



Universidad Nacional de la Patagonia San
Juan Bosco

Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud

Departamento de Química

**DETERMINACIÓN DEL
RENDIMIENTO CUÁNTICO DE
DESCOMPOSICIÓN DEL 2,5-
DIBROMOTIOFENO EN
METANOL Y ACETONITRILO**

Trabajo Final de la carrera Licenciatura en Química

Estudiante: Cecilia Belén Huentemilla

Directora: Dra. Marta Susana Díaz

Comodoro Rivadavia
2023

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Marta Díaz, quien me acompañó no solamente durante la realización del trabajo final, sino que a lo largo de toda la carrera. También a los equipos de investigación quienes utilizan el laboratorio 362, quienes me permitieron utilizar dicho espacio para realizar la parte experimental del trabajo.

A la beca interna de iniciación a la investigación PM-Q.

Un agradecimiento especial para la Dra. Martina Cretton, quien en épocas de pandemia, me proporcionó pipetas Pasteur de vidrio.

A todos aquellos profesores quienes dejaron una huella en mí como estudiante, y por supuesto a mis compañeros de la Catedra Practicas del Laboratorio Químico, quienes conforman un hermoso grupo de trabajo (Marta, Alba, Guadalupe, Fabio, Darío, Sebastián y Emanuel).

Al Ministerio de Ambiente y Control del Desarrollo Sustentable de Chubut, especialmente a la Directora del Departamento de Control Ambiental de Hidrocarburos, Lic. Jordana Mrla y a todo el equipo de hidrocarburos, quienes siempre me impulsaron para estar en donde estoy, y confiaron en mí como profesional para formar parte de su equipo. Muchas gracias por todo (Dani, Rocío, Euge, Carlos, Cristian y Nico).

A mi familia, a mi papá y mamá, que jamás me soltaron la mano, sin ellos no estaría acá culminando esta hermosa carrera. A mis hermanas y hermanos (Rocío, Luciano, Sabri, Marcos, Abril y Aylen), que siempre estuvieron conmigo de una forma u otra.

A mi compañero de vida que encontré cursando, quien fue y sigue siendo mi pilar, tanto en lo académico como en lo personal.

A mis amigas de toda la vida (Lilén y Coty), las cuales nunca me reprocharon el no poder juntarnos frecuentemente, pero son las que estuvieron y siguen estando conmigo. A mis amigos que fui haciendo a lo largo de mi paso por la Universidad, quienes hoy son incondicionales (Fiamma, Cyn, Guada, Joha, Pau, Ceci, Romi, Raúl, Fran, las Micas, Barbi, etc).

A mis compañeros de carrera (Colo, Johana, Caro, Fer, Camilo, Nahuel, Franco, Brenda, Osmar) con quienes forjamos un grupo hermoso, acompañándonos y apoyándonos mutuamente, los quiero infinito.

Al Centro de Estudiantes de Naturales, quien fue un segundo hogar, donde conocí mucha gente, tanto compañeros como docentes.

Por último a la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, la cual cuenta con personas hermosas que siempre supieron solucionarme los problemas de estudiante, especialmente a Any quien me facilitó los permisos que se requerían para ingresar a la UNPSJB durante el año 2021, y una mención especial al Sistema de Tutorías que me permitió conocer a estudiantes de la carrera y con quien hoy sigo manteniendo relación como compañeros.

ÍNDICE

1-	Introducción.....	1
1.1	Conceptos generales de cinética química.....	1
1.1.1	Velocidad de reacción.....	1
1.1.2	Leyes y coeficiente de velocidad.....	2
1.1.3	Leyes integradas de velocidad.....	3
1.1.3.1	Reacciones de primer orden.....	3
1.1.3.2	Reacciones de segundo orden.....	4
1.1.3.3	Reacciones de pseudo primer orden.....	4
1.2	Fotoquímica.....	5
1.2.1	Rendimiento cuántico.....	5
1.2.2	Ferrioxalato de potasio como actinómetro químico.....	7
1.3	Antecedentes del tema de estudio.....	8
2-	Objetivos.....	11
2.1	Objetivo general:.....	11
2.2	Objetivos específicos.....	11
3-	Materiales:.....	12
3.1	Reactivos y solventes utilizados.....	12
3.2	Materiales.....	14
3.3	Instrumental.....	15
3.3.1	Balanza Analítica Digital.....	15
3.3.2	Espectrofotómetro.....	15
3.3.3	Computadora.....	16
4-	Preparación de las soluciones en los distintos solventes.....	16
4.1	Solución del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol.....	16
4.2	Preparación de soluciones para actinometría con ferrioxalato de potasio.....	16
5-	Métodos Experimentales.....	17
5.1	Descripción de las condiciones experimentales de los estudios cinéticos.....	17
5.2	Estudio de la reacción fotoinducida del 2,5-dibromotiofeno. Obtención de los espectros y máximos de absorción en cada solvente.....	17
5.3	Curvas de calibración para determinación del coeficiente de absorción molar.....	18
5.4	Determinación del coeficiente de velocidad de la reacción.....	18
5.5	Actinometría química con ferrioxalato de potasio. Descripción del método experimental..	18

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

5.6 Variación lineal del número de iones Fe^{2+}	20
6- Tratamiento de los datos obtenidos espectrofotométricamente.....	21
6.1 Promedio o media aritmética.....	21
6.2 Desviación estándar	21
6.3 Regresión lineal	21
6.4 Determinación de errores de la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión	22
6.5 Coeficiente de determinación.....	23
6.6 Cálculo del rendimiento cuántico de fotodescomposición	23
6.7 Ley de Lambert-Beer	24
7- Resultados y Discusión	25
7.1 Ley de Lambert-Beer	25
7.2 Determinación del coeficiente de absorción molar	25
7.3 Reacción fotoinducida del 2,5 dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo.....	27
7.4 Determinación de los coeficientes de velocidad	28
7.5 Selección de la técnica de determinación del rendimiento cuántico de descomposición de 2,5-dibromotiofeno en los solventes seleccionados	31
7.6 Determinación del rendimiento cuántico de fotodescomposición en los distintos solventes y condiciones.....	32
8-Conclusiones	34
9-Bibliografía.....	35

1- INTRODUCCIÓN:

1.1 *Conceptos generales de cinética química.*

La cinética química es una rama de la fisicoquímica, complementaria de otras ramas, que estudia la velocidad de las reacciones químicas, los factores que la afectan y el mecanismo por el cual transcurren [1].

