

UCH-FC
LIC-Q
V 335

TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN EL ION

COBALTOTETRAAMINSALICILATO

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Licenciado en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias

por

Luis Eduardo Vásquez Miño

Octubre, 1985

Profesor Guía: Doctora Irma Crivelli Picco.

A mis padres y hermano ...

A Julia .

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a la Doctora Irma Crivelli Picco por el valioso aporte prestado en la realización de esta tesis.

Del mismo modo agradezco al Doctor Carlos Andrade como a todo el grupo del Laboratorio de Físicoquímica inorgánica por la ayuda y apoyo brindado durante este tiempo.

R E S U M E N

El presente estudio es una contribución al conocimiento del comportamiento fotoquímico y fotofísico de sistemas Cobaltotetraamin carboxilatos. Dentro de ese contexto estudios anteriores realizados en el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]^+$ indicaron un apagamiento de la fluorescencia del ácido salicílico cuando éste forma parte de la esfera de coordinación del cobalto, indicando que la presencia del centro metálico provee de nuevos pasos de desactivación no radiativa.

En el presente trabajo, un estudio de los espectros de absorción permite establecer que los dos cromóforos $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ y $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^{2-}$ permanecen básicamente no perturbados como consecuencia de la coordinación, lo que conjuntamente con la presencia de un proceso redox en el Cobalto(III), cuando el sistema es irradiado en las bandas intraligantes, indica que los nuevos procesos de desactivación no radiativos involucran a un proceso de transferencia intramolecular de energía.

INDICE DE TABLAS

Página

TABLA 1 : Dependencia de $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción y emisión del ácido salicílico con el pH.....	40
TABLA 2 : Resumen de productos investigados.....	59
TABLA 3 : Actinometría a través del filtro UG-11 Resultados.....	62
TABLA 4 : Actinometría a través del filtro FI-254 Resultados.....	63
TABLA 5 : Intensidad de luz a través de los filtros usados.....	64
TABLA 6 : Rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f) del ácido salicílico en función del pH y la longitud de onda de excitación (λ_{exc}).....	66

I N D I C E D E T A B L A S

Página

TABLA 7 :	Bandas de absorción y coeficientes de extinción.....	68
TABLA 8:	ϵ de ácido salicílico y del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal}]^+$, en las líneas de emisión de la lámpara.....	87
TABLA 9 :	Intensidades relativas líneas emisión lámpara.....	89

INDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 : Curvas de energía potencial.....	7
FIGURA 2 : Diagrama de Jablonski.....	11
FIGURA 3 : Diagrama de orbitales moleculares.....	21
FIGURA 4 : Espectros de absorción del complejo y ácido salicílico	36
FIGURA 5 : Curva de calibración ácido salicílico a pH = 1.....	39
FIGURA 6 : Esquema del irradiador.....	42
FIGURA 7 : Espectro de emisión de la lámpara de irradiación.....	43
FIGURA 8 : Curva de calibración Co(II).....	48

I N D I C E D E F I G U R A S

Página

FIGURA 9 :	Espectros de transmisión de filtros de vidrio usados.....	60
FIGURA 10:	Espectros de transmisión de (1) complejo (2) ácido salicílico (3) filtro de interferencia FI-254 (4) filtro UG-11. Además se incluyen las líneas de emisión de la lámpara.....	61

INDICE DE MATERIAS

	Página
1.- INTRODUCCION.....	1
1.1.- ANTECEDENTES TEORICOS.....	3
1.1.1.- Absorción de luz, leyes fotoquímicas. Concepto de rendimiento cuántico.....	3
1.1.2.- Procesos de desactivación.....	6
1.1.2.1. Procesos fotofísicos de desactivación.....	6
1.1.2.2. Procesos fotoquímicos de desactivación.....	16
1.1.3.- Espectros electrónicos en compuestos de coordinación y su relación con los procesos fotoquímicos.....	19
1.1.4.- Transferencia intramolecular de energía....	23
1.2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	25
1.2.1.- Fotoquímica de cobalto(III).....	25

INDICE DE MATERIAS

	Página
1.2.2.- Ligante libre y ésteres derivados.....	30
2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	32
2.1.- APARATOS.....	33
2.2.- REACTIVOS Y SINTESIS.....	33
2.2.1.1. Caracterización del [Co(NH ₃) ₄ Sal]Hsal.....	35
2.2.1.2. Análisis de cobalto.....	35
2.2.1.3. Determinación del ácido salicí lico presente en el complejo.....	35
2.2.2.- Síntesis del Ferrioxalato de potasio.....	40
2.3.- IRRADIACION DEL COMPLEJO.....	41
2.3.1.- Esquema del irradiador.....	41
2.3.2.- Condiciones de irradiación.....	41
2.3.2.1. Irradiación del complejo.....	41

I N D I C E D E M A T E R I A S

	Página
2.3.2.2. Irradiación del ácido salicílico.....	44
2.3.3.- Actinometría.....	44
2.3.4.- Identificación de los productos de reacción.....	46
2.3.5.- Métodos de cuantificación de los productos de reacción.....	47
2.3.5.1. Rendimiento cuántico de Cobalto(II).....	47
2.3.5.2. Rendimiento cuántico de ácido salicílico.....	49
2.4.- EXPERIENCIAS DE APAGAMIENTO DE LUMINISCENCIA POR COBALTO(II).....	49
2.5.- RENDIMIENTOS CUANTICOS DE EMISION DEL ACIDO SALICILICO EN FUNCION DEL pH DE LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACION.....	50

INDICE DE MATERIAS

Página

3.- METODO DE CALCULO DE LOS RENDIMIENTOS CUANTICOS....	51
3.1.- RENDIMIENTO CUANTICO DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.....	52
3.2.- CALCULO DE RENDIMIENTO CUANTICO DE EMISION...	56
4.- RESULTADOS.....	57
4.1.- ESPECTROS DE ABSORCION Y EMISION.....	58
4.2.- PRODUCTOS DE REACCION DE LA IRRADIACION DE COMPLEJO Y DE ACIDO SALICILICO.....	58
4.3.- APAGAMIENTO DE LUMINISCENCIA POR Co^{2+}	62
4.4.- ACTINOMETRIA.....	62
4.4.1.- Actinometría filtro UG-11.....	62
4.4.2.- Actinometría filtro 254.....	63
4.5.- RENDIMIENTOS CUANTICOS DE Co^{2+} Y ACIDO SA LICILICO.....	65

INDICE DE MATERIAS

	Página
4.5.1.- Rendimiento cuántico Co^{2+}	65
4.5.2.- Rendimiento cuántico ácido salicílico.....	65
4.6.- RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FLUORESCENCIA.....	65
5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	67
6.- CONSIDERACIONES FINALES.	79
BIBLIOGRAFIA.....	81
APENDICE I.....	87
APENDICE II.....	88

A B R E V I A T U R A S

- H_2Sal = Acido salicílico.
- $HSal^-$ = Anión bisalicilato.
- $Sal^{=}$ = Anión salicilato.

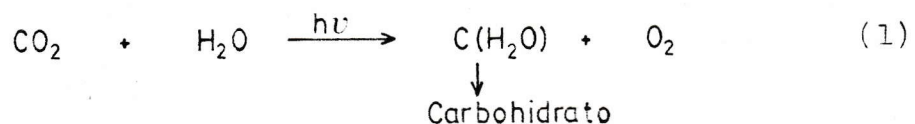
- 1 -

1. INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION.-

La investigación en fotoquímica es hoy en día cada vez más amplia y con una variedad de propósitos, entre los que podemos mencionar la búsqueda de nuevos caminos de síntesis por medio de acción de la luz sobre las moléculas y por otro lado el conocimiento de mecanismos de reacciones fotoquímicas junto a una visualización de la química del estado excitado.

Para poner de manifiesto la importancia de los procesos fotoquímicos quizás sea suficiente mencionar un proceso vital, que es fotoquímico y que es el proceso de fotosíntesis. Este proceso se efectúa en los cloroplastos, los cuales son células vegetales en donde se encuentra la clorofila. La molécula de clorofila absorbe radiación electromagnética y pasa a un estado electrónico excitado; esta energía de excitación es usada para producir la reacción de fotosíntesis, vía un mecanismo complejo y sólo parcialmente conocido. La reacción global se puede sintetizar en la siguiente reacción:



Otro proceso fotoquímico de interés, que se encuadra dentro de los procesos que permiten el aprovechamiento de la energía solar para la producción de hidrógeno es el proceso de descomposición fotoquímica del agua, el cual es motivo de un gran número de publicaciones' .

La eficiencia que del uso de un proceso fotoquímico con fines aplicados pueda lograrse, está directamente relacionado al conocimiento básico que se tenga del sistema, y también de este conocimiento depende el surgimiento de nuevas aplicaciones de los procesos fotoquímicos.

En este contexto el presente trabajo está dentro del estudio básico de los procesos fotofísicos y fotoquímicos que acompañan a la irradiación de la especie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal}]\text{HSal}$.

1.1.- ANTECEDENTES TEORICOS.^{2,3,4,5,6}

1.1.1.- Absorción de luz, leyes fotoquímicas. Concepto de Rendimiento Cuántico.

En fotoquímica existen dos leyes que son los que rigen a los procesos fotoquímicos:

- a) Primera ley: Establece que solo la radiación que es absorbida por el sistema reactante puede ser efectiva en producir cambios químicos.
- b) Segunda ley: Se refiere a los aspectos cuantitativos de las reacciones fotoquímicas y establece que cada cuanto de luz absorbido activa una molécula. La energía ganada por una molécula cuando absorbe un cuanto de luz está dada por la expresión $E = h\nu$, en donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética.

La absorbancia de un haz de luz monocromática, por parte de una sustancia disuelta en un medio transparente, está descrito por la Ley de Lambert-Beer, que relaciona la absorbancia de la sustancia con la concentración de acuerdo a la siguiente relación:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

donde ϵ corresponde al coeficiente de extinción molar, el que es propio de cada sistema.

La absorción de un fotón de energía $h\nu$ por una especie química, lleva a la creación de una molécula electrónicamente excitada, la que debe ser considerada como una especie química diferente a la original, con una distribución de densidad de carga, propiedades físicas y químicas propias y con una reactividad química característica de esta nueva especie molecular.

El proceso de fotoactivación puede representarse por: $A + h\nu \longrightarrow A^*$, siendo A^* una especie electrónica y vibracionalmente excitada. Esta especie química al ser una especie excitada, tendrá un tiempo de vida corto y tenderá a disipar el exceso de energía electrónica vibracional, vía procesos físicos ó procesos químicos.

Podemos así decir que cada proceso empieza con la absorción de un fotón y termina con la transformación de la molécula ó su desactivación al estado base.

La eficiencia de un proceso fotofísico o fotoquímico "i" está definido por su rendimiento cuántico ϕ_i como:

$$\phi_i = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas que sufren el proceso } i}{\text{n}^\circ \text{ de fotones absorbidos por el sistema}} \quad (3)$$

en donde ambas cantidades están referidas a una unidad de tiempo y a una unidad de volumen.

1.1.2.- Procesos de desactivación.

La molécula excitada va a tender a perder esa energía para mantener su equilibrio con el medio.

Esta desactivación puede involucrar; a) procesos químicos los que dan como resultado una reacción química y por lo tanto la formación de especies moleculares distintos a la original, b) procesos físicos que son aquellos que involucran desactivaciones radiativas y/o no radiativas hacia el estado base regenerándose la especie original.

1.1.2.1. Procesos fotofísicos de desactivación.

En un diagrama de curvas de energía potencial se pueden visualizar en mejor forma los procesos mencionados.

Las curvas de energía potencial representan la energía total del estado base y del estado excitado en función de una distancia internuclear .

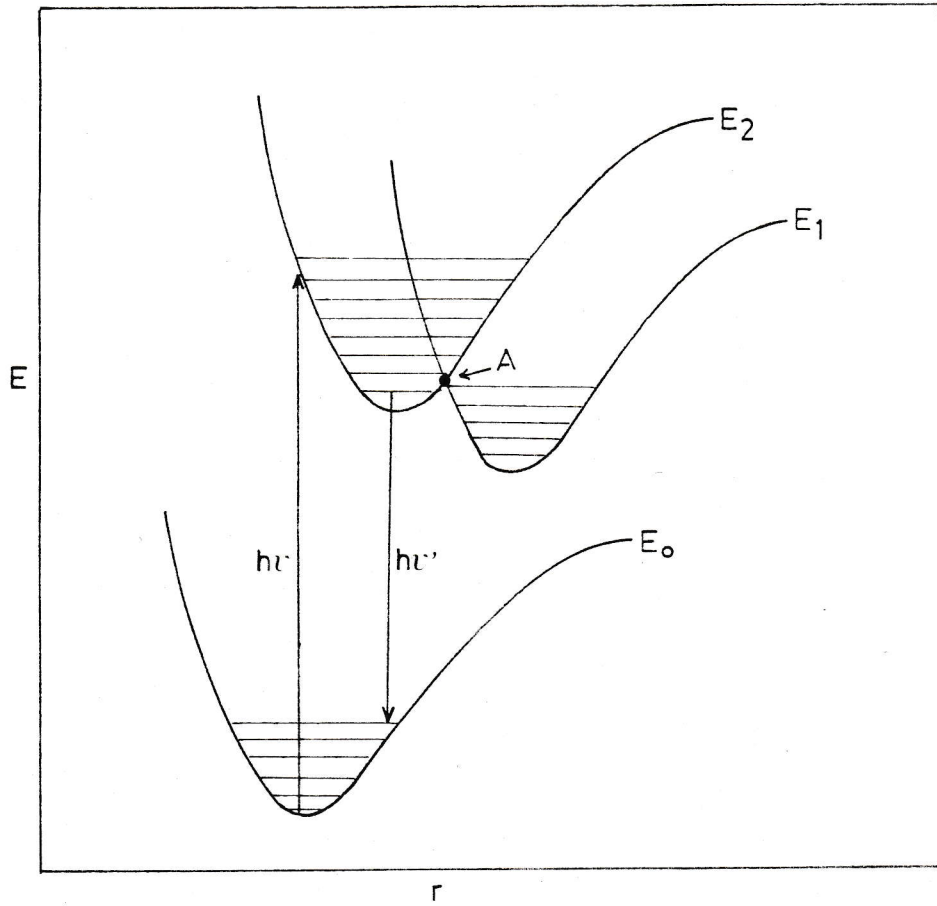


FIGURA 1 : Curvas de energía potencial

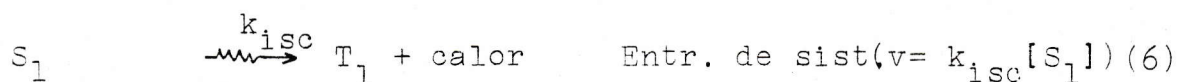
De acuerdo al principio de Frank-Condon solo las transiciones verticales son permitidas, debido a que las transiciones electrónicas son muy rápidas (10^{-15} seg) en comparación con el movimiento nuclear (10^{-12} seg) por lo que durante la transición, la geometría nuclear no se ve alterada.

