enlace (C-H) sobre el tiempo de vida media de la emisión fosforescente de la HFA, permiten postular las reacciones (106) y (107) para el "quenching" observado:



Ahora bien, el análisis de los productos de reacción no reveló en este sistema la presencia de hidrocarburos provenientes de reacciones de combinación y disproporcionación de radicales etilo (etano, etileno y butano); para las condiciones experimentales de trabajo (baja conversión sobre el TEB) no se esperaría consumo de butano por reacción con el  $^3\text{HFA}$ , así como tampoco por reacción con los radicales  $\text{CF}_3\cdot$ , dado que:

$$D_e (\text{C-H en el butano}) > D_e (\text{C-H en el TEB}) \quad (\text{ref. 76})$$

Por otro lado,  $\text{CO}$  y  $\text{CF}_3\text{H}$  fueron los productos mayores de la reacción habiéndose detectado sólo trazas, no medibles, de  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Paralelamente, la relación  $\text{CF}_3\text{H} : \text{C}_2\text{F}_6$  fue mucho mayor en el sistema  $\text{HFA-TEB}$  que en el sistema  $\text{HFA-C}_3\text{H}_8$  resultado que estaría justificado en virtud de la baja energía del enlace (C-H) al boro en el TEB:

$$D_e (\text{C-H})_{\text{C}_3\text{H}_8} - D_e (\text{C-H})_{\text{TEB}} = 14 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{ref.72})$$

Cabe señalar que una relación  $\text{CF}_3\text{H} : \text{C}_2\text{F}_6 \gg 1$  fue encontrada por Ayscough and Steacie<sup>77</sup> en la fotólisis de la HFA en presencia de hidrocarburos de baja  $D_e (\text{C-H})$ .

De lo expuesto anteriormente se concluye que:

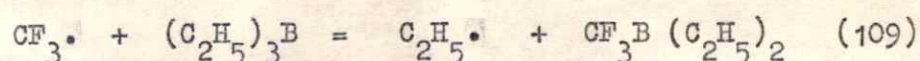
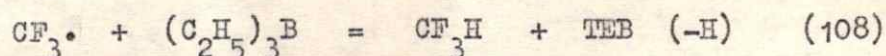
- 1) La reacción (106) no contribuye apreciablemente al "quenching" sino que la reacción (107) debe ser la responsable de la desactivación del  $^3\text{HFA}$ . Esta diferencia entre el comportamiento de la HFA y las cetonas no

fluoradas anteriormente estudiadas en lo que respecta a la naturaleza de la reacción de "quenching" por parte del TEB puede atribuirse a dos factores:

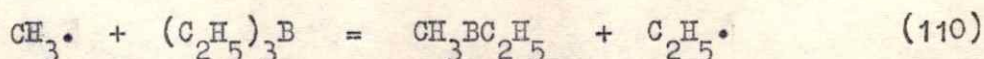
a) la mayor facilidad con que la HFA participa en reacciones de abstracción de hidrógeno y

b) el mayor carácter electrofílico del  ${}^3\text{HFA}$ , lo que hace menos favorable un ataque sobre el orbital vacío en la molécula de TEB, necesario para la eliminación de un  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ .

2) La relación  $\text{CF}_3\text{H} \gg \text{C}_2\text{F}_6$  encontrada y la ausencia de radicales  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  en la mezcla reaccionante permiten concluir que  $K_{108}/K_{109} \gg 1$ :



No obstante, para las reacciones equivalentes de radicales  $\text{CH}_3\cdot$ , reacciones (110) y (111):



se ha encontrado que  $k_{110}/k_{111} \approx 1$  a temperatura ambiente.<sup>78</sup>