Dentro de los factores que influyen se encuentran: la concentración, la temperatura, la presión, etc., la relación entre la velocidad y la concentración, de ser posible se expresa en forma de una ley empírica, una vez realizada la relación, lo siguiente es interpretar estas leyes en términos de mecanismo de reacción [2].

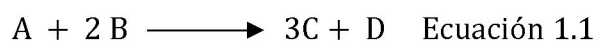
Los cambios pueden tener lugar en la fase gaseosa, líquida o sólida de una sustancia. Una reacción que ocurre en una sola fase generalmente se denomina reacción homogénea, mientras que una reacción que tiene lugar en una interfaz entre dos fases se conoce como reacción heterogénea [3].

1.1.1 *Velocidad de reacción.*

Se define como velocidad de reacción a la variación por unidad de tiempo, de la concentración de un reactante o de un producto. La velocidad depende de la concentración de los reactantes, y en algunos casos especiales, también de la de los productos, al modificarse la concentración varía la velocidad [2].

La velocidad de una reacción depende de la naturaleza de las sustancias, temperatura y concentración de reactivos [4].

Consideremos una reacción de forma:



en determinado momento la concentración molar de un componente J es [J], a partir de la estequiometría de reacción de la ecuación 1.1, se deduce:

$$\frac{d [D]}{d t} = \frac{1}{3} \frac{d [C]}{d t} = - \frac{d [A]}{d t} = - \frac{1}{2} \frac{d [B]}{d t} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

de manera que existen diferentes formas de expresar la velocidad de reacción, en general, la velocidad de reacción se define como:

$$v = \frac{1}{v_j} \frac{d[J]}{d t} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde ν_j es el número estequiométrico de J, el cual es negativo si se trata de un reactivo y positivo si es el producto, con las concentraciones en moles por L y el tiempo en segundos, las velocidades de reacción presentan las unidades $[\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}]$ [5].

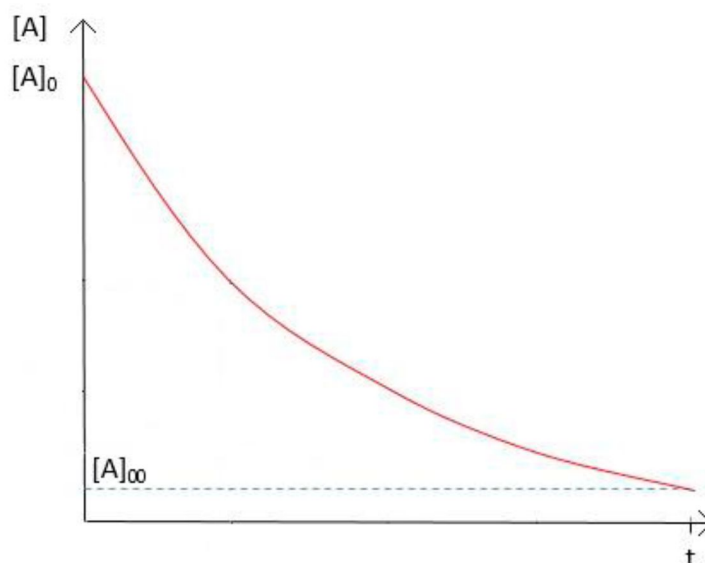


Figura 1.1: Concentración de un reactivo en función del tiempo.

1.1.2 Leyes y coeficiente de velocidad.

La ley de velocidad es una ecuación que relaciona y expresa la velocidad de reacción, en función de las concentraciones de todas las especies de las cuales depende, en un determinado tiempo; se obtiene de manera experimental, y en general tiene la forma que se indica en la ecuación 1.4.

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde [A] y [B] son las concentraciones de las especies participantes y k , α y β son constantes. El coeficiente k es el coeficiente de velocidad de la reacción, el cual es independiente de las concentraciones, y en general depende de la temperatura [6], también denominada velocidad específica; por otra parte α y β , se denominan orden de reacción parcial, son los órdenes de reacción respecto a cada especie [5].

El orden global de la reacción, es la suma de los órdenes parciales ($\alpha + \beta + \dots$). El orden de reacción debe determinarse experimentalmente y puede no tener relación alguna con el coeficiente estequiométrico de esa sustancia en la ecuación química [6], los mismos pueden ser positivos o negativos, enteros, nulo o fraccionarios [3].

La ley de velocidad proporciona información acerca del mecanismo de la reacción, ya que cualquier mecanismo propuesto debe ser consistente con la ecuación de velocidad [5].

1.1.3 Leyes integradas de velocidad.

Las ecuaciones de velocidad son ecuaciones diferenciales, y es necesario integrarlas para hallar las concentraciones en función del tiempo. En un gran número de casos se pueden obtener ecuaciones analíticas sencillas que resultan muy útiles.

Algunas reacciones obedecen a una ecuación de **orden cero**, de manera que su velocidad es independiente de la concentración de los reactivos, se expresa:

$$v = k \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Solo las reacciones heterogéneas pueden tener ecuaciones de velocidad con un orden global nulo.

1.1.3.1 Reacciones de primer orden:

Para una reacción del tipo: $A \longrightarrow$ productos, la ecuación de velocidad es:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Para resolver la ecuación diferencial se reagrupa $[A]$ y t , quedando de la siguiente manera:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Integrando

$$\int_{[A]_1}^{[A]_2} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_1}^{t_2} k dt \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$\ln \frac{[A]_2}{[A]_1} = -k(t_2 - t_1) \quad \text{Ecuación 1.9}$$

La ecuación 1.9, es válida para dos tiempos cualesquiera de la reacción, cuando $[A] = [A]_0$ y $t = 0$, la ecuación queda

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{Ecuación 1.10}$$

ó

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Para una reacción de primer orden, $[A]$ decrece de forma exponencial con respecto al tiempo, es decir que, la velocidad de reacción decrece en forma exponencial con el tiempo.

La representación gráfica de $\ln [A]/[A]_0$ en función tiempo, da una línea recta de pendiente $-k$, de esta manera se puede determinar el coeficiente de velocidad a partir de datos experimentales [7].

1.1.3.2 Reacciones de segundo orden:

Hay dos formas comunes de reacciones de segundo orden:

Si la reacción es: $A \longrightarrow$ productos, la ecuación de velocidad es:

$$v = k [A]^2 \quad \text{Ecuación 1.12}$$

Si la reacción es: $A + B \longrightarrow$ productos, la ecuación de velocidad es:

$$v = k [A][B] \quad \text{Ecuación 1.13}$$

donde A y B son dos reactivos diferentes.