Si se analiza la figura 1 se ve que la absorción de luz por parte del sistema nos lleva a un nivel vibracional seis del estado excitado E_2 ; la molécula se desactiva no radiativamente llegando al punto A, punto isoenergético, donde puede mantenerse en E_2 o ir al nivel vibracional tres de E_1 , y de allí desactivarse no radiativamente para llegar al nivel vibracional cero de E_1 y una posterior desactivación radiativa al estado base. Si las desactivaciones no radiativas se dan en estados de igual multiplicidad de spin se habla de conversión interna, por el contrario, si esa desactivación se da en estados de distinta multiplicidad hablamos de entrecruzamiento de sistemas. Las transiciones radiativas se nombran de acuerdo a la multiplicidad de los estados entre los cuales se da la desactivación; si esta ocurre entre estados de igual multiplicidad se llama fluorescencia, pero si se trata de una transición entre estados de distinta multiplicidad se habla

de fosforescencia. Ambas transiciones radiativas se dan desde nivel vibracional más bajo del estado excitado, debido a que la velocidad de relajación vibracional es más rápida que la luminiscencia.

Los procesos fotofísicos hasta aquí mencionados corresponden a procesos unimoleculares y están caracterizados por constantes específicas de velocidad.

Así podemos establecer para procesos unimoleculares las siguientes ecuaciones.



Las constantes específicas asociados a cada proceso son una propiedad intrínseca del estado excitado respectivo al que la especie molecular es excitada.

Esta misma situación se puede ver en forma más esquemática en un diagrama de Jablonski como el de la figura 2 .

Si recordamos la definición de rendimiento cuántico de un proceso y usando la condición de estado estacionario,

$$I_a = (k_{ic} + k_{isc} + k_f)[S_1] \quad (10)$$

$$S_1 = I_a / (k_{ic} + k_{isc} + k_f) \quad (11)$$

y por ejemplo,

$$\phi_f^{\circ} = \frac{k_f [S_2]}{I_a} = k_f / (k_{ic} + k_{isc} + k_f) \quad (12)$$

$$\phi_f^{\circ} = k_f \cdot \tau_s \quad (13)$$

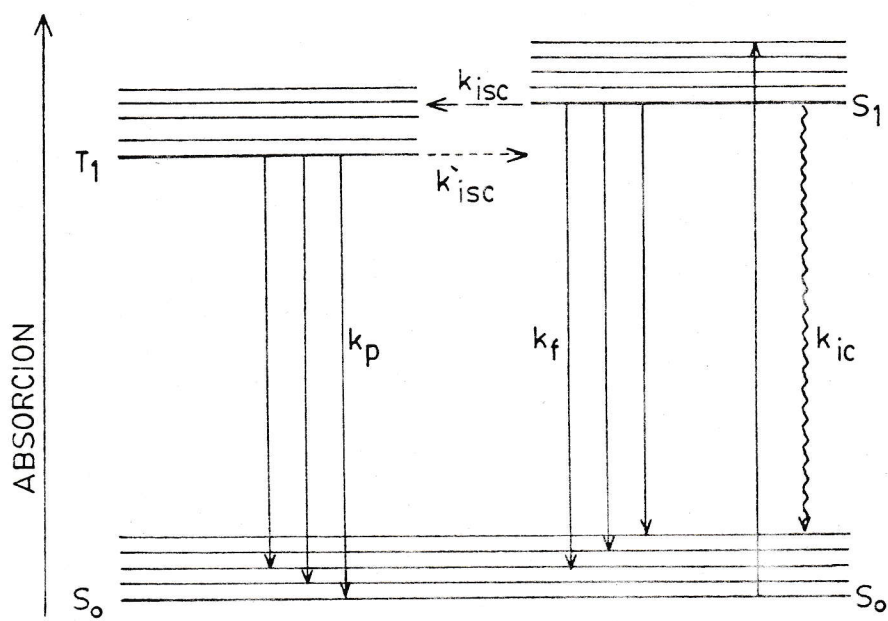


FIGURA 2 : Diagrama de Jablonski

en la expresión τ_s corresponde al tiempo de vida real del estado excitado desde el cual se produce la emisión. Las expresiones 12 y 13 corresponden al rendimiento cuántico de fluorescencia en ausencia de cualquier apagamiento externo de los estados excitados.

En forma similar se obtiene el rendimiento cuántico de fosforescencia quedando la siguiente expresión:

$$\phi_{\text{fosf.}} = \frac{k_p [T_1]}{I_a} \quad (14)$$

$$\phi_{\text{fosf.}} = \frac{k_p}{k_p + k_{isc}} \cdot \frac{k_{isc}}{k_{isc} + k_f + k_{ic}} \quad (15)$$

$$\phi_{\text{fosf.}} = \frac{k_p}{k_p + k_{isc}} \cdot \phi_{isc} \quad (16)$$

$$\phi_{\text{fosf.}} = k_p \cdot \tau_T \cdot \phi_{isc} \quad (17)$$

La expresión general para un proceso a que se da en un estado i, el cual puede ser poblado a partir de

una serie de estados excitados secundarios j es:

$$\phi_a = k_{i,a} \cdot \tau_i \cdot \tau \cdot k_j \cdot \tau_j \quad (18)$$

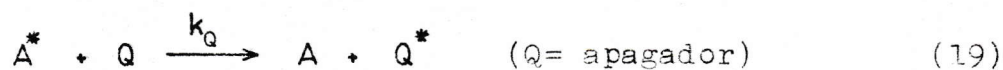
en donde $k_{i,a}$ es la constante específica para el proceso a en el estado excitado i; τ_i es el tiempo de vida del estado i, k_j es la constante específica asociada al proceso que lleva de un estado excitado superior j al estado i y τ_j es el tiempo de vida del estado j; $\tau \cdot k_j \cdot \tau_j$ representa la fracción de moléculas originalmente excitadas que alcanzan el estado i.

A partir de 4 a 9 es claro que el rendimiento cuántico de los distintos procesos arriba mencionados, está determinado por la competitividad del proceso cuyo rendimiento cuántico se mide en relación a todos los otros posibles procesos que se puedan producir.

En relación a la competitividad relativa de los diferentes procesos fotofísicos, la regla de Kasha establece para la luminiscencia que esta solo es competitiva en el primer estado excitado de una dada multiplicidad.

Además de los procesos de desactivación unimoleculares, intrínsecos de la molécula, existen otros procesos que dependen de una perturbación externa y que se denominan procesos bimoleculares, entre los cuales figura el apagamiento de estados excitados ("quenching"), la generación de estados excitados (sensitización). De existir esta perturbación externa, estos procesos deberán ser considerados en la expresión del rendimiento cuántico.

Así si al sistema de la página 16, se le agrega un apagador a las ecuaciones consideradas, debería agregarse lo que representa a dicho proceso fotofísico, esto es:



$$\text{velocidad} = k_q [A^*][Q]$$

Luego :

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_f + \sum k_i + k_q [Q]} \quad (20)$$

y el rendimiento cuántico de emisión queda expresado, por

$$\phi_f = \frac{k_f [A^*]}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i + k_q [Q]} \quad (21)$$

Si hacemos la razón entre el ϕ de fluorescencia sin apaga dor (ecuación 12) con el ϕ de fluorescencia con apagador (ecuación 21) nos queda;

$$\begin{aligned} \frac{\phi_f^o}{\phi_f} &= \frac{k_f + \sum k_i + k_q[Q]}{k_f + \sum k_i} = 1 + \frac{k_q [Q]}{k_f + \sum k_i} & (22) \\ &= 1 + k_q \cdot \tau \cdot [Q] = 1 + K_{SV}[Q] \end{aligned}$$

La expresión corresponde a la ecuación de STERN-VOLMER, donde K_{SV} es la razón de la constante de apagamiento bimolecular a la sumatoria de las constantes para los procesos unimoleculares y su unidad es litros/moles.

Haciendo un procedimiento similar se obtiene una ecuación parecida para el proceso de sensitización, que puede verse como un proceso de apagamiento en donde el proceso de interés se da en el apagador que es nuestra molécula en estudio

$$\phi_{sen}^{\infty} / \phi = 1 + \frac{k_f + \sum k_i}{k_q[Q]} \quad (23)$$

donde ϕ^{∞} es el rendimiento cuántico del proceso sensitizado a concentración infinita de sensitizador.

1.1.2.2.- Procesos fotoquímicos de desactivación.

Corresponden a las reacciones fotoquímicas que se dan en los estados electrónicamente excitados



Considerando que el estado excitado debe vivir un tiempo suficiente para que se produzca la reacción, se considera que los estados fotoquímicamente reactivos corresponden también al estado excitado más bajo de una dada multiplicidad de spin.

El rendimiento cuántico del proceso fotoquímico queda expresado por:

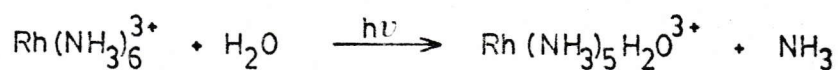
$$\phi_{RQ} = \frac{\text{moléculas que sufren la reacción}}{\text{intensidad de luz absorbida}}$$

con

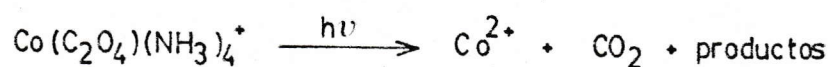
$$I_a = \frac{n}{t \cdot \phi \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}} \quad (24)$$

En compuestos de coordinación se producen tres tipos de reacciones fotoquímicas:

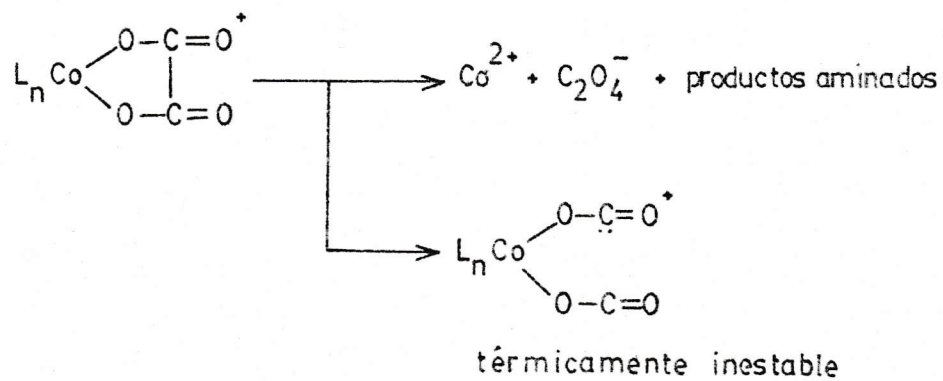
- a) Reacciones de sustitución y relacionadas (isomerización)⁷.



- b) Reacciones de óxido-reducción¹⁵.



- c) Reacciones en el ligante⁸.



(L = NH₃ ó en)

El conocimiento detallado del mecanismo por el cual se produce una reacción fotoquímica involucra establecer y conocer tanto, como sea posible la identidad del estado excitado en el cual se produce el proceso fotoquímico primario y las relaciones tanto energéticas (ΔE) como cinéticas (k_i) con otros estados excitados y con el sistema base.

Los fuertes de información acerca de estados excitados son fundamentalmente, los espectros de absorción, los espectros de emisión, reacciones fotoquímicas y los procesos de transferencia de energía.

Se puede decir que el estudio fotoquímico sólo, no da información explícita de la naturaleza del estado excitado, salvo por inferencia como por ejemplo asociando a un proceso fotoquímico redox un estado electrónico excitado de transferencia de carga.

Sin embargo esta inferencia debe ser cuidadosamente analizada ya que en algunos sistemas podría no ser cierto y ocurrir por ejemplo que el proceso redox en la

molécula de interés fuera consecuencia de una reacción tér
mica entre la molécula (por ejemplo especie compleja) y
un radical generado por acción de la radiación electromag
nética sobre otro componente del sistema como por ejemplo
ligante libre.