El mayor carácter electrofílico del radical  $\text{CF}_3\cdot$  con respecto al  $\text{CH}_3\cdot$  explicaría esta diferencia, dado que la sustitución homolítica sobre el TEB estaría favorecida para sustratos con carácter nucleofílico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- J. Platt, J.Chem.Phys., 18, 1168 (1950).
- 2.- M.O'Sullivan and A.C. Testa, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5482 (1970).
- 3.- W. Siebrand, "The triplet state", Beirut Symposium, pag. 31 (1967)  
ed. Cambridge Univ. Press.
- 4.- a) W.A. Noyes, G.B. Porter and J.E. Jolley, Chem Rev., 56, 49 (1956)  
b) N.J. Turro "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, N.Y. (1967)  
c) J.G. Calvert and J.N. Pitts "Photochemistry", Wiley, N.Y. (1966)  
d) R.B. Cundall and A.S. Davies, Prog React. Kinet. Vol IV, pag.  
(149-211), ed. G. Porter (1967); d) N.E. Lee and K.C. Lee J. Chem.  
Phys., 50, 2094 (1969).
- 5.- R.B. Cundall and A.S. Davies, Proc. Royal Soc. A, 290, 563 (1966).
- 6.- R.K. Boyd, G.B. Porter and K.O. Kutschke, Can. J. of Chem., 46, 175  
(1968)
- 7.- a) H. Okabe and E.W.R. Steacie, Can J. of. Chem., 36, 137 (1958)  
b) R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4348 (1961).
- 8.- Ver referencia 5.
- 9.- G. Calvert and H. Nicol, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1790 (1967).
- 10.- a) J.N.Pitts and F.E. Blacet, J.Amer. Chem. Soc., 90, 2810 (1950)  
b) G.R. Martin and H.C. Sutton, Trans. Farad. Soc., 48, 823 (1952).
- 11.- N.C. Yang and E. Feit, J.Amer.Chem.Soc., 90, 505 (1968)
- 12.- P. Wagner, Accounts of Chem. Research, 4, 168 (1971)
- 13.- J.C.Dalton, K. Darves, N.J. Turro, D.S. Weiss, J.A. Bartlrop and  
J.D. Coyle, J. Amer. Chem. Soc., 93, 7213 (1971)

- 14.- H.E. O'Neal and C.W. Larson, J. Phys. Chem., 73, 1011 (1969)
- 15.- A. Lamola and G. Hammond, J. Chem. Phys., 43, 2129 (1965).
- 16.- J.C. Dalton and N.J. Turro, Annual Rev. of Phys. Chem., Vol 21, (499-560 (1970)).
- 17.- J. Heiklen and W. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3858 (1959)
- 18.- R.E. Rebert and P. Ausloos, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5569 (1965)
- 19.- D. Weir, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2629 (1961)
- 20.- D. Weir, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4039 (1962)
- 21.- R.B. Cundall and A.S. Davies, Trans. Farad. Soc., 82, 2444 (1966)
- 22.- A. Zhara and W. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 69, 943 (1965)
- 23.- N.J. Turro, N.C. Yang and E. Feit, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6974 (1970)
- 24.- J. Heiklen, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3865 (1959)
- 25.- V.R. Ellis and W. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2031 (1938)
- 26.- E. Abuin, M.V. Encina and E. Lissi, J. of Photochem., 1, 387 (1972/73)
- 27.- A.G. Davies, E.P. Roberts and J.C. Scaiano, J. Chem. Soc. B, 2171 (1971)
- 28.- E. Abuin, M.V. Encina and E. Lissi (aceptado para su publicación en el J. of Photochem., 1973)
- 29.- M.O'Sullivan and A.C. Testa, J. Amer. Chem. Soc., 92, 258 (1970)
- 30.- C. Wilkinson, Adv Photochem., 3, 255 (1964)
- 31.- J.T. Dubois and M. Cox, J. Chem. Phys., 38, 2536 (1963)
- 32.- E.A. Kaskan and A.B. Duncan, J. Chem. Phys. 18, 427 (1950)
- 33.- P. Ausloos and R. Murad, J. Phys. Chem., 65, 1519 (1961)
- 34.- N.C. Yang, E. Feit, Mau Him Hui, N.J. Turro, and J.C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6974 (1970)