Si la ley de velocidad tiene la forma de la ecuación 1.12 se procede a reagrupar y posteriormente integrar:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2 \quad \text{Ecuación 1.14}$$

$$\int_{[A_1]}^{[A_2]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{[t_1]}^{[t_2]} dt \quad \text{Ecuación 1.15}$$

$$\frac{1}{[A]_1} - \frac{1}{[A]_2} = -k (t_2 - t_1) \quad \text{Ecuación 1.16}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad \text{Ecuación 1.17}$$

Una representación de $1/[A]$ en función del tiempo t , da una línea recta de pendiente k .

1.1.3.3 Reacciones de pseudo primer orden:

En ciertas ocasiones, la concentración de uno de los reactivos se encuentra en gran exceso, es decir, su concentración se mantiene constante a lo largo de la reacción, si la ley de velocidad se expresa según la ecuación 1.13:

$$v = k [A][B]$$

se puede aproximar que $[B] = [B]_0$ y entonces la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$v = k' [A] \quad \text{Ecuación 1.18}$$

en donde k' es $k[B]_0$. La ecuación 1.20, tiene la forma de una ecuación de primer orden y se la denomina **ecuación de pseudo-primer orden** [5].

1.2 Fotoquímica

La fotoquímica trata del estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas, tanto en las velocidades como en el mecanismo de las reacciones iniciadas por la acción de la luz. Estas implican la iniciación de una reacción química a través de la absorción de un fotón por un átomo o molécula. En estas reacciones, los fotones se pueden concebir como reactantes y la iniciación de la reacción ocurre cuando se absorbe el fotón [8].

Los átomos y moléculas absorben radiación, con la absorción de un cuanto de energía, suficientemente grande, puede romperse una molécula. Tal absorción conduce a la excitación de la misma; y si la activación es suficientemente grande, puede resultar en una reacción química. De esta manera, la luz absorbida afecta la velocidad de una reacción química y con frecuencia produce cambios químicos.

En las reacciones fotoquímicas, la velocidad también se modifica al variar la intensidad de la luz utilizada en la irradiación, el número de moléculas activadas depende de la intensidad de la luz, y la concentración de las moléculas activadas será proporcional a dicha intensidad luminosa a que el reactivo se halla expuesto. Las reacciones fotoquímicas son importantes en una amplia variedad de áreas [4].

1.2.1. Rendimiento cuántico

La velocidad de una reacción fotoquímica se puede cuantificar mediante el rendimiento cuántico, también llamado eficiencia cuántica, el cual se define como [9]:

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo}}{\text{número de fotones absorbidos por unidad de tiempo}} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

y da el número de moléculas observadas para llevar a cabo la transformación química, por cada cuanto de energía absorbida [4]. El conocimiento del rendimiento cuántico es fundamental para la fotoquímica [10].

Para calcular el rendimiento cuántico de una reacción, debemos conocer el número de fotones absorbidos durante la reacción y, en consecuencia, la tasa de fotones incidentes [10]. Existe una técnica denominada actinometría para determinar el flujo de fotones para un sistema de geometría específica y en un dominio espectral bien definido; el caso más favorable es cuando la luz incidente es monocromática [9, 10].

El término actinómetro comúnmente indica dispositivos utilizados en el rango espectral Ultravioleta (UV) y visible. En mediciones actinométricas absolutas, un dispositivo físico (como un fotomultiplicador, un fotodiodo, un bolómetro) convierte la energía o el número de fotones incidentes en una señal eléctrica cuantificable. Sin embargo, el método más comúnmente utilizado se basa en un actinómetro químico, una sustancia de referencia que experimenta una reacción fotoquímica cuyo rendimiento cuántico es conocido, calibrado contra un dispositivo físico, actinómetros bien

estudiados o por métodos colorimétricos [9]. En un actinómetro químico, la conversión fotoquímica está directamente relacionada al número de fotones absorbidos debido a que la acción química de la luz significa un cambio químico reversible o irreversible [11].

La medición de la velocidad de reacción permite el cálculo del flujo de fotones absorbidos (el flujo de fotones incidentes se calcula a partir de la relación $N_{\text{Abs},\lambda} = N_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{\lambda}})$), siempre que la absorbancia A_{λ} sea constante $\pm 10\%$ durante el tiempo de irradiación. [11]

A diferencia de los detectores físicos, los actinómetros químicos bien establecidos conducen a mediciones precisas de radiación absoluta, siempre que se empleen de acuerdo con los procedimientos recomendados. Se ha demostrado que estos son reproducibles y no exigen ninguna recalibración [11].

Un buen actinómetro químico debe cumplir con los siguientes requisitos:

- a- El rendimiento cuántico debería ser, en la medida de lo posible, independiente de la longitud de onda de excitación, la temperatura, la concentración, las trazas de impurezas y el oxígeno [9].
- b- El sistema fotoquímico debe ser sencillo y bien estudiado [11].
- c- La fotorreacción debe ser reproducible en condiciones experimentales bien definidas y fácilmente controlables [11].
- d- Se desea un rango espectral utilizable amplio y un rendimiento cuántico [11].
- e- El número de moléculas que reaccionan debe determinarse con un método analítico conveniente y rápido, se prefiere el análisis espectrofotométrico directo [9].
- f- El coeficiente de absorción molar debe ser grande para obtener una buena sensibilidad [10].
- g- El manejo del sistema fotoquímico y la evaluación del número de fotones absorbidos debe ser simple y directo [11].
- h- Los componentes químicos deben ser térmicamente estables para excluir complicaciones por reacciones oscuras [11].
- i- El material actinométrico debe ser fácil de sintetizar y purificar. Preferiblemente debería estar disponible comercialmente, y la eliminación de los residuos debe ser sencilla [11].

Cada actinómetro químico, cuenta con desventajas y es apropiada una selección cuidadosa entre los distintos sistemas, dependiendo del experimento previsto [11].

1.2.2. Ferrioxalato de potasio como actinómetro químico.

La actinometría con ferrioxalato de potasio [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], es la más confiable y práctica para luz UV y visible, en el intervalo 254 nm- 510 nm, propuesto por primera vez por Hatchard y Parker en 1956 [9].