1.1.3.- Espectros electrónicos en compuestos de coordina ción y su relación con los procesos fotoquímicos.

Quizás sea conveniente en esta parte de la pre
sentación, hacer mención a los diferentes tipos de transi
ciones electrónicos que pueden darse en compuestos de coor
dinación y para ello haremos uso de la teoría de orbitales
moleculares, ya que es esta la única teoría que permite
caracterizar completamente el espectro de absorción de
un compuesto de coordinación.

Del diagrama de orbitales moleculares que corresponde a un complejo de simetría O_h se ve que las transiciones localizadas en el metal incluyen los orbitales d y son llamados transiciones d-d; estas transiciones se muestran en un espectro como una o más bandas bien definidas de baja intensidad; estas transiciones son las marcadas con el número 1 en el diagrama, (figura 3).

Las transiciones localizadas en el ligante abarcan las transiciones $\sigma-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ de ligantes libres y corresponden al número 2 en el diagrama.

Por otro lado dentro de las transiciones de transferencia de carga intramoleculares se distinguen dos tipos, una metal-ligante y la segunda ligante-metal.

Una transferencia de carga metal-ligante involucra la formación de un estado excitado con una distribución de densidad de carga localizada en la cercanía del ligante a partir de una en estado base con densidad de carga localizada en el entorno del metal obteniéndose formalmente una oxidación del metal; por el contrario una transición de transferencia de carga ligante-metal involucra una redistribución de densidad de carga en el sentido inverso

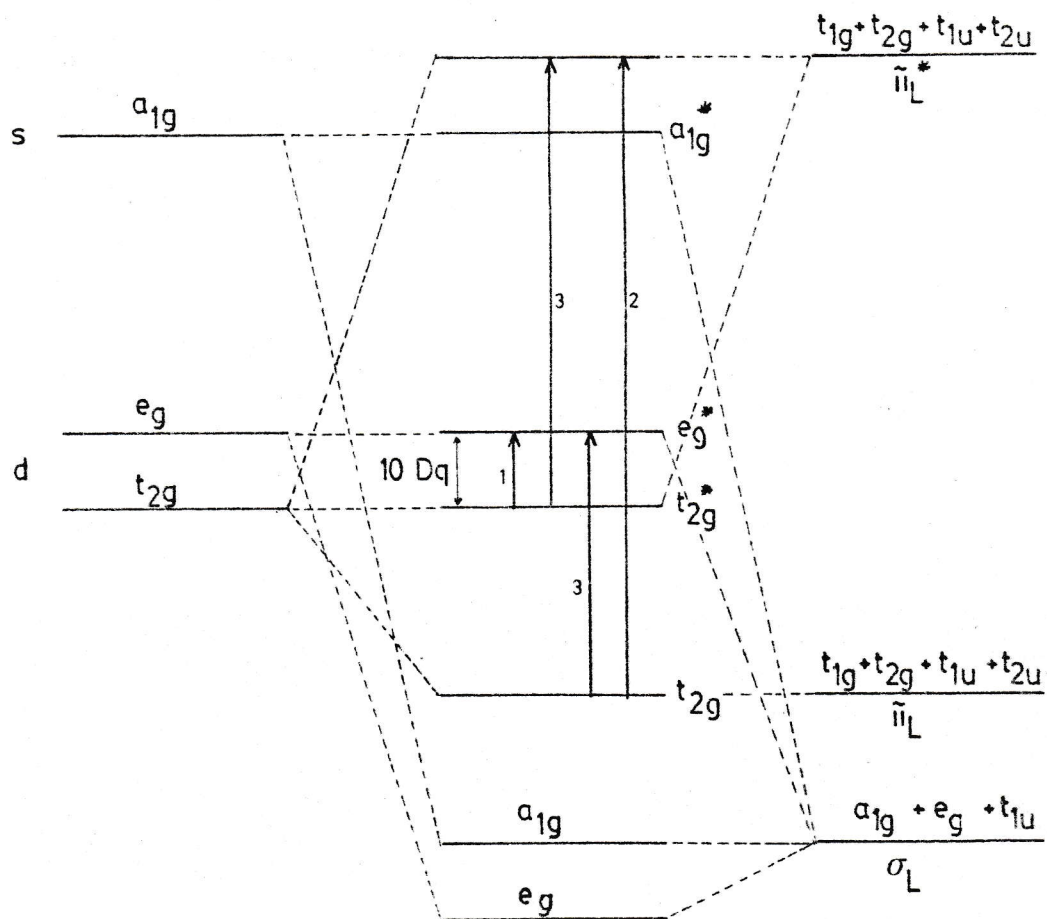


FIGURA 3 : Diagrama de orbitales moleculares.

al anterior, obteniéndose formalmente la reducción del centro metálico. Estas transiciones están marcadas con el número 3 en el diagrama.

Dado que son varios los tipos de transiciones electrónicas asociados a un compuesto de coordinación y también varios los tipos de foto reacciones, quizás sea lícito preguntarse si existe alguna relación entre la banda de absorción a la que pertenece la radiación electromagnética con que se irradia el fotolito y la reacción fotoquímica producida.

Experimentalmente se ha observado frecuentemente que si se irradia en la banda de campo ligante se producen reacciones del tipo a, las del tipo b si se irradia en transferencia de carga y asociándose los procesos tipo c a transiciones intraligantes.

Este esquema es sin lugar a dudas una simplificación de la realidad, porque:

1^o Las bandas de diferentes tipos pueden recubrirse y designar al estado excitado de acuerdo al orbital involucrado en una aproximación.

2º Aunque la transición Frank-Condon de absorción puede poblar un estado, debido a todos los procesos fotofísicos mencionados, en sección 1.1.2.1, este no es necesariamente el estado fotoreactivo y,

3º Los productos finales termodinámicamente estables pueden ser muy diferentes a aquellos generados por los procesos fotoquímicos primarios, a consecuencia de reacciones secundarias (térmicas u oscuros).

1.1.4.- Transferencia intramolecular de energía.-

En el punto 1.1.2.1 se hizo mención al proceso fotofísico de sensitización, proceso que involucra un proceso de transferencia intermolecular de energía y en el que siendo la energía absorbida por una especie donora D, se produce un proceso fotofísico (luminiscencia) y/o un proceso fotoquímico (reacción química) en una especie aceptora A.

Existe sin embargo en bibliografía información en relación a un proceso que se le denomina transferencia intramolecular de energía. A diferencia del intermolecular, aquí la especie que absorbe la radiación y que sufre el proceso fotofísico y/o fotoquímico es la misma, pero ambos procesos están asociados a estados espectroscópicos

centrados en diferentes partes de la estructura molecular, esto es por ejemplo absorción centrada en el ligante seguida por un proceso fotoquímico y/o de emisión, centrado en el metal.

Que se pueda producir un proceso de transferencia intramolecular de energía en compuestos de coordinación depende de la posibilidad de comunicación entre estados centrados en el ligante y estados de transferencia de carga y/o de campo ligante, lo que a su vez depende de variables tanto energéticas (ΔE) como cinéticas (k_i) y estructurales (ΔQ).

Como se menciona en los antecedentes bibliográficos, para la primera serie de transición no hay evidencias que sea un proceso común, y para cobalto, el presente trabajo constituye la segunda comunicación de tal proceso.¹⁹

1.2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

1.2 1.- Fotoquímica de Cobalto(III).-

La fotoquímica de los compuestos de coordinación, puede considerarse única en el sentido de que da la oportunidad de examinar el comportamiento de series de compuestos en los cuales, la mayor variación se produce en la estructura electrónica del átomo central.

En la práctica, sin embargo los estudios se ven limitados a aquellos sistemas de los cuales se tiene información previa de sus reacciones térmicas. Así en la primera serie de transición los sistemas que han sido más estudiados corresponden a complejos de Cr(III) ($3d^3$) y Co(III) ($3d^6$). El carácter relativamente inerte de estos sistemas hizo posible el estudio de sus reacciones térmicas mediante técnicas convencionales, habiendo al respecto mucha información bibliográfica⁹.

Al ser cinéticamente inertes, el trabajo fotoquímico se ve facilitado pues hay mayor limpieza del sistema, al no haber mayor perturbación por la presencia de productos de reacciones térmicas.

Por otra parte, si el estudio fotoquímico es realizado, no con un enfoque meramente mecanístico, sino para obtener información y caracterización de los estados excitados de la especie en estudio, Co(III) presenta limitaciones frente a especies de igual configuración electrónica (igualmente inertes) pero de la segunda serie de transición¹⁰, ya que mientras estos presentan luminiscencia, los complejos de Co(III) la presentan solo excepcionalmente¹¹. Cr(III) en cambio, presenta luminiscencia, tanto fluorescencia como fosforescencia y en algunas especies, ambos.¹²

Fotoquímicamente Cr(III) y Co(III) presentan un comportamiento bastante diferente; en el caso de Cr(III) solo se han observado reacciones de sustitución, y se cree que esto es debido a la dificultad de reducir el Cr(III) a Cr(II) ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} = -0.41$ volts), comparado con la posibilidad de reducir Co(III) a Co(II) ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.842$ volts)¹³. Para el Co(III) las reacciones pueden ser de sustitución, y redox; se dan reacciones de sustitución con ϕ muy bajos cuando se irradia en las bandas de campo ligante, en cambio se ven procesos redox y sustitución cuando las bandas irradiadas son de transferencia de carga. La excepción a este comportamiento en Co(III) lo constituyen los cobaltocianurados: $\text{Co}(\text{CN})_n \text{X}_{6-n}^{+y}$ los cuales presentan a semejanza con el cromo, una fotoquímica básicamente sustitucional. Es altamente interesante señalar que los cobaltocia

nurados son las únicas especies de Co(III) que muestran luminiscencia, propiedad común en Cr(III).

Las consideraciones anteriores sugieren que la ausencia de luminiscencia, y la pérdida de fotoreactividad de sustitución ($\phi \approx 10^{-2}$ ó menor), son la consecuencia de una causa común indicando que los factores fotofísicos que determinan el comportamiento luminiscente, condiciona también el comportamiento fotoquímico¹⁴.

Aunque en general Cobalto es muy estudiado la información que hay para complejos de cobalto tetraamin coordinados es escasa. En el caso de la fotoquímica del $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4^+$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4^+$ se ve que al irradiar en la zona de los 254 nm genera Co^{2+} con rendimientos cuánticos que difieren cuando se encuentran en presencia de O_2 y en ausencia de este. La formación de Co^{2+} según los autores se debe a la población de un estado de transferencia de carga el cual es poblado vía una transición no radiativa desde el estado excitado inicialmente poblado (transición Frank-Condon). Por otro lado¹⁶ existe información de la fotoquímica del $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$ y $\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3$ que al ser irradiados en la zona de 254 nm también producen Co^{2+} lo que se debería a la población de un estado de transferencia de carga, el que sería responsable de la formación de Co^{2+} .

Otros estudios¹⁷ de complejos de Co(III) del tipo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Co}(\text{trien})(\text{en})^{3+}$ también presentan una reducción del centro metálico cuando son irradiados en la zona de los 254 nm, y los autores encuentran que el rendimiento cuántico de Co^{2+} decrece marcadamente a medida que tenga una mayor cantidad de grupos aminos unidos al centro metálico.

La fotoquímica de los complejos de Co(III) es sumamente complicada, dado el variado comportamiento que presentan, aún en aquellos sistemas que presentan una esfera de coordinación similar. Este comportamiento no ha podido ser interpretado en forma integral, esto es por una teoría única que explique los diversos comportamientos⁵.

Ello puede tener varios causales, entre ellos que los estudios han sido básicamente dirigidos, hasta hace poco tiempo, a un enfoque mecanístico, y no de la química de estados excitados. Así los productos finales de dos sistemas equivalentes pueden mostrarnos un comportamiento fotoquímico aparentemente distinto cuando el análisis de los procesos fotoquímicos primarios (proceso en el estado excitado) podría indicarnos un proceso común a ambos sistemas.

Dentro del mismo esquema, el conocimiento que se tiene de la comunicación entre los distintos tipos de estados (procesos fotofísicos) en Co(III) es bajo¹⁸ y en consecuencia lo es la identidad del estado fotoquímicamente reactivo.

Entre los estudios en los cuales se ha puesto de manifiesto en forma más o menos concluyente la comunicación entre estados, -poniéndose además en evidencia una eficiente transferencia intramolecular de energía-, figura el sistema $\text{trans-Co(NH}_3)_5(\text{TSC})^{2+}$ donde TSC= transestilben carboxilato, trabajo que corresponde al realizado por los autores Adamson Vogler y Lantzke¹⁹.

En el presente trabajo se hace un estudio de la fotoquímica del $[\text{Co(NH}_3)_4\text{Sal}]\text{Hsal}$, con un enfoque no mecánico del problema, sino con un enfoque que permite obtener conocimiento de los procesos fotofísicos y de la química del estado excitado.

Estudios anteriores hechos a este complejo en nuestro laboratorio²⁰ mostraron la perturbación que sobre la emisión fluorescente del ácido salicílico libre produce su coordinación a un centro metálico como el cobalto(III), encontrándose que la emisión del ácido salicílico es apagada cuando este está ligado.

El presente estudio se realiza para obtener información acerca de como el sistema emplea la energía absorbida cuando es irradiado en la banda intraligante, energía que cuando el ligante esta libre es entregada como fluorescencia.

1.2.2.- Ligante libre y ésteres derivados.