- 35.- K.C.Lee, J.Amer.Chem.Soc., 93, 1863 (1971)
- 36.- K.C.Lee, J.Amer.Chem.Soc., 93, 1867 (1971)
- 37.- N.S. Baylis and G.W.Hohnson, Spectrochem.Acta 24 A, 551 (1968)
- 38.- Ref. 4a).
- 39.- A.Halpern and W.Ware, J.Amer.Chem.Soc., 85, 4512 (1964)
- 40.- P.Ausloos and E.R.Rebbert, J.Amer.Chem.Soc., 85, 4512 (1964)
- 41.- H.Sidebottom and J.Calvert, J.Amer.Chem.Soc., 94, 13 (1972)
- 42.- E.Abuin, J.Grotewold, M.Umaña and E.Lissi, J.Chem.Soc. A, 516(1971)
- 43.- G.S.Hammond, A.A.Lamola and W.G.Herkstroeter, J.Amer.Chem. Soc., 86, 4537 (1964).
- 44.- P.B. Ayscough and E.R.W. Steacie, Proc.Royal Soc.A 234, 476 (1956)
- 45.- J.Kerr and J.Calvert, J.Phys.Chem, 69, 1022 (1965)
- 46.- Ref. 40.
- 47.- O.K. Kutschke, B.Strachan and R.<sup>K</sup>.Boyd, Can. J.Chem. 42, 1345 (1964)
- 48.- S.W. Benson "Thermochemical Kinetics", Wiley, N.Y. (1968)
- 49.- P.J.Wagner, J.Amer.Chem.Soc., 89, 2503 (1967)
- 50.- N.J. Turro, R.Hautala, J.Amer.Chem.Soc., 93, 5595 (1971)
- 51.- N.J.Turro and R.Engel, J.Amer.Chem.Soc., 91, 7112 (1969)
- 52.- CH.Walling and N.J.Gibian, J.Amer.Chem.Soc., 87, 3361 (1965)
- 53.- A.G.Davies, B.P.Roberts, D.Griller, J.Chem.Soc.B 1823 (1971)
- 54.- A.G.Davies, K.U.Ingold, B.P.Roberts and R.Tudor, J.Chem.Soc. B 698 (1971).
- 55.- J.Grotewold and E.Lissi, J.Chem.Soc. B, 264 (1968)



- 56.- A.G. Davies and B.P.Roberts, J.Organometallic Chem., 19, 17 (1969)
- 57.- M.V. Encina and E.A.Lissi, J.Organometallic Chem., 29, 21 (1971)
- 58.- M.V.Encina and E.A.Lissi (aceptado para su publicación en la Revista Latinoamericana de Química)
- 59.- J.Grotewold and E.Lissi, Chem.Comm., 1367 (1968)
- 60.- Referencia 27.
- 61.- I.M.Whitmore and M.Szwarc, J.Phys.Chem., 67, 2492 (1963)
- 62.- A.Gandini and K.O. Kutschke, Can.J.Chem., 44, 1720 (1966)
- 63.- S.N.Khanna and O.K.Kutschke, Can.J.Chem., 44, 1465 (1966)
- 64.- N.Sutton and H.Schneider, Microchem.J., 9, 209 (1965)
- 65.- G.F.Sheats and W.A.Noyes, J.Amer.Chem.Soc., 77, 1421, 4532 (1955)
- 66.- H.Ishikawa, Doctoral Dissertation, Univ. of Rochester y ref. 4c)
- 67.- W.A.Noyes, J.Amer.Chem.Soc. 62, 1038 (1940)
- 68.- W.A.Noyes and H.Okabe, J.Amer.Chem.Soc., 79, 801 (1957)
- 69.- J.Grotewold, E.Lissi and J.Scaiano, J.Chem.Soc., A, 1187 (1971)
- 70.- E.G.Baun and R.O.C.Norman, J.Chem.Soc. B, 227 (1968) y ref. 52
- 71.- H.L.Backstrom and K.Sandros, Acta Chem.Scand., 12, 823 (1958)
- 72.- J.Grotewold, E.Lissi and J.C.Scaiano, J.Organometallic Chem., 19, 431 (1969)
- 73.- Referencia 55
- 74.- a) W.Noyes, W.A.Mulac and M.C.Matheson, J.Chem.Phys., 36, 88 (1962)  
b) Referencia 65

- 75.- J.K.Hole and M.F.R.Mulcahy, *J.Phys Chem.*, 73, 177 (1969)
- 76.- Referencia 72
- 77.- P.B.Ayscough and E.E.R. Steacie, *Proc. Royal Soc. A*, 234 (1956)
- 78.- J.Grotewold, E.Lissi and J.Scaiano, *J.Chem.Soc. B* 475 (1969)
- 79.- W.Benson, *Chem. Rev.*, 69, 279 (1969)
- 80.- S.G.Witheway and C.R.Mason, *J.Amer.Chem.Soc.*, 77, 1508 (1955)