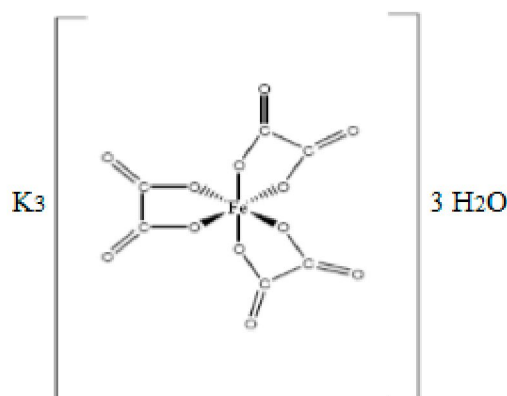


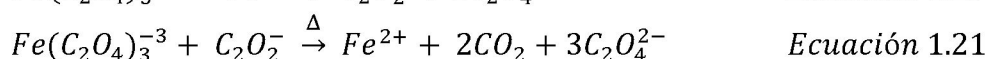
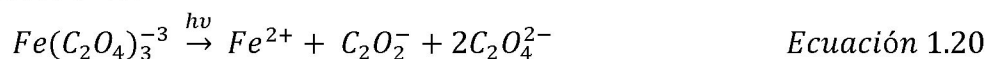
Figura 1.2: Estructura del actinómetro ferrioxalato de potasio.

El ferrioxalato de potasio es un actinómetro químico de uso general ideal, sus ventajas son [12]:

- 1- Alta sensibilidad; es aproximadamente mil veces mayor que actinómetros utilizados normalmente, en el intervalo 254-510 nm.
- 2- Alta precisión; es considerablemente más preciso para medir intensidades de luz bajas.
- 3- Gama de longitudes de onda largas; altas eficiencias cuánticas se extienden hasta al menos 510 nm.
- 4- Gran estabilidad de los fotolitos y de los productos de fotólisis.
- 5- Sencillez en el uso.
- 6- Operación en un rango muy amplio de intensidades.
- 7- Aplicable a la medición de una amplia gama de valores de dosis de radiación total.
- 8- La eficiencia cuántica, es independiente de la composición de la solución.

El ferrioxalato de potasio, se ha utilizado con éxito, pero su uso está restringido a longitudes de onda inferiores a 254 nm porque los datos de rendimiento cuántico no están disponibles por debajo de esta longitud de onda, este actinómetro presenta un problema intrínseco por debajo de 254 nm: la absorción de luz por los productos de fotólisis [13].

Bajo la excitación de la luz, el ferrioxalato de potasio se descompone de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La cantidad de iones ferrosos formados durante un período de irradiación se controla mediante la conversión al complejo trisfenantrolina coloreado. Los iones férricos originales no se complejan apreciablemente con la fenantrolina y el complejo no absorbe a 510 nm. [9]. Debido a que la formación de color es bastante lenta, la misma se acelera considerablemente con la adición de fluoruro de amonio, presumiblemente debido a la eliminación de la interferencia del ion férrico [14].

La actinometría de ferrioxalato de potasio es más sensible que todos los métodos propuestos hasta el momento y también es más conveniente. La sensibilidad del método se basa en el elevado valor del coeficiente de absorción molar del complejo, $\epsilon = 11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ [12].

Para trabajar con ferrioxalato de potasio como actinómetro químico, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Los tiempos de irradiación se eligen de modo que la absorbancia del complejo a 510 nm esté entre 0,4 y 1,0. El fin es evitar el consumo de más de 10% de ferrioxalato de potasio. Esta restricción se debe al elevado rendimiento cuántico ($\Phi_{\text{Act } 254 \text{ nm}} = 1,25$) [10].
- 2) Debido a que las soluciones de ferrioxalato de potasio también absorben luz en el dominio visible, este actinómetro debe usarse en ausencia de cualquier fuente de luz parásita o con una fuente de luz roja [10].
- 3) El tiempo de reacción en reposo y en la oscuridad, es de al menos de 30 minutos hasta 1 hora, luego de transcurrido este tiempo, los valores de absorbancia se mantienen estables [15].
- 4) Las soluciones de 1,10- fenantrolina se deben almacenar en la oscuridad y por un periodo máximo de 3 meses [15].
- 5) Como precaución, se debe agregar la solución de acetato de sodio (solución buffer), antes de la 1,10-fenantrolina [15].
- 6) El oxígeno no debe ser necesariamente excluido, debido a que el actinómetro de ferrioxalato de potasio no se ve afectada por la presencia de este gas [12].
- 7) Se debe comprobar la linealidad de los resultados con el tiempo de irradiación [12].

El procedimiento seguido por Hatchard y Parker, indica que el ferrioxalato de potasio puro se puede preparar fácilmente mezclando 3 volúmenes de oxalato de potasio 1,5 M con 1 volumen de cloruro férrico 1,5 M con agitación vigorosa, el precipitado debe recristalizarse, preferiblemente tres veces, en agua tibia y los cristales se secan por aspiración y se secan en una corriente de aire a 45°C. La composición corresponde a $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La solución debe almacenarse en frasco de color ámbar en una habitación oscura, si se mantienen en las condiciones correspondientes, se conservan durante tiempos prolongados [12].

Por otra parte, Baxendale y Bridge, proponen una forma más conveniente para obtener el actinómetro, consiste en preparar una mezcla de soluciones de alumbre férrico y oxalato de potasio en las concentraciones adecuadas y conduce a la misma solución del ión complejo que se obtiene al disolver la sal sólida [14]. Esta última es la técnica utilizada en el presente trabajo.

1.3 Antecedentes del tema de estudio.

El tiofeno ($c\text{-C}_4\text{H}_4\text{S}$) es un compuesto heterocíclico de cinco miembros, que contiene cuatro átomos de carbono y un átomo de azufre en el anillo. La deslocalización de los pares de electrones solitarios en el azufre, en el sistema π conjugado, hace que el tiofeno se comporte como un compuesto aromático. Esta deslocalización de electrones hace que tanto el tiofeno, como sus derivados, sean una entidad fundamental y de importancia para la fabricación de diversos materiales, que muestran

propiedades electrónicas y ópticas inusuales. La fotoquímica del tiofeno, especialmente en la región ultravioleta, ha sido objeto de numerosas investigaciones, tanto experimentales como teóricas [16].

El 2-bromotiofeno y el 3-bromotiofeno son materias primas importantes para las industrias químicas y se han utilizado para sintetizar oligotiofenos, que muestran características conductoras, semiconductoras, ópticas no lineales y cristalinas líquidas. Estos son los compuestos heteroaromáticos bromizados más simples y tienen dos cromóforos, es decir, un enlace C-Br y un sistema de electrones π aromáticos. Existe una absorción competitiva entre estos dos cromóforos cuando las moléculas absorben un fotón en la longitud de onda de 267 nm [17].