El ácido salicílico, sus sales y algunos ésteres derivados han sido muy estudiados en relación al alto valor de la constante de acidez que el ácido salicílico presenta en relación al ácido benzoico, meta y para hidroxibenzoico.

Weller²¹ encaró estos estudios haciendo uso de la espectroscopía de absorción y emisión fluorescente, para explicar el alto corrimiento de Stokes y la emisión dual de los derivados metilados; el autor propuso la existencia de una transferencia protónica intramolecular en el estado excitado.

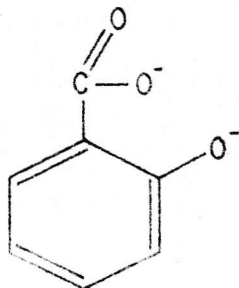
Más recientemente K. Sandros²² plantea como resultado de sus investigaciones, la existencia de un equilibrio tautomérico, pero en el estado base.

- 51 -

Son numerosos los trabajos que han aparecido en relación a la peculiar fotofísica de estos sistemas, mostrando un rendimiento cuántico de fluorescencia (para la emisión en la zona de baja energía) dependiente de la longitud de onda, de la temperatura y de la composición del solvente.

La dependencia de la longitud de onda de excitación, λ_{exc} , con la temperatura ha sido explicada por diferentes autores^{23,24,25,26} en base a un tercer canal de desactivación no radiativo aún no identificado y la dependencia con el solvente en base a la interacción de los estados $(\pi-\pi^*)^1$ y $(n-\pi^*)^3$.

Finalmente queremos mencionar que todos estos estudios corresponden a sistemas en los cuales es posible la transferencia protónica intramolecular, la cual está involucrada en la explicación del comportamiento observado. La especie derivada del ácido salicílico que forma parte de la esfera de coordinación de nuestro sistema carece de tal posibilidad.



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - APARATOS.-

Los espectros de absorción fueron medidos de un espectrofotómetro Varian MDS-90 o Cary 17; los espectros de emisión y excitación en un espectrofluorímetro Perkin Elmer MPF-2A.

En la medición de los rendimientos cuánticos de emisión se ocupó un equipo modular consistente en una lámpara Hanovia de Xe de 1000 W de alta presión, un monocromador de excitación Hilger MONOSPEK 1000, un monocromador de emisión PERKIN-ELMER E-1, un tubo fotomultiplicador EMI 9558 QB, amplificador, registrador y una fuente de poder de longitud de onda de barrido de un espectrofotómetro PERKIN-ELMER E-11.

2.2.- REACTIVOS Y SINTESIS.-

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico a excepción de $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ Sal Hsal y del ferrioxalato de potasio, los cuales fueron sintetizados y purificados rigurosamente. Las soluciones utilizadas fueron preparadas disolviendo el soluto deseado en agua tridestilada

debido a la sensibilidad de los términos utilizados en las mediciones.

El agua tridestilada se obtuvo destilando agua destilada en presencia de KMnO_4 (oxidación sustancias orgánicas) y posteriormente en presencia de NaOH (retención de CO_2).

2.2.1.- Síntesis y caracterización del $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal Hsal}$.

El $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal Hsal}$ fue preparado disolviendo 19 gramos de ácido salicílico en 100 ml de una mezcla agua butanol al 30% a 40°C , y se agregan con agitación constante 8,8 gramos de $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{NO}_3$ sintetizado según referencia²⁷.

Se dejó reaccionar durante 12 horas con control de la temperatura, la que debe permanecer entre 40 y 45°C . Posteriormente el contenido de la reacción se dejó cristalizar hasta la aparición de cristales rojo violáceos los cuales son separados por filtración a vacío. El ácido salicílico en exceso es eliminado lavando sucesivamente con etanol; posteriormente los cristales son puestos a secar a vacío y a temperatura ambiente.

2.2.1.1. Caracterización del $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal Hsal}$.

El complejo fué caracterizado por su espectro UV-Visible, (515 nm ($\epsilon = 74,6$); 303 (2950); 235 (17358); 200(29.000), Figura 4; por análisis de Cobalto y la determinación del ácido salicílico presente en el complejo.

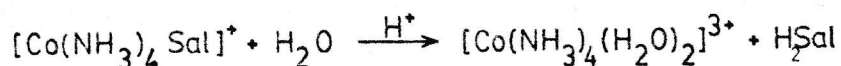
2.2.1.2. Análisis de Cobalto.

El análisis de Cobalto fué hecho por gravimetría de acuerdo al procedimiento descrito en ref.28, y sus resultados son los siguientes:

% teórico de Cobalto	:	14.7%
% experimental de Cobalto:		13.5%

2.2.1.3. Determinación del ácido salicílico presente en el complejo.

El ácido salicílico presente en el complejo se determinó por espectrofluorimetría a través de la hidrólisis ácida del complejo.



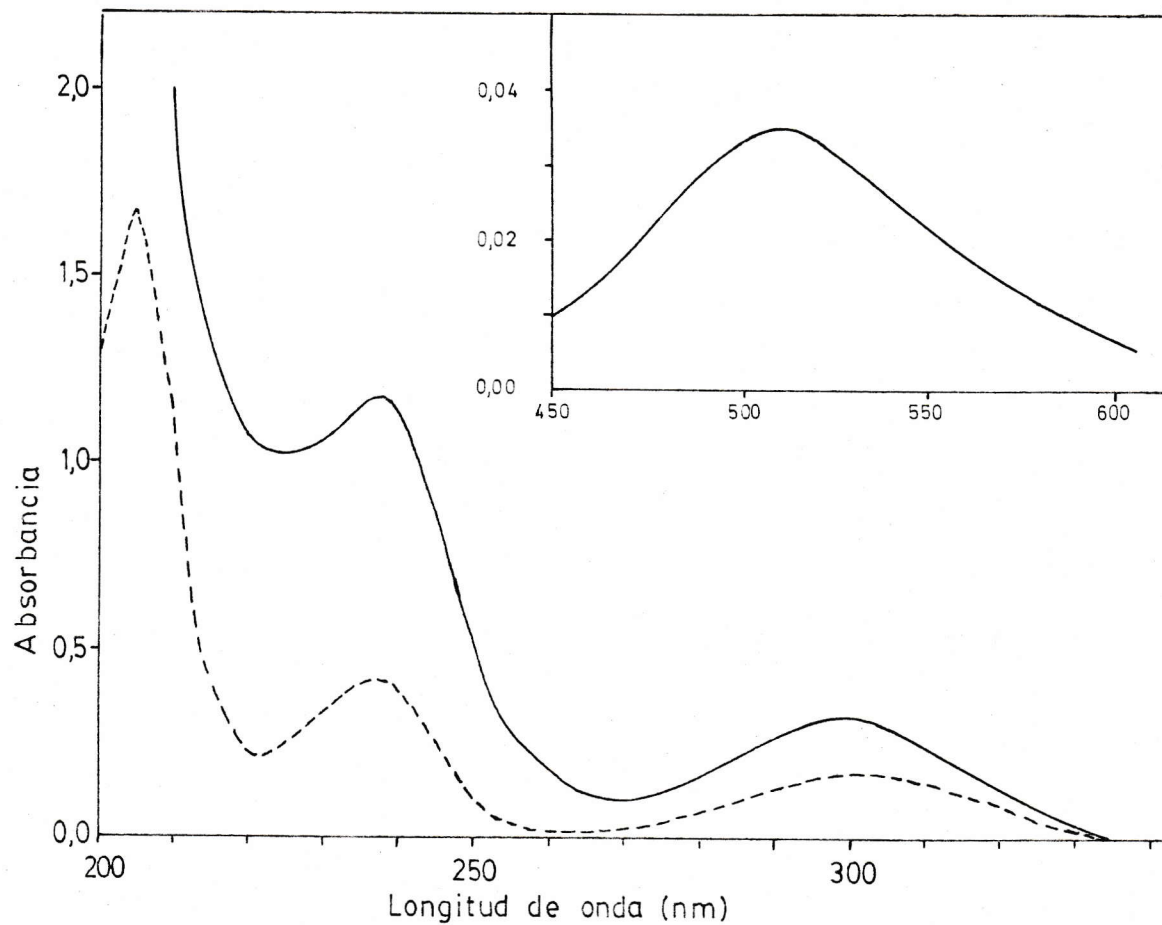


FIGURA 4 : Espectros de absorción del complejo (—) y ácido salicílico (----).

La determinación del ácido salicílico por este método se hizo midiendo la emisión fluorescente a $t=0$ y a $t=\infty$. Dado que el ácido salicílico al estado libre presenta emisión, la cual se ve apagada cuando está ligado, las mediciones anteriormente mencionadas permitieron determinar la concentración de salicílico contraión y del que forma parte de la especie compleja.

En este caso se tiene una molécula de ácido salicílico como ligante, la cual no emite y una molécula de ácido salicílico como contraión; la intensidad de emisión a $t=0$ corresponde a la concentración de ácido salicílico como contraión y la $(E_{\infty} - E_0)$ corresponde al ácido salicílico ligado.

La concentración inicial y final del ácido salicílico se determinó a partir de una curva de calibración. Para ello fue necesario preparar las siguientes soluciones:

- 1000 ml de ácido salicílico 1×10^{-4} M
- 1000 ml de ácido perclórico 1×10^{-1} M.

De la solución de ácido salicílico se tomaron la cantidad de ml necesarios para la concentración deseada y se llevaron a un matraz de 50 ml, el cual se aforó

con ácido perclórico, obteniéndose la siguiente curva de calibración, figura 5 .

Las condiciones del aparato, para hacer las mediciones fueron:

- sensibilidad : 4
- slit excitación: 8
- slit emisión : 6
- λ excitación : 310 nm
- λ emisión : 440 nm

Una vez hecha la curva de calibración se preparó una solución de complejo de aproximadamente 2×10^{-5} M en HClO_4 0.1 M, donde los resultados obtenidos de la cinética son:

- % emisión inicial: 22 \approx 2.1×10^{-5} M
- % emisión final : 39 \approx 3.9×10^{-5} M.

Cabe hacer notar que el máximo de emisión del ácido salicílico depende del pH, la que se puede ver en la tabla 1; también se puede ver el porcentaje de cada una de las especies presentes y sus respectivos pka.

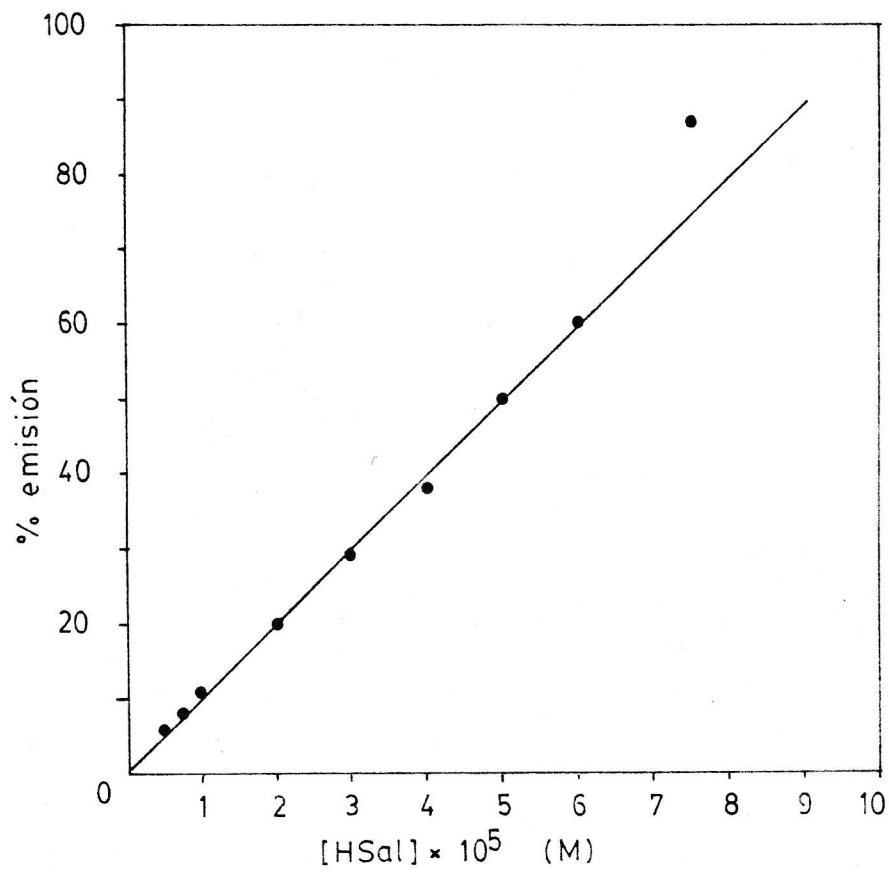


FIGURA 5 : Curva de calibración ácido salicílico a pH = 1 .

TABLA 1 : Dependencia de $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción y emisión del ácido salicílico con el pH.

pH	λ abs. (nm)	λ em. (nm)	Especie * presente
0,6 - 1 (HClO ₄)	382	442-445	99% H ₂ Sal
5 (NaAc/HAc)	295	406	99% HSal ⁻
13 (KOH 6M)	306	394	99% Sal ²⁻

(*) $pK_{a1} = 2,97$ $pK_{a2} = 13,40$

2.2.2.- Síntesis del Ferrioxalato de Potasio.

El Ferrioxalato de Potasio se preparó mezclando con agitación constante 3 volúmenes de una solución 1.5 M de K₂C₂O₄ y un volumen de una solución 1.5 M de FeCl₃, siendo ambos reactivos de grado analítico. Se forma un precipitado el que corresponde a K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O el que debe ser recristalizado preferentemente 3 veces (en oscuridad) y secado posteriormente con una corriente de aire caliente a 45°. Los cristales de color verde pueden ser guardados en oscuridad, por largos períodos, sin cambios.

La síntesis hecha corresponde a la síntesis de Parker que fué rigurosamente reproducida²⁹.

2.3.- IRRADIACION DEL COMPLEJO.-

2.3.1.- Esquema del irradiador.-

Se irradia con una lámpara PHILLIPS HPL-400 W de presión media la cual fué colocada en un sistema como lo muestra la figura 6 .

La lámpara se encendió por aproximadamente 15 minutos antes de la irradiación para tener la seguridad de una intensidad de luz constante.

En la figura 7 , se muestra el espectro de emisión de la lámpara.

2.3.2.- Condiciones de irradiación.-

2.3.2.1. Irradiación del complejo.

Se prepararon soluciones del orden 1×10^{-3} M de complejo en HClO_4 0.1 M para ser irradiadas . Las

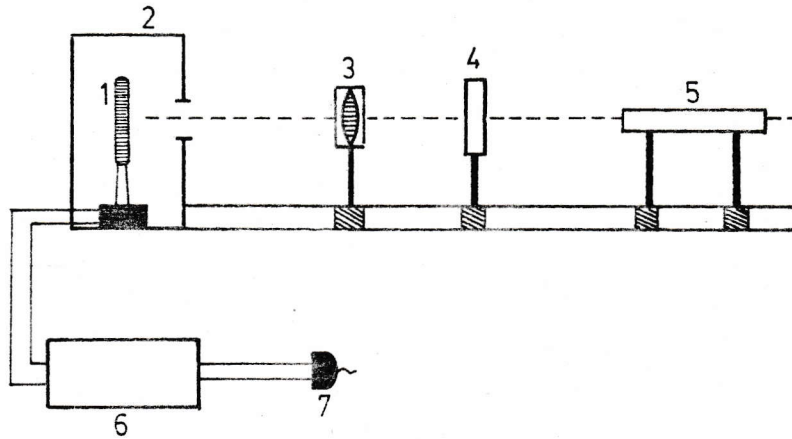


FIGURA 6 : Esquema del irradiador .

- 1.- Ampolleta de mercurio Philips, presión media, 400 W (sin cubierta de vidrio).
- 2.- Cubierta metálica con tubería externa para circulación de agua (refrigeración de la lámpara).
- 3.- Lente de cuarzo biconvexo, simétrico, de distancia focal 10 cm.
- 4.- Portafiltros.
- 5.- Portaceldas.
- 6.- Ballast.
- 7.- Red 220 Volt.

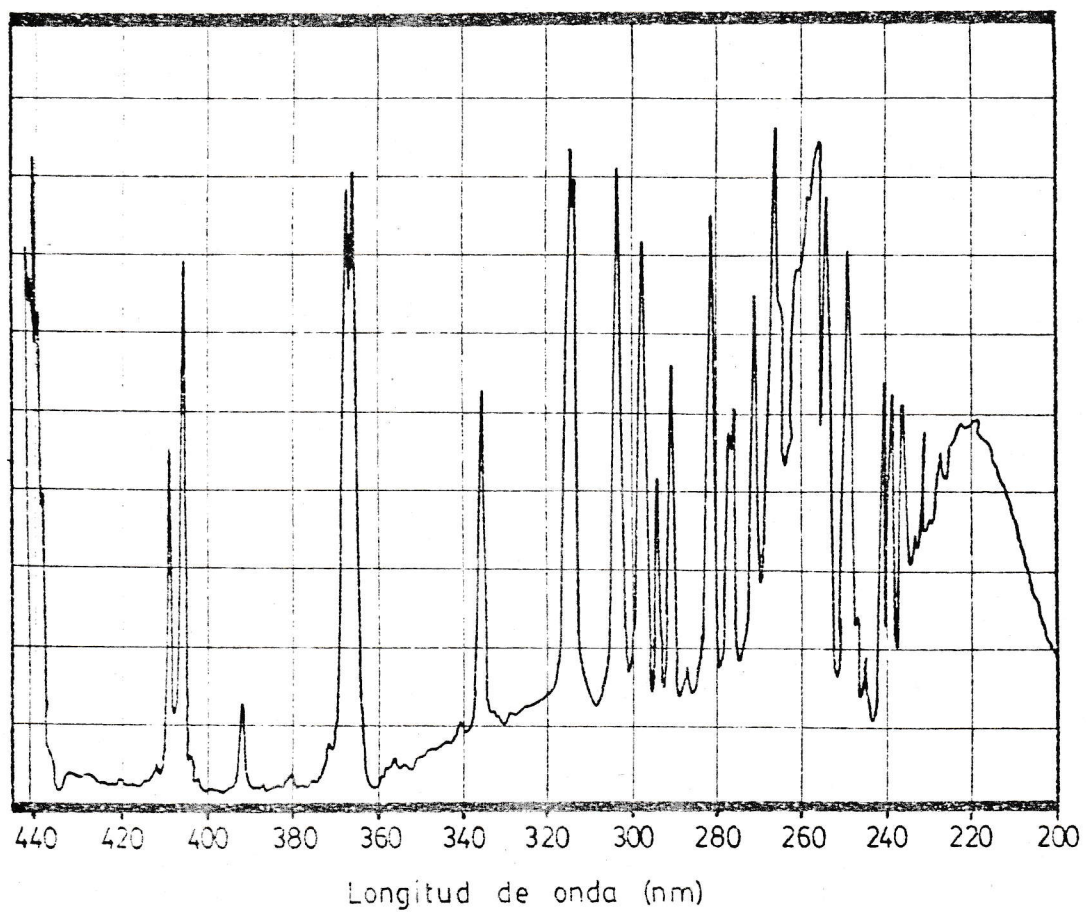


FIGURA 7 : Espectro de emisión de la lámpara de irradiación

irradiaciones se hicieron en una celda con capacidad de 14 ml y 5 cm de paso óptico con ventanas de cuarzo; en los casos que fué necesario desgasar las soluciones estos se hicieron haciendo burbujear una corriente de N_2 purificado a través de un horno con virutas de cobre. La solución de complejo fué irradiada en dos bandas distintas usando para cada caso dos filtros diferentes, estos on el filtro UG-11, para la zona de 300 nm y el filtro de interferencia No 254 para la zona de 254 nm, cuyos espectros se muestran en la Figura 9.

2.3.2.2. Irradiación del ácido salicílico.

Se prepararon soluciones 1×10^{-3} M de ácido salicílico en $HClO_4$ 0.1 M y fueron irradiados bajo las mismas condiciones en que fué irradiado el complejo.

2.3.3.- Actinometría.-

Como se dijo anteriormente se irradió en dos bandas de absorción del complejo distintas; consecuentemente se determinó la intensidad de luz incidente en cada una de las condiciones de irradiación.

Como actinómetro se usó una solución 0.006 M de ferrioxalato de potasio el cual fué irradiado a diferentes tiempos en la misma celda y en las mismas condiciones físicas del irradiador (geometría del tren óptico, distancia etc) usados para la irradiación del complejo.

Las soluciones del actinómetro fueron preparados reproduciendo rigurosamente las condiciones que se indican en bibliografía³⁰. La reacción fotoquímica del actinómetro es una reducción de Fe(III) a Fe(II).



El avance de la reacción a distintos tiempos se determinó midiendo la absorbancia a 510 nm de Fe(II) acompañado con 0-fenantrolina a partir del cual se calcula el número de moles de Fe(II) ($n_{\text{Fe(II)}}$) producido a los distintos tiempos: la pendiente de un gráfico de el número de moles de Fe(II) vs tiempo de irradiación representa la velocidad de formación de Fe(II) ($V_{\text{Fe(II)}}$); con este valor y ocupando la relación:

$$I_0 = \frac{V_{\text{Fe(II)}}}{\phi_{\text{Fe(II)}}} = \frac{n_{\text{Fe(II)}}}{\phi_{\text{Fe(II)}} \cdot t} \quad (25)$$

se determinó I_0^i que corresponde al valor de la intensidad de luz que llega a la celda. El valor de rendimiento cuántico de Fe(II) ($\phi_{\text{Fe(II)}}$) es obtenido de un promedio de valores de $\phi_{\text{Fe(II)}}$ obtenido de tablas³⁰.

2.3.4.- Identificación de los productos de reacción.-

Los productos de reacción identificados fueron Cobalto(II), ácido salicílico y por cromatografía de gases se logró determinar en muy pequeña cantidad CO_2 .

Por medio de cromatografía de capa fina se trató de determinar la presencia de fenol o de cualquier otro posible derivado del ácido salicílico.

Mediante luminiscencia se intentó ver la presencia de fenol u otro derivado, el cual fue extraído con distintos solventes de la solución irradiada.

El complejo se pasó a través de una columna de intercambio catiónico para retener el posible acuo complejo y este posteriormente ser eluído con HClO_4 0.5 M. Una vez hecho esto se tomó el espectro UV-Visible de la solución eluída.

2.3.5.- Métodos de cuantificación de los productos de reacción.

2.3.5.1. Rendimiento cuántico de Cobalto(II).

La concentración de Cobalto(II) presente antes y después de la fotólisis, se determinó a partir de una curva de calibración. Para hacer dicha curva fue necesario preparar las siguientes soluciones:

- Solución de Cobalto(II)
- Solución de NH_4SCN en mezcla agua-acetona.

De la solución de cobalto se tomaron los ml necesarios para la concentración deseada los que fueron colocados en un matraz de 50 ml, a estos se agregaron 25 ml de la solución de NH_4SCN y se afora con agua. Se midieron las absorbancias a 625 nm que es donde tiene el máximo el complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ obteniéndose la curva de calibración de la figura 8. En base a esta curva se determinaron las concentraciones iniciales y finales a distintos tiempos de Cobalto(II) los cuales son necesarios para la determinación del rendimiento cuántico.

También fue irradiado complejo hasta $t=t_\infty$ para determinar si la conversión a Co(II) era total o no.

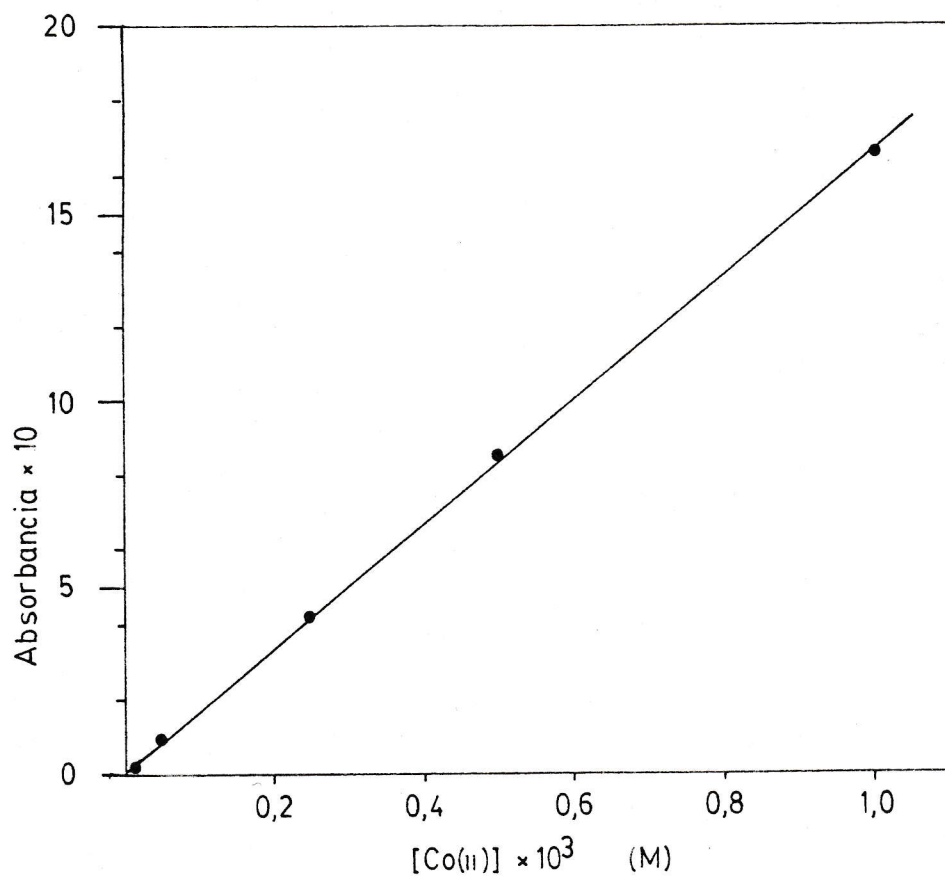


FIGURA 8 : Curva de calibración Co(II).

2.3.5.2. Rendimiento cuántico de ácido salicílico.

Al igual que en el caso del Cobalto(II) fué necesario determinar la concentración de ácido salicílico libre en la solución antes y después de la fotólisis.

Para ello se usó la curva de calibración descrita en la sección 2.2.1.3. En base a esta curva se calcularon las concentraciones necesarias para el cálculo del rendimiento cuántico del ácido salicílico.

2.4.- EXPERIENCIAS DE APAGAMIENTO DE LUMINISCENCIA POR COBALTO(II).-

Se estudió el efecto que produce el aumento de la concentración de Cobalto(II) en la fluorescencia del ácido salicílico. Para esto se fijó la concentración de ácido salicílico y se varió la concentración de Cobalto(II) entre 0 y 6.3×10^{-5} M. También se hizo para una concentración más alta, que fué del orden de 1×10^{-4} M de Cobalto(II).