La descomposición fotoquímica del 2-bromotiofeno fue estudiada a 254 nm, mediante CG-MS, en diferentes solventes, donde se identificó tiofeno como producto principal y no se detectaron productos de sustitución [18].

También, se investigó, la fotodebromación del 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno al irradiarlos a 254 nm en un solvente dador de hidrógeno, y mostró que produce tiofeno como principal producto de reacción. [19]. En base a los datos experimentales obtenidos, se propuso un posible mecanismo que involucra la escisión homolítica del enlace C-Br, en el bromotiofeno fotoexcitado resultó de la formación de un complejo π entre el radical tienilo y el radical bromo en la jaula del solvente, produciéndose luego la abstracción de H del solvente [20]. Los rendimientos cuánticos de descomposición de ambos bromotiofenos, determinados en solventes como ciclohexano, dietiléter, metanol, etanol y 2-propanol, son del mismo orden, se encuentran en el intervalo de 0.04 – 0.10, y la presencia oxígeno no exhibe ningún efecto sobre el rendimiento [21].

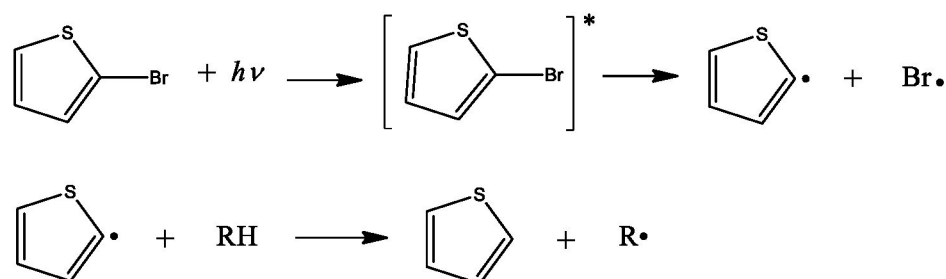


Figura 1.3: Productos de fotodescomposición del 2-bromotiofeno vía radicalaria.

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

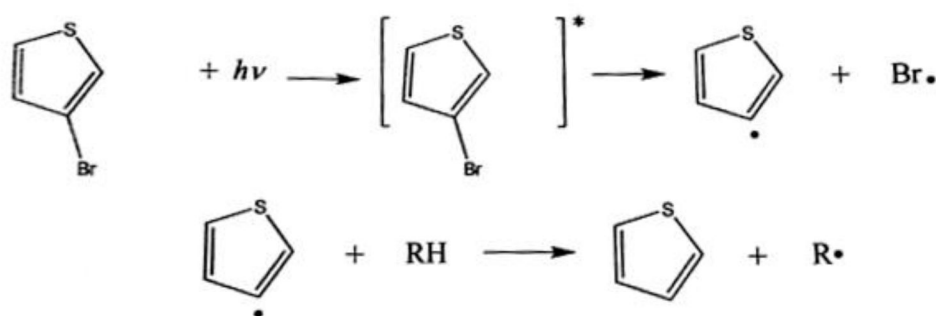


Figura 1.4: Productos de fotodescomposición del 3-bromotiofeno vía radicalaria.

Se investigaron los mecanismos de disociación del enlace C-Br de 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno a 267 nm utilizando la técnica de formación de imágenes de velocidad iónica. Sin embargo, la dinámica de disociación del 2-bromotiofeno y el 3-bromotiofeno, como haluros de tienilo simples, rara vez se estudió y la información sobre los estados excitados involucrados en los procesos de fotodisociación y los mecanismos de disociación del enlace C-Br aún no están claros [17].

A continuación se presentan los coeficientes de velocidad y los rendimientos cuánticos obtenidos mediante fotólisis para diferentes halotiofenos, reportados en bibliografía:

Halotiofeno	Solvente	Ambiente	k (s^{-1})	Φ	REF
2-Bromotiofeno	Metanol	aireado	$(5,43 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,071 \pm 0,006$	[22]
		en atmósfera de N_2	$(5,48 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,063 \pm 0,005$	[22]
	Acetonitrilo	aireado	$(3,66 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,046 \pm 0,006$	[22]
		en atmósfera de N_2	$(3,23 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,043 \pm 0,006$	[22]
3-Bromotiofeno	n-heptano	aireado	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$0,051 \pm 0,0001$	[23]
		en atmósfera de N_2	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,057 \pm 0,0001$	[23]
	Etanol	aireado	$(5,1 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$0,073 \pm 0,002$	[23]
		en atmósfera de N_2	-	$0,089 \pm 0,002$	[23]
	Metanol	aireado	$(2,69 \pm 0,22) \times 10^{-5}$	$0,065 \pm 0,022$	[24]
		en atmósfera de N_2	-	$0,086 \pm 0,007$	[24]
	Acetonitrilo	aireado	$(1,90 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$0,056 \pm 0,010$	[24]
		en atmósfera de N_2	-	$0,099 \pm 0,020$	[24]
2,5- diiodotiofeno	Metanol	aireado	$(2,80 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$0,37 \pm 0,02$	[25]

Tabla 1.1: Datos obtenidos de bibliografía para el 2-bromotiofeno, 3-bromotiofeno y 2,5-diiodotiofeno en diversos solventes, con su correspondiente desviación estándar (DS).

Si bien hasta el momento, no se encuentra información sobre la fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno, se infiere que la reacción es similar a sus análogos monohalogenados y diiodados.

2- OBJETIVOS:

2.1 *Objetivo General:*

- Determinar el rendimiento cuántico de fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol a temperatura ambiente, utilizando como actinómetro el ferrioxalato de potasio.

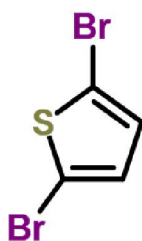
2.2 *Objetivos Específicos:*

- Determinar la variación de la concentración del 2,5-dibromotiofeno con el tiempo de fotólisis.
- Analizar la influencia de factores que afectan la velocidad de la reacción, tales como: concentración del reactivo, solventes de diferente polaridad, presencia/ ausencia de oxígeno, etc.
- Comparar los resultados obtenidos en este trabajo, con los obtenidos de literatura, para el 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno.