2.5.- RENDIMIENTOS CUANTICOS DE EMISION DEL ACIDO SALICILICO EN FUNCION DEL pH Y DE LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACION.-

Para medir este rendimiento cuántico se preparó una solución de complejo de concentración 2×10^{-5} M a tres pH distintos, 1, 5 y 13. A cada una de estas soluciones se le excita en la zona de 254 nm y 313 nm y se le toman espectros de absorción y de emisión; como patrón se usó el 9,10-dicloroantraceno. Las absorbancias se midieron en celdas de 1 cm de paso óptico al igual que la emisión.

**3. METODOS DE CALCULO DE LOS
RENDIMIENTOS CUANTICOS**

3.- METODO DE CALCULO DE LOS RENDIMIENTOS CUANTICOS.-

3.1.- RENDIMIENTO CUANTICO DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.-

Teniendo en consideración la definición dada para el rendimiento cuántico de un proceso i , si este proceso corresponde a la formación de un producto B, como consecuencia de una reacción fotoquímica de la especie A, entonces

$$\phi_B = \frac{d[B]/dt}{I_0(\lambda) \frac{S}{V} (1 - 10^{-\sum \epsilon_i c_i l}) \cdot \frac{\epsilon_A c_A l}{\sum \epsilon_i c_i}} \quad (26)$$

donde $(I_0 \cdot S/V) = I_m$ corresponde al número de fotones o einsteins que llegan a la celda de reacción, por unidad de tiempo y de volumen y es el valor que se determina por actinometría. $I_m (1 - 10^{-\sum \epsilon_i c_i l})$ corresponde al número de fotones o einsteins absorbidos en la celda por unidad de tiempo y volumen y por todas las especies i con ϵ_i distinto de cero, para la longitud de onda de irradiación.

Finalmente,

$$I_m(1 - 10^{-\sum \epsilon_i c_i l}) \cdot \frac{\epsilon_A c_A l}{\sum \epsilon_i c_i l} \quad (27)$$

es el número de fotones o einsteins absorbidos por unidad de tiempo y volumen, por la especie fotoquímicamente activa (A). $d[B]/dt$ = número de moléculas ó moles del producto B, producidas por unidad de tiempo y volumen.

Si las condiciones son tales que la absorción del haz de luz es total, entonces la expresión 26 se reduce a

$$\phi_B = \frac{d[B]/dt}{I_m \frac{\epsilon_A c_A l}{\sum \epsilon_i c_i l}} \quad (28)$$

Si además A es la única especie absorbente

$$\phi_B = \frac{1}{I_m} d[B]/dt \quad (29)$$

En nuestro sistema hemos tenido que considerar un efecto de filtro interno base al que se sumó un efecto de filtro variable en el tiempo.

Este efecto filtro corresponde a la absorbancia por parte de las especies presentes en la solución pero que no es la especie fotoquímicamente activa.

El efecto filtro base correspondió al producido por la presencia del ácido salicílico proveniente del salicilato contraíón; el efecto filtro variable se produce por la formación de ácido salicílico producto de la reacción fotoquímica.

Esta variación del efecto filtro en función del tiempo nos obligó a determinar rendimientos cuánticos punto a punto, y luego de un gráfico de rendimientos cuánticos en función del tiempo de irradiación, extrapolar a $t=0$.

Este es un procedimiento general para los casos en que al avanzar la reacción se produce algún tipo de perturbación, como puede serlo también la presencia de una reacción secundaria (térmica y/o fotoquímica).

Quizás convenga en este punto analizar que la I_m que figura en la expresión anterior es en realidad $I_m(\lambda)$. Sin embargo como un valor es obtenido por actinometría y el rendimiento cuántico del actinómetro corresponde a un $\bar{\phi}$ en un rango de energías, también la I_m es una intensidad media \bar{I}_m . Así \bar{I}_m es equivalente a la intensidad de una lámpara que tuviese en todo el rango de longitudes de onda de emisión usada, una intensidad constante e igual a \bar{I}_m .

En ese sentido, los rendimientos cuánticos para nuestro sistema son también rendimientos cuánticos medios en la banda de irradiación. Todos los estudios fotoquímicos convencionales involucran esta aproximación; solo \bar{I}_m se aproxima a $I_m(\lambda)$ cuando se dispone de un monocromador que entrega I en $\lambda \rightarrow \lambda + \Delta\lambda$ ($\Delta\lambda$ pequeño) con una intensidad adecuada a la reactividad del sistema en estudio y si además el carácter del estudio así lo requiere puede determinarse

De igual forma, todas las variables que en la expresión 26 son función de λ , en el cálculo real corresponden a rangos de λ .

Así la expresión a ser utilizada en el cálculo de ϕ a cada Δt de irradiación de darse absorción parcial

corresponde a

$$\phi_B(\Delta t) = \frac{N}{\Delta t \cdot \bar{I}_m \left[1 - \left(\sum_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} 10^{-\sum \epsilon_i(\lambda) c_i l} f(\lambda) \right) (1/n) \sum_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \left[\frac{\epsilon_A(\lambda) c_A l_A}{\sum \epsilon_i(\lambda) c_i l_i} \right] \right]}$$

donde N es el número de moles producidos en t, f(λ) factor de peso estadístico de I(λ) en la intensidad de la banda total (Δλ), y n es el número de longitudes de onda sobre los cuales, se hizo la Σ entre λ y λ+Δλ y los demás términos mantienen el significado ya dado.

3.2.- CALCULO DE RENDIMIENTO CUANTICO DE EMISION.

Para calcular el rendimiento cuántico de emisión en forma general se utilizó la relación,

$$\phi = \phi_{conoc} \frac{\text{Area Emi}_{desc.}}{\text{Area Emi}_{conoc}} \cdot \frac{q_{conoc}}{q_{desc}} \cdot \frac{\text{Abs}_{conoc}}{\text{Abs}_{desc}} \cdot \frac{n_{desc}^2}{n_{conoc}^2}$$

donde la única corrección que se ha introducido a la ecuación original³¹ es el cociente entre los índices de refracción.

4. RESULTADOS

4.- RESULTADOS.-

4.1.- ESPECTROS DE ABSORCION Y EMISION.

Los valores de $\lambda(\text{max})$ de absorción y los correspondientes coeficientes de extinción para el complejo en la zona UV-VIS. aparecen en la sección 2.2.1.1, página 35 .

La figura 4 muestra el espectro del complejo y del ácido salicílico en la zona UV-Visible y la figura 9 los espectros de transmitancia de los filtros usados durante el presente trabajo.

La figura 10 muestra el espectro de transmisión del complejo y del ácido salicílico, de los filtros y de emisión de la lámpara.

4.2.- PRODUCTOS DE REACCION DE LA IRRADIACION DE COMPLEJO Y DE ACIDO SALICILICO.

La tabla 2 es un resumen de los resultados obtenidos en la identificación de productos de la reacción fotoquímica.

TABLA 2 : Resumen de productos investigados

Producto Técnica	Co ²⁺	H ₂ Sal	Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂	Fenol	CO ₂	o-hidroxifenol
Colorimétrica	+	+		-		-
Luminiscencia		+		-		-
Separación cromatográfica, espectrofotom.			-			
Cromatografía gases					TRAZAS	

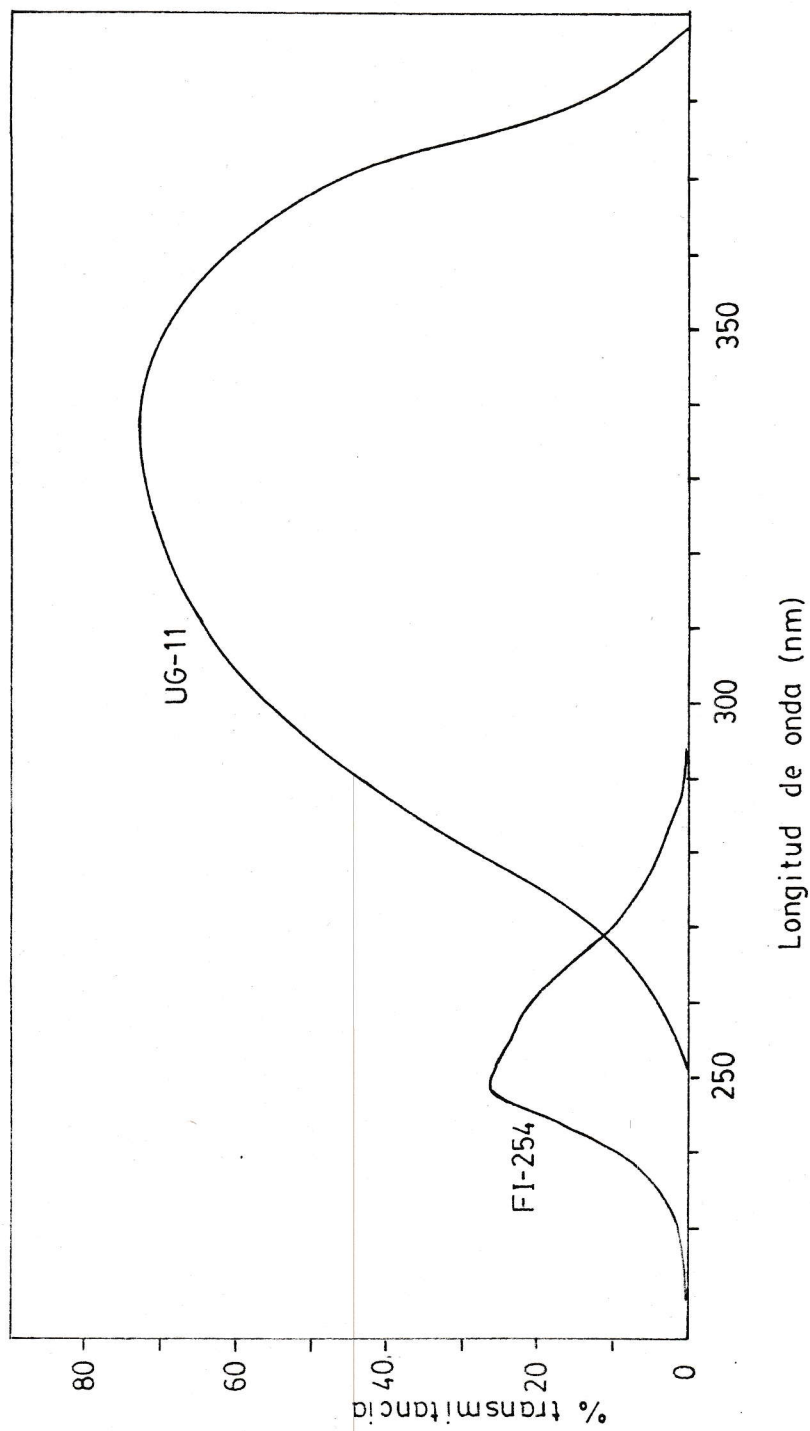


FIGURA 9 : Espectros de transmisión de filtros de vidrio usados.

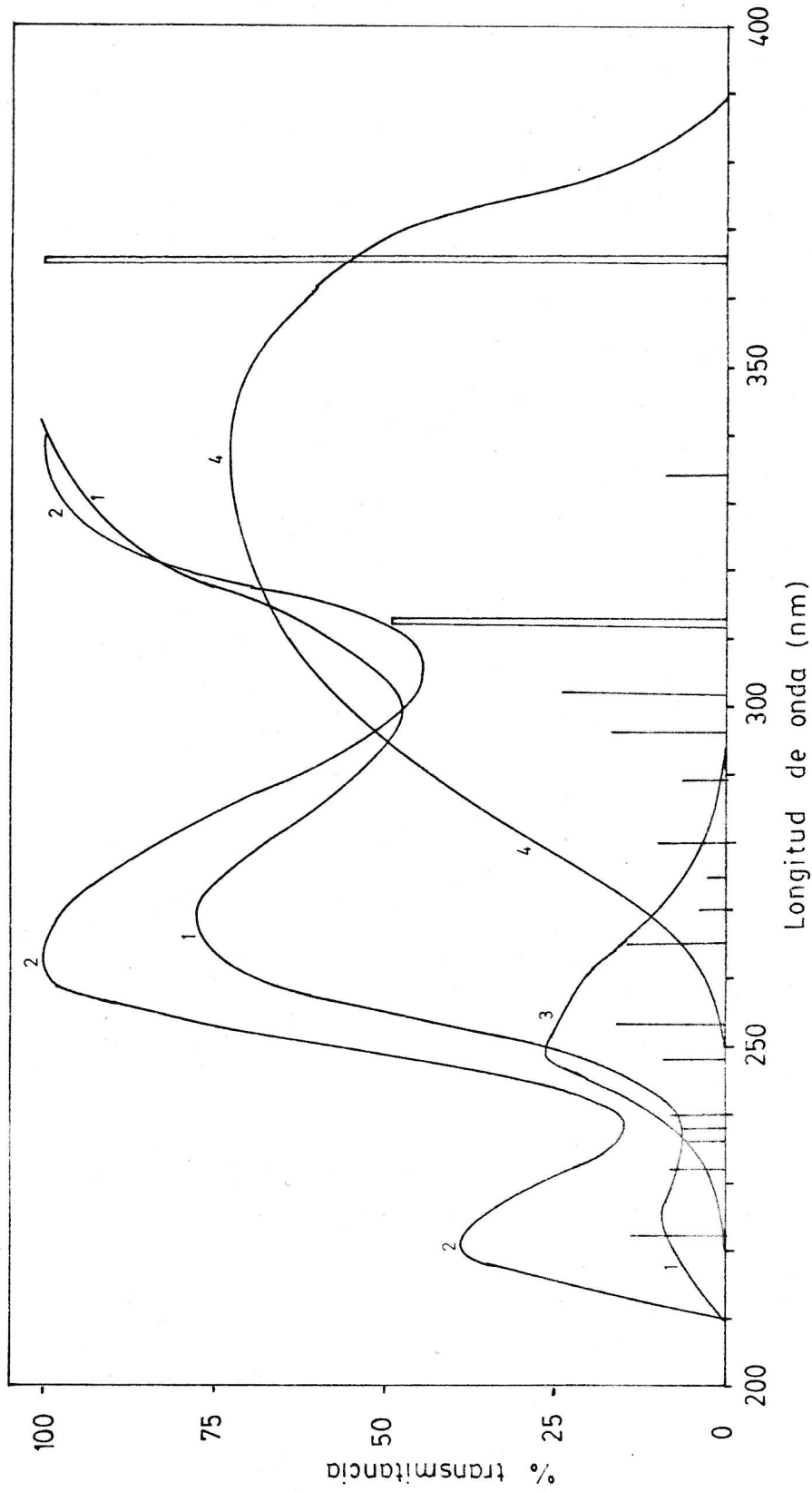


FIGURA 10 : Espectros de transmisión de : 1 Complejo
2 Acido salicílico
3 Filtro de interferencia FI-254
4 Filtro UG-11

Además se incluyen las líneas de emisión de la lámpara

4.3.- APAGAMIENTO DE LUMINISCENCIA POR Co^{2+} .