3- MATERIALES:

3. 1. *Reactivos y solventes utilizados:*

El reactivo utilizado fue el 2,5-dibromotiofeno provisto por Sigma Aldrich Co, sin más purificaciones, con las siguientes características:



Fórmula molecular: $C_4H_2Br_2S$

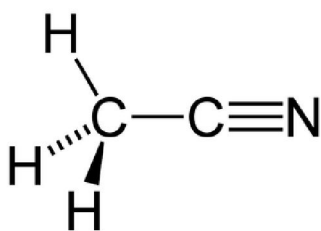
CAS: 3141-27-3

Masa Molar: 241.93 g/mol

Pureza: 95%

Los solventes utilizados para realizar la fotodescomposición fueron dos:

Acetonitrilo de grado H.P.L.C. provisto por Sintorgan, con las siguientes características:



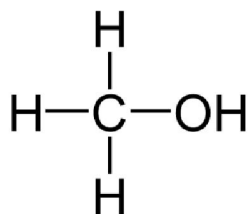
Fórmula molecular: C_2H_3N

CAS: 70-05-8

Masa Molar: 41.05 g/mol

Pureza: 99.5%

Metanol de grado H.P.L.C. provisto por Sintorgan con las siguientes características:



Fórmula molecular: CH_3O

CAS: 67-56-1

Masa Molar: 32.04 g/mol

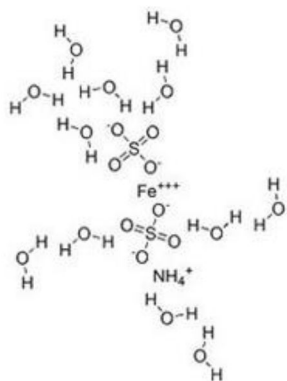
Pureza: 99.9%

Para realizar la actinometría química se utilizó el actinómetro Ferrioxalato de potasio utilizando las técnicas recomendadas por Baxendale y Bridge [13].

Las soluciones que se utilizaron se prepararon a partir de los siguientes reactivos:

Alumbre férrico provisto por BIOPACK con las siguientes características:

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

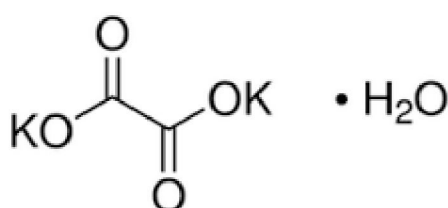


Fórmula molecular: $\text{FeH}_4\text{NO}_8\text{S}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

CAS: 7783-83-7

Masa Molar: 482.20 g/mol.

Oxalato de potasio provisto por Cicarelli con las siguientes características:

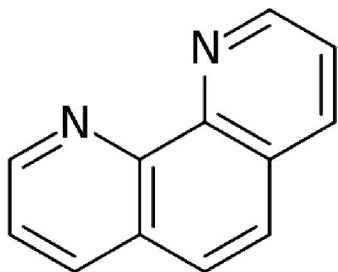


Fórmula molecular: $\text{K}_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CAS: 6487-48-5

Masa Molar: 184.23 g/mol.

1,10-fenantrolina provisto por BIOPACK con las siguientes características:

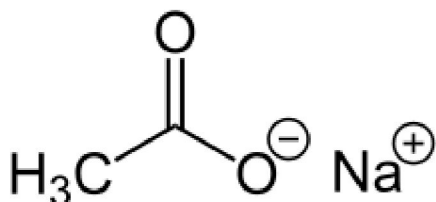


Fórmula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$

CAS: 5144-83-8

Masa Molar: 198.23 g/mol.

Acetato de sodio provisto por Anedra con las siguientes características:



Fórmula molecular: $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3\text{Na}$

CAS: 127-09-3

Masa Molar: 82.03 g/mol

Fluoruro de sodio provisto por Pro-Analysis con las siguientes características:



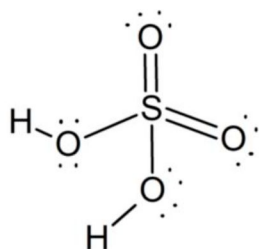
Fórmula molecular: NaF

CAS: 7681-49-4

Masa Molar: 41.99 g/mol

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

Ácido sulfúrico provisto por Cicarelli con las siguientes características:



Fórmula molecular: H₂SO₄

CAS: 7664-93-9

Masa Molar: 98.08 g/mol.

Todos los reactivos que se utilizaron fueron obtenidos comercialmente y no se les realizó purificación adicional.

3.2 Materiales:

Los materiales utilizados en este trabajo fueron:

- Matraces aforados de vidrio de 5, 10 y 50 mL
- Matraces aforados de plástico de 250 mL
- Pipetas graduadas de simple aforo de 1, 2 y 5 mL
- Propipeta
- Pipeta Pasteur de Vidrio
- Vasos de precipitado de 10 y 25 mL
- Celda de cuarzo de 1cm de paso óptico y de 4 mL de capacidad con tapón de teflón.
- Tips de plástico de 1 µL
- Micropipeta Labsystems Finnpipette de volumen variable 0.5-10 µL
- Lámpara de mercurio de baja presión Cathodeon TUV 6W E27 con longitud de onda de 254 nm
- Jeringa de vidrio Hamilton Co, de 10 µL
- Jeringa de plástico 1 mL
- Varilla de vidrio

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

- Cronómetro
- Manguera de látex
- Lámpara de luz roja
- Tubo de gas nitrógeno ARGON SA

3.3 Instrumental:

3.3.1 *Balanza Analítica Digital* DENVER INSTRUMENTAL APX-200.

3.3.2 *Espectrofotómetro*

El espectrofotómetro utilizado en este trabajo es el Agilent 8453E UV-Visible presentado en la figura 3.1, el mismo se encuentra en el laboratorio 362 de fotoquímica.



Figura 3.1: Espectrofotómetro Agilent 8453E UV-Visible.

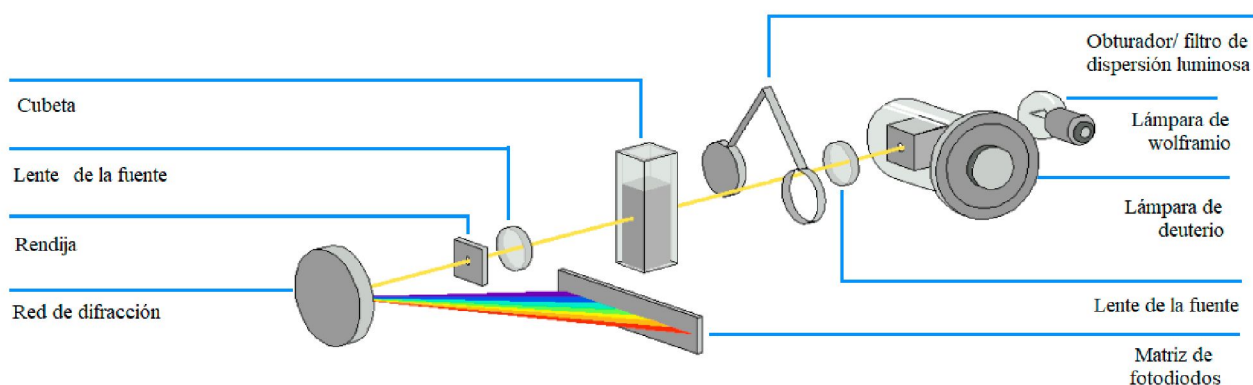


Figura 3.2: Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro Agilent 8453E.