En el rango de concentraciones estudiados la presencia de iones Co^{2+} no altera la intensidad de luminiscencia del ácido salicílico, lo que implica que no hay un efecto de apagamiento de la fluorescencia por Co^{2+} al menos en nuestras condiciones experimentales.

4.4.- ACTINOMETRIA.-

4.4.1.- Actinometría filtro UG-11.

La tabla 3 muestra los resultados de la actinometría para las irradiaciones con el filtro UG-11.

TABLA 3 : Actinometría a través del filtro UG-11. Resultados.

t_{irr} (seg)	0	30	60	120	180
$n_{\text{Fe(II)}} \times 10^6$ (moles)	0	1,03	2,31	4,49	6,56

El gráfico de $n_{Fe(II)}$ vs t_{irr} da una pendiente que es equivalente a la velocidad de formación de Fe(II) igual a:

$$V_{Fe(II)} = 3,66 \times 10^{-8} \text{ moles /seg}$$

Luego : $I_0^i = 3,66 \times 10^{-8} / 1,22$

$$I_0^i = 2,99 \times 10^{-8} \text{ Einstein/seg}$$

4.4.2.- Actinometría filtro 254.-

La tabla 4 muestra los resultados para las irradiaciones con filtro 254.

TABLA 4 : Actinometría a través del filtro FI-254. Resultados.

t_{irr} (seg)	0	10	20	30	40
$n_{Fe(II)} \times 10^8$ (moles)	0	1,72	3,36	6,72	8,61

Nuevamente el gráfico de $n_{\text{Fe(II)}}$ vs t_{irr} da una pendiente que es equivalente a la velocidad de formación de Fe(II) igual a

$$V_{\text{Fe(II)}} = 2,15 \times 10^{-9} \text{ moles/seg}$$

Luego :

$$I_0^i = 2,15 \times 10^{-9} / 1,22$$

$$I_0^i = 1,76 \times 10^{-9} \text{ Einstein/seg}$$

En la siguiente tabla se muestran los valores representativos de intensidad de luz usados para nuestros cálculos, dado que la intensidad es función del tiempo de uso por lo que cuando fué necesario se verificaron actinometrías para determinar la variación o no de la misma.

TABLA 5 : Intensidad de luz a través de los filtros usados.

FILTRO	INTENSIDAD (Einstein/seg) $\times 10^9$
UG-11	2,75 — 2,99
FI-254	0,165 — 0,178

4.5.- RENDIMIENOS CUANTICOS DE Co^{2+} Y ACIDO SALICILICO.

Los rendimientos cuánticos fueron calculados haciendo uso de la fórmula general 30 y de los valores de la tabla 8 (apéndices I y II).

4.5.1.- Rendimiento cuántico Co^{2+} .

UG-11	0.4 ± 0.03	$\frac{\phi_{\text{Sal}}}{\phi_{\text{Co}^{2+}}} = 0.38 \pm 0.05$
FI-254	0.9 ± 0.03	

4.5.2.- Rendimiento cuántico ácido salicílico.

UG-11	0.15 ± 0.01	$\frac{\phi_{\text{Sal}}}{\phi_{\text{Co}^{2+}}} = 0.38 \pm 0.02$
FI-254	0.34 ± 0.01	

(*) Estos valores son el promedio de 4 determinaciones.

4.6.- RENDIMIENOS CUANTICOS DE FLUORESCENCIA.

La tabla 6 nos muestra los valores obtenidos para los rendimientos cuánticos de fluorescencia del ácido salicílico a los diferentes pH y a las distintas longitudes de onda de excitación.

TABLA 6 : Rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f) del ácido salicílico en función del pH y la longitud de onda de excitación (λ_{ex}).

pH	$\lambda_{ex} = 248 \text{ nm}$		$\lambda_{ex} = 313 \text{ nm}$	
	$\lambda_{em} (\text{Å})$	ϕ_f	$\lambda_{em} (\text{Å})$	ϕ_f
1	4530	$4,55 \times 10^{-3}$	4530	$6,16 \times 10^{-3}$
5	4270	0,101	4260	0,206
13	4160	0,031	4170	0,034

5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La tabla indica el espectro de absorción electrónico del complejo y del ligante libre, conjuntamente con los espectros del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$.

TABLA 7 : Bandas de absorción y coeficientes de extinción.

Especie	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (lt/mol · cm)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]^+$	515 ; 303 ; 235 ; ~200	74,6 ; 2950 ; 17358 ; ~29000
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	305 ; 235 ; ~200	3452 ; 8175 ; > 8000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$	508 ; 350 ; 265	72,8 ; 80,4 ; 10000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	510 ; 350 ; ~200	45,7 ; 39,8 ; >1000

La banda del ligante libre (305, 235) corresponde básicamente a transiciones $\pi-\pi^*$; los cuales permanecen sin cambio al coordinarse al centro metálico Co(III) a excepción de un pequeño corrimiento a λ menores.

El espectro del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ muestra las bandas de campo ligante (510 y 350) y la banda de transferencia de carga (~ 200), mientras que el espectro del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ nos pone de manifiesto, el efecto que sobre el espectro muestra la presencia de un ligante cuyo

poder reductor es mayor que el del agua, produciendo un corrimiento de la banda de transferencia de carga $L \rightarrow M$ hacia menores energías (las bandas intraligantes del oxalato^{30,32} corresponden a 265 y λ menor que 265).

La comparación de los espectros del complejo del ligante libre y del $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ nos sugiere que en nuestro sistema los dos cromóforos $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ y $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ permanecen espectralmente inalterados, dado que los espectros parecen sumarse en el complejo en estudio. Es decir que la banda cuyo $\lambda_{\text{máx}}$ a 300 nm corresponde a una banda básicamente intraligante. La posibilidad de que sea banda de campo ligante pura queda descartada sobre la base del valor de ϵ que poseen estos últimos; podría eso si quedar enmascarada debajo de la banda intraligante, pero su contribución a la absorbancia sería dos órdenes de magnitud menor que la que presenta el complejo.

Alternativamente, debemos considerar la posibilidad de que esta banda correspondiera a una banda de transferencia de carga (el proceso de óxido reducción que se produce al irradiarlo en esa banda podría justificarlo). Sin embargo uno no esperaría en ese caso la presencia no solo del máximo básicamente en la misma posición, sino la

presencia del mínimo. Así, el análisis espectral, nos indica que la banda a 300 nm es en el complejo una banda centrada en el ligante (banda intraligante).

Un análisis de la banda con $\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}$ nos lleva a una conclusión equivalente. Sin embargo pareciera que en este caso la posible contribución de una parte pequeña de la banda de transferencia de carga de menor energía no queda totalmente descartada. Sobre el análisis del carácter de esta banda se volverá más adelante.

Si bien en lo que a absorción se refiere ambos cromóforos parecen no perturbarse, no ocurre lo mismo al observar al espectro de emisión; dado que como fuera indicado en la introducción, el ligante libre presenta emisión y la especie compleja en estudio no.

Se podría concluir entonces que la coordinación del $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ al $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ provee de nuevos y eficientes caminos de desactivación no radiativa al estado fluorescente $\pi-\pi^*$ del ligante libre. Por otra parte la irradiación del complejo en la banda de 300 nm (filtro UG-11) y en la banda de 254 nm (filtro 254) produce reacción fotoquímica centrada en el metal, dado que a consecuencia de ello, se obtiene $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (proceso de óxido reducción).

Este resultado además de darnos otro elemento para descartar el carácter d-d de la banda de 300 nm, ya que es conocido que en complejos de cobalto la irradiación en la banda d-d produce solo sustitución y con $\phi_{\text{sust.}} = 10^{-2}$, nos indica que esos nuevos pasos de desactivación, involucran al menos parcialmente, un proceso de transferencia intramolecular de energía dado que absorbe un cromóforo (ligante) y la reacción fotoquímica se produce en el otro cromóforo (estado de transferencia de carga (L-M)* centrado en el metal).

Dado que existe aún a $t=0$ ácido salicílico libre, proveniente del contraíón de la especie compleja podrá pensarse que se produce una transferencia intermolecular de energía, esto es la sensitización de la reacción fotoquímica de óxido reducción en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OOC}_6\text{H}_4\text{O}]^+$ por el ácido salicílico libre.

Si tenemos en cuenta que en la experiencia de hidrólisis del complejo, la emisión del ácido salicílico libre (obtenido por curva de calibración) corresponde tanto a $t=0$ como a $t=\infty$ a la esperada para las correspondientes concentraciones analíticas, se puede deducir que no hay apagamiento de la luminiscencia por parte de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal}^{2+}$; esto es no hay transferencia intermolecular de energía, al menos a las concentraciones del presente

estudio. Que este resultado es correcto en un rango más amplio de concentraciones, se conoce a través de un estudio cinético, de la hidrólisis del complejo en estudio, trabajo que se desarrollo en paralelo a este³⁴.

Esta conclusión es válida cuando se excita tanto en la banda de 300 nm como en la banda de 235 nm.

La tabla 2 nos muestra los productos de la reacción fotoquímica que son los mismos independiente del rango de irradiación, mientras que en la sección 4.5 se muestran los rendimientos cuánticos de los productos mayoritarios y la relación de los mismos.

Aunque no es nuestro interés hacer un análisis mecanístico, para el cual el trabajo debiera haber tenido otro enfoque, usaremos la identidad de los productos obtenidos y el valor de los cuocientes de los rendimientos cuánticos como elemento para nuestro análisis.

Nos interesa sin embargo, si analizar los valores absolutos de ϕ y sus posibles implicancias en relación a los procesos fotoquímicos y fotofísicos.

Los valores de ϕ para procesos redox para la serie $\text{Co(L)}_5\text{X}^{n+}$, cuando se irradia a banda de transferencia de carga (rango 254), están dentro de un rango relativamente amplio de valores⁵; 0.1-0.6.

Los datos que figuran en bibliografía¹⁷ para la serie $\text{Co(N)}_4\text{L}^{n+}$ son menos numerosos, pero para los sistemas estudiados, los valores de $\phi_{\text{Co}^{2+}}$ son ~0.4 (en presencia de O_2) en la zona de 254 nm.

Como se dijo, en general la irradiación en esa zona puebla estado(s) de transferencia de carga (Frank-Condon) y la hipótesis que se hace, es que el estado fotoquímicamente activo sería un estado de transferencia de carga no espectroscópico⁵, al menos para la serie de los pentaaminos.

En nuestro caso la tabla de valores de ϕ nos señala que:

- 1.- Los valores absolutos de ϕ en la zona de 254 nm son mucho mayores que en la banda de 300nm. ($\phi_{300} \approx 0.25 \phi_{254}$).
- 2.- Sin embargo el cociente de los ϕ de los distintos productos es constante.

Aunque las bandas transmitidas por los dos filtros presentan una zona de recubrimiento, un análisis de la figura 10, nos muestra que en esa zona el $\%T$, es muy bajo y en ella además las líneas de la lámpara son de baja intensidad, por lo que los ϕ medidos con los filtros usados deben asociarse a irradiaciones en bandas independientes.

Con esta consideración, el hecho de que el cociente sea prácticamente el mismo, nos indica que independiente de la banda de irradiación, el estado final poblado por transferencia de energía y del cual se deriva actividad fotoquímica, es el mismo; la diferencia a los valores absolutos de ϕ serían entonces consecuencia de una diferente eficiencia de población de dicho estado, o sea una diferente eficiencia en el proceso global de transferencia de energía. Que el mayor rendimiento cuántico pudiera deberse a una participación de la banda de energías menores que 200 nm se descarta, dado que la descomposición gaussiana gráfica nos muestra que esa eventual participación no puede ser responsable de un $\Delta(\phi_{Co^{2+}}) \approx 0.5$.