El sistema óptico del espectrofotómetro se muestra en la Figura 3.2. Su fuente de radiación es una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitud de onda ultravioleta (UV) y una lámpara de wolframio para el rango de longitud de onda visible (VIS) y del infrarrojo cercano de onda corta (SWNIR). La lente de la fuente forma un solo haz de luz colimado.

El haz pasa a través del área del obturador/ filtro de corrección de dispersión luminosa y luego a través de la muestra hasta la lente del espectrógrafo y la rendija. En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre la matriz de diodos mediante una rejilla holográfica. Esto permite el acceso simultáneo a toda la información de longitud de onda. El resultado es un aumento fundamental en la velocidad a la que se pueden adquirir los espectros [26].

3.3.3. Computadora:

Se utilizó una notebook HP con un procesador “Intel^R CoreTM i7-2670QM CPU 2.20 GHz con una memoria RAM de 8 GB y una tarjeta gráfica AMD Radeon HD 7400M Series con una memoria dedicada de 1632 MB con un Windows 10 Pro de 64 bits, procesador x64.

4 -PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES EN LOS DISTINTOS SOLVENTES:

4.1 Solución del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol:

Se prepararon soluciones de 2,5 dibromotiofeno en acetonitrilo y en metanol, las concentraciones de las mismas fueron de $5,10 \times 10^{-3}$ M y $5,30 \times 10^{-3}$ M respectivamente. Estas soluciones se conservaron protegidas de la luz y fueron utilizadas para preparar por dilución las soluciones en el intervalo $9,95 \times 10^{-5}$ - $1,20 \times 10^{-4}$ M. Dichas soluciones fueron usadas para construir las curvas de calibración y para todos los experimentos realizados en este trabajo.

4.2 Preparación de soluciones para actinometría con ferrioxalato de potasio:

Para realizar el ensayo actinométrico, siguiendo la técnica propuesta por Baxendale y Bridge se requieren de 4 (cuatro) soluciones diferentes:

- *Solución Actinométrica de Ferrioxalato de potasio:* se prepararon a partir de la mezcla de una solución acuosa ácida de alumbre férrico de concentración 5×10^{-3} M en ácido sulfúrico 0,05 M y otra solución acuosa de igual volumen de oxalato de potasio $1,5 \times 10^{-3}$ M, utilizando como única fuente de luz, una lámpara de luz roja.
- *Solución de Acetato de sodio (NaAc):* La misma debe tener una concentración de 0,25 M. La solución debe ser almacenada en un frasco de vidrio color caramelo en la heladera.
- *Solución de 1,10-fenantrolina:* De concentración 0,1 % m/v. Se diluye en agua destilada y se lo deja reposando de 2 a 3 días hasta su completa disolución. Finalmente se almacena en un envase color caramelo a temperatura ambiente.
- *Solución de Fluoruro de Sodio (NaF):* De concentración 0,05 M. La solución se almacena en un envase de plástico a temperatura ambiente.

5- MÉTODOS EXPERIMENTALES:

5.1 Descripción de las condiciones experimentales de los estudios cinéticos:

- Fotólisis en solución: La fotólisis es la formación de dos (o más) fragmentos, tras la absorción de luz irradiada, por una molécula. Los experimentos en los que se estudia una reacción fotoquímica inducida por irradiación continua se denominan fotólisis continuas o estacionarias. El tiempo de irradiación es variable y puede durar de unos pocos segundos a horas. Para el estudio cinético de una fotólisis continua puede extraerse muestras a distintos tiempos de irradiación [16].

En condiciones de fotólisis estacionaria, a temperatura ambiente, se utilizó una red de fotólisis casera, ésta se encuentra situada en el laboratorio 361 (Figura 5.1).

La misma consta de una lámpara de mercurio de baja presión Cathodeon TUV 6W E27 con longitud de onda de 254 nm, la cual se encuentra situada a 6 cm del soporte para la celda de cuarzo, entre la lámpara y la celda se encuentra una malla ennegrecida para disminuir la intensidad de la luz con el fin de obtener una baja conversión (hasta un 10%) y de esta manera evitar los posibles efectos de la presencia de los productos de fotodescomposición en el mecanismo de la reacción.

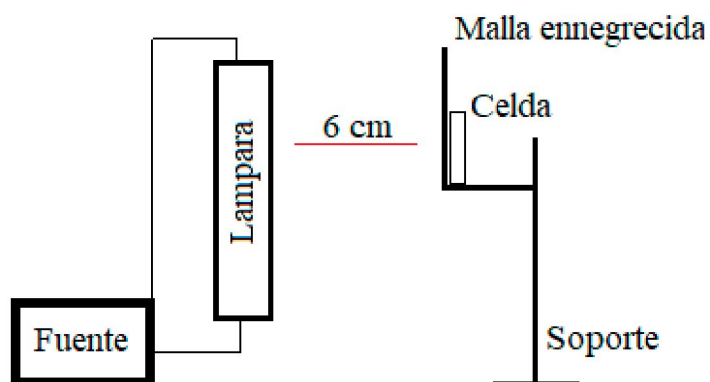


Figura 5.1: Esquema del dispositivo empleado para las determinaciones experimentales de fotólisis.

5.2 Estudio de la reacción fotoinducida del 2,5-dibromotiofeno. Obtención de los espectros y máximos de absorción en cada solvente.

En todos los casos se realizaron los espectros de absorción UV-Visible de las soluciones, para registrar los cambios fotoquímicos generados al aumentar el tiempo de irradiación y de esta manera se determinó la longitud de onda a la cual el 2,5-dibromotiofeno presenta su máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) en cada solvente. Los espectros de absorción se registraron por triplicado, cada 10 minutos, por un período total de fotólisis de 60 minutos. A partir del promedio de los espectros se efectuó el tratamiento de los datos, para determinar la concentración del 2,5- dibromotiofeno en función del tiempo de fotólisis. Estos datos permitieron la selección de los tiempos de irradiación para la determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno, dado que la

conversión debe ser baja (menor al 10 %) para evitar la interferencia del tiofeno, en la determinación del 2,5-dibromotiofeno.