La interpretación de los resultados no es simple, si consideramos que la emisión que presenta el ácido salicílico ó sus formas iónicas derivadas, en las condiciones del trabajo es independiente de la λ de irradiación

lo que nos indicaría que el estado emisor es el mismo (cumplimiento de la regla de Kasha). En ese caso sin embargo, esperaríamos que la transferencia de energía fuese competitiva sólo en el estado emisor y en consecuencia los ϕ absolutos fuesen también iguales en ambas bandas de irradiación.

Como no lo son podríamos interpretar los resultados sobre la base que:

- 1.- Estamos interceptando un estado excitado superior de la especie emisora y con una mayor eficiencia en el proceso global de transferencia de energía, cuando se irradia a 254 nm.
- 2.- La transferencia de energía se hace desde el estado emisor pero éste no es poblado con igual eficiencia, cuando se irradia a 254 ó 300 nm.

El análisis de los ϕ de fluorescencia en función de λ para el ligante libre nos muestra que éste es función de la banda de excitación sólo para el ión salicilato y para la especie salicílico. Para éste último la dependencia se deriva de que el valor de ϕ de fluorescencia a 248 está en el límite de detección, no así el de 300 que es un ϕ débil pero medible.

Aunque no resulta simple en lo que a procesos fotofísicos se refiere, establecer cual de las tres formas

posibles del ligante libre es la adecuada de considerar en la especie compleja, para cualquiera de ellos, nuestros resultados parecen indicar que de las dos posibilidades de interpretación dados en relación a los $\phi = \phi(\lambda)$, la primera tendría mayor validez, dado que:

(a) Si la especie fuese equivalente a lo que básicamente no presenta variación de ϕ de fluorescencia, entonces el estado emisor debiera poblarse con igual eficiencia en ambas bandas de excitación y por lo tanto en nuestro sistema debiéramos pensar en que se intercepta un estado excitado superior.

(b) Si la especie fuese equivalente a lo que presenta diferencia en ϕ fluorescencia, como los ϕ fluorescencia varían en sentido inverso a los ϕ redox, también debería pensarse en que la transferencia de energía se hace en un estado excitado superior: aún más, los ϕ de fluorescencia, nos indican que aún en ausencia de coordinación el ligante libre en sus estados excitados superiores (254) tiene caminos que los desactiva sin pasar por el estado emisor.

Finalmente no podemos dejar de mencionar en nuestro análisis, para la banda centrada a 235 la posibilidad que ella misma tenga características de intraligante y de transferencia de carga del complejo. En ese caso podríamos tener un;

$$\phi_{\text{Co}^{2+}} = a \phi_{\text{Co}^{2+}} (\text{TC complejo}) + b \phi_{\text{Co}^{2+}} (\text{IL 235})$$

y donde $\phi_{\text{Co}^{2+}} (\text{IL 235})$ pudiera ser el mismo que el intraligante a 300 nm, el $\phi_{\text{Co}^{2+}}$ total distinto se debería a la contribución de $\phi_{\text{Co}^{2+}} (\text{T. carga})$, a y b corresponde a la contribución de las bandas de T.C y IL respectivamente a la banda de absorción total ($a+b = 1$).

Sin embargo, y como se indicó en el análisis de espectro, no sólo la posición de máximo permanece sino que se conserva el mínimo por lo que la contribución de la T.C no puede justificar un $\Delta\text{Co}^{2+} \approx 0.5$ con un valor para $\phi_{\text{Co}^{2+}} (\text{TC})$ físicamente razonable.

Finalmente no queremos dejar de hacer un comentario en relación al alto $\phi_{\text{Co}^{2+}}$ en la banda de 350 nm asignada a campo ligante por Filipescu para el complejo $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4)^+$, y su eventual implicancia en el análisis de nuestros resultados.

Si aceptamos este valor como verdadero para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ y suponemos que la reacción redox en nuestro caso al irradiar en la banda de 300 nm está asociada a una eventual banda de campo ligante allí existente dado que $\epsilon_{\text{intra}}/\epsilon_{\text{campo}} \approx 50$, el redox real de

esa banda de campo ligante debiera ser $\approx 0.2 \times 50 = 10$ lo que sería un rendimiento realmente espectacular para una banda de campo ligante y aún para una banda de transferencia de carga.

En relación al trabajo mismo, queremos hacer mención a que los autores no hacen ningún comentario en relación a el hallar un primer valor tan alto de ϕ_{redox} para una banda de campo ligante; en general en esas bandas ϕ_{redox} son del orden de 10^{-2} - 10^{-3} , salvo en los casos en que la banda de transferencia de carga recubre parcialmente la primera banda de campo ligante como en el caso del $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{oxalato}$.

En relación al valor informado no podemos hacer un análisis mayor ya que:

- 1.- Para el sistema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ no se hace mención a los filtros usados lo que nos permitiría analizar la pureza de las zonas irradiadas.
- 2.- El trabajo corresponde a 1969 y presenta básicamente un enfoque mecanístico.
- 3.- No hay en bibliografía para sistemas equivalentes en relación a la información de fotoquímica de reducción en la primera banda de campo ligante.

6. CONSIDERACIONES FINALES

6.- CONSIDERACIONES FINALES.-

Nuestros resultados en relación al sistema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]^+$, nos permiten establecer que el apagamiento de la luminiscencia de la especie salicílico (ó de sus aniones)²⁰ al ser coordinada al Co(III) involucra un proceso de transferencia intramolecular de energía hacia el centro metálico como resultado de lo cual se produce un proceso fotoquímico de óxido-reducción.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- K. Kalyanasundaram *Coord. Chem. Rev.* 46, 159-244
(1982).
- 2.- "Photochemistry of Coordination Compounds"
V. Balzani y V. Carassiti
Academic Press, 1970.
- 3.- "Photochemistry of Solutions"
C. A. Parker
Elsevier Publishing Company, 1968.
- 4.- "Fundamentals of Photochemistry"
K. K. Rohatzi-Mukherjee
John Wiley and Sons, 1978.
- 5.- "Concepts of Inorganic Photochemistry"
Ed. by A. Adamson y P. Fleischauer
Cap. 3.
John F. Endicott
John Wiley and Sons Inc. 1975.
- 6.- A. Adamson. *J. Chem Educ.* 60, 10, 797 (1983).

- 7.- Peter Ford J. Chem Educ 60, 10, 829 (1983).
- 8.- A. Vaudo, E. Kantrowitz, M. Hoffman E. Papa
Constantinou y J. Endicot J. A. Chem. Soc. 94, 19,
6655 (1972).
- 9.- F. Basalo y R. Pearson
"Mechanism of Inorganic Reactions"
John Wiley and sons Inc. 1958.
- 10.- P. Ford, R. Watts y M. Berg Kamp Inorg. Chem.
20, 6, 1765 (1981).
- 11 - P. D. Fleischauer. A. Adamson y G. Sartori
Progr. Inorg. Chem. 17, 1 (1972).
- 12.- N. Serpone and M. Hoffman, J. Chem. Educ. 60, 10.
853. (1983).
- 13.- A. Adamson, W. Waltz, E. Zinato. D. Watts,
P. Fleischauer y R. Lindholm
Chem. Rev. 68, 541, (1968).
- 14.- Y. Yamamoto. Bull. Chem Soc. Jpn 52, 1, 84 (1979).
- 15.- A. Vaudo, E. Kantrowitz, M. Hoffman E. Papa
Constantinou y J. Endicot J. A. Chem. Soc. 94, 19,
6655 (1972).

- 16.- V. Cope, S. Chem. y M. Hoffman J. Am. Chem. Soc.
25, 10, 3116, (1973).
- 17.- J. Endicott y M. Hoffman J. Am. Chem. Soc.
87, 15, 3348 (1965).
- 18.- Concepts of Inorganic Photochemistry.
Adamson Fleischauer
Parte IV-B Ed. Zinato pág. 143
John Willey and Sons 1975.
- 19.- A. Adamson, A. Vogler, I. Lantzke, J. Phys Chem.
73, 12, 4185 (1969).
- 20.- M. Pino. "Efecto que sobre la luminiscencia del
ácido salicílico presenta el ión $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ "
tesis para optar al grado de licenciado en Ciencias
Químicas.
- 21.- a) Weller. A. Naturwissenschaften 42, 175 (1955).
b) Weller, A. Z. Elektrochemie, 60 1114 (1956).
- 22.- K. Sandros Acta. Chem. Scand. Sec. A 30, 761,
(1976).

- 23.- A. V. Acuña, J. Catalán y F. Toribio J. Phys. Chem. 85, 241, (1981).
- 24.- R. López Delgado y Sylvain Lazave J. Phys Chem. 85, 763 (1981).
- 25.- K. Smith y K. Kaufmann J. Phys Chem 85, 2895, (1981)
- 26.- F. Toribio, J. Catalán, F. Amat y A. V. Acuña J. Phys Chem 87, 817 (1983).
- 27.- Inorganic Syntheses Vol. 6, pág. 173-174
Mc Graw Hill Book Company 1960.
- 28.- A. Vogel "Química analítica cuantitativa"
Vol I, 2^{da} Edición Editorial Kapeluz,
Publicado por Longmans, Green and Co, Londres
pág. 648.
- 29.- a) C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London)
A 220, 104 (1953).
b) C. G. Hatchard Awd. C. A. Parker Proc. Roy.
Soc. (London) A 235, 518 (1956).
- 30.- J. Calvert and J. Pitts Photochemistry John Willey
and Sons Inc. 1966 pág. 783.

- 31.- C. G. Guilbault Practical Fluorescence Theory,
Methods and Techniques Maral Dekker, Inc, 1973
pág. 14.
- 32.- H. Way and N. Filipescu Inorg. Chem. 8, 8, 1609
(1969).
- 33.- M. Dash and A. Dash J. Inorg. Nucl. Chem. 38,
571, (1976).
- 34.- J. Mora "Hidrólisis ácida del ión $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^+$
Tesis para optar al grado de Licenciado en ciencias
con mención en Química 1985.

APENDICE I

TABLA 8: ϵ de ácido salicílico y del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal}]^+$,
en las líneas de emisión de la lámpara.

λ	ácido salicílico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Sal}]^+$
222	4350	15450
232	7250	14550
236	8200	15450
238	8250	15200
240	7980	14950
248	3150	10400
253	900	6450
265	350	2150
270	550	1750
275	900	1750
280	1300	2050
289	2400	2750
296	3200	2950
302	3600	2750
312	2850	1650
313	2650	1550
334	150	100
365	0	0
366	0	0
404	0	0
405	0	0
406	0	0
407	0	0
436	0	28
546	0	50
577	0	28
578	0	24
579	0	24

APENDICE II

Cálculo de ϕ haciendo uso de la ecuación 30.

a) Banda 300 nm (filtro UG-11)

Se ejemplifica con una de las determinaciones. La corrección por efecto filtro se calculó determinando el valor de la

$$\frac{\epsilon_i(\lambda) c_i}{\sum_i \epsilon_i(\lambda) c_i} = Y(\lambda) \text{ haciendo uso de los valores de } c_i \text{ exper}$$

imentales y los valores de ϵ_i obtenidos de la tabla 8 a cada longitud de onda de interes.

λ	$Y(\lambda)$
280	0.61
289	0.53
296	0.48
302	0.43
312	0.37
313	0.37
334	0.40

$$\frac{1}{n} \sum Y(\lambda) = \text{factor de corrección por efecto filtro.}$$

La corrección por absorción parcial de la \bar{I}_m se hizo haciendo uso también de los valores de la tabla 8 y la intensidad de cada una de las líneas de la lámpara medidos en unidades arbitrarias.

TABLA 9: Intensidades relativas líneas emisión lámpara³⁰.

λ (nm)	I (unidades arbitrarias)	$\sum \epsilon_i c_i l_i$ ($c = 10^{-3}$)
265	6	2.5
270	4	2.3
275	3	2.65
280	9	3.35
289	6	5.15
296	16	6.15
302	23	6.35
312	48	4.5
334	8	0.25
366	54	0

De acuerdo a los valores de $\epsilon c l$ las únicas longitudes de onda que deben ser tenidos en cuenta en la Σ en el término $1 - \sum_{\lambda} 10^{-\sum \epsilon_i c_i l_i} f(\lambda)$ corresponden a $\lambda = 334 \text{ nm}$ $\lambda = 366 \text{ nm}$: así resulta;

$$1 - \left[0,6 \cdot \frac{8}{177} + 1 \cdot \frac{54}{177} \right] = 0,67$$

En consecuencia la intensidad de la radiación que llega a la celda cuando se hace uso del filtro UG-11 es sólo absorbida en un 67%.

Un razonamiento equivalente corresponde a considerar que si:

(a) a 344 nm solo se absorbió un 0.4 de la intensidad de esa línea que es transmitida por el filtro (8) lo que corresponde a (3.2), por lo tanto no se absorbió (4.8).

(b) a 366 nm la intensidad total de esa línea (54) no fue absorbida.

En consecuencia $(54 + 4.8) = 58.8$ corresponde a la intensidad no absorbida y $(177 - 58.8) = 118.2$ a la intensidad absorbida lo que corresponde al 67% y por lo tanto nuevamente:

b) Banda 250 nm (Filtro FI-254).

El efecto filtro para esta banda fue calculado de igual forma que para la banda de 300 nm.

λ	$f(\lambda)$
232	0.67
236	0.65
238	0.65
240	0.65
248	0.77
253	0.88
265	0.85
270	0.74
275	0.66
280	0.61

donde $\frac{1}{n} \sum f(\lambda)$ corresponde al factor de corrección por efecto filtro.

En este caso, sin embargo la absorción de luz es total.