5.3 Curvas de calibración para la determinación del coeficiente de absorción molar:

Para la determinación del coeficiente de absorción molar se realizaron las curvas de calibración por espectrofotometría UV-Visible a partir de soluciones de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol con un rango de concentración de $2,03 \times 10^{-5}$ - $1,58 \times 10^{-4}$ M y $2,11 \times 10^{-5}$ - $1,64 \times 10^{-4}$ M respectivamente.

5.4 Determinación del coeficiente de velocidad de la reacción:

Para la determinación del coeficiente de velocidad (k) se utiliza la fotólisis. Se registró la absorbancia por triplicado.

Los experimentos se realizaron tanto en soluciones con atmósfera aireada y en soluciones con atmósfera de nitrógeno (N_2), la cual se obtuvo mediante el burbujeo durante 20 minutos del gas en la solución.

5.5 Actinometría química con ferrioxalato de potasio. Descripción del método experimental.

Las experiencias se realizaron, utilizando como fuente de iluminación una lámpara de luz roja durante todo el procedimiento (Figura 5.2).

Se prepararon dos soluciones, una actúa como blanco o solución referencia la cual se rotuló como solución sin irradiar, y la otra fue la solución irradiada.

Para preparar la solución irradiada se midió 4 mL de la solución actinométrica (ferrioxalato de potasio) y se la colocó en una celda, se irradiaron durante 20 minutos. Se tomaron, 3 mL de la solución irradiada y se colocaron en un matraz aforado de 10 mL, al mismo se agregaron: 1,2 mL de la solución de acetato de sodio 0,25 M, 1,2 mL de 1,10-fenantrolina 0,1% m/v y por último 0,4 mL de fluoruro de sodio 0,05 M, se llevó a volumen final con agua destilada.

Por otra parte se preparó la solución referencia colocando 3 mL de la solución actinométrica sin irradiar en un matraz aforado de 10 mL y se siguió el mismo procedimiento anterior.

Ambas soluciones se dejaron reaccionar en completa oscuridad durante un tiempo mínimo de 1 hora y 30 minutos. Este tiempo es necesario para la formación del complejo Fe^{2+} - 1,10-Fenantrolina.

Pasado el tiempo de reposo se midieron las absorbancias de ambas soluciones a dos longitudes de onda, a 510 nm que es λ de máxima absorción del complejo formado, y a 254 nm que es λ a la cual emite la fuente de irradiación, con el fin de determinar la cantidad de iones Fe^{2+} formados y así mismo corroborar que las soluciones absorbieron toda la luz, esto último se puede observar con un valor de absorbancia mayor a 3 a 254 nm (Figura 5.3)

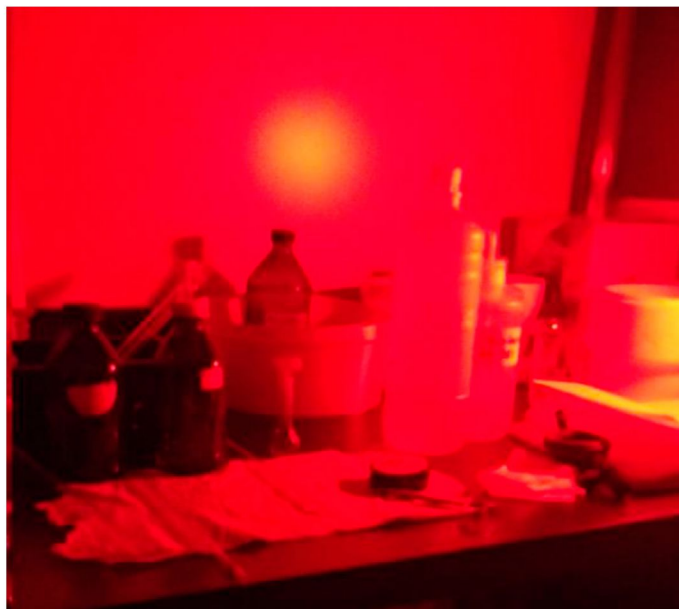


Figura 5.2: Condiciones de trabajo para realizar la actinometría.



Figura 5.3: Se observa a la izquierda la solución referencia o solución sin irradiar y a la derecha la solución con 20 minutos de irradiación.

Durante el tiempo de reposo de las soluciones, se lleva a cabo la fotólisis del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol durante el mismo tiempo de irradiación que a la solución actinométrica (20 minutos). Las concentraciones iniciales, es decir a $t=0$ de irradiación para el acetonitrilo y metanol se encontraron en un rango de $1,07 \times 10^{-4} - 1,19 \times 10^{-4}$ M y $9,74 \times 10^{-5} - 1,09 \times 10^{-4}$ M respectivamente.

Así mismo los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de N_2 para determinar la participación del mismo en las reacciones, para esto se burbujeo gas N_2 de máxima pureza a las soluciones de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol durante 20 minutos antes de cada fotólisis. Las concentraciones iniciales de las soluciones se encuentran en un rango de $1,12 \times 10^{-4} - 1,21 \times 10^{-4}$ M para el acetonitrilo, y entre $1,02 \times 10^{-4} - 1,11 \times 10^{-4}$ M para el metanol.

Se registraron las absorbancias de las soluciones, antes y después de la irradiación, por triplicado y a partir de estos datos se determinaron la cantidad de moléculas de 2,5-dibromotiofeno que reaccionaron en el tiempo de fotólisis (a partir de la absorbancia a su longitud de onda máxima) y la fracción de luz absorbida por la solución (a partir de la absorbancia a 254 nm).

5.6 Variación lineal del número de iones Fe^{2+} :

Este ensayo permite verificar que el procedimiento realizado a las muestras y utilizando como referencia este actinómetro químico es apropiado y correcto, para esto se corrobora la variación lineal del número de iones Fe^{2+} , los cuales son generados como consecuencia de la fotodescomposición del actinómetro químico en función del tiempo de fotólisis.

El ensayo se llevó a cabo de la misma manera que la actinometría anteriormente descrita, variando únicamente los tiempos de fotólisis a la que fue sometido el actinómetro químico, en esta oportunidad los tiempos de irradiación fueron: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, y siempre contando con una solución referencia o solución sin irradiar (Figura 5.4).



Figura 5.4: Se puede observar de izquierda a derecha las soluciones con distintos tiempos de irradiación, siendo el del extremo izquierdo la solución sin irradiar y el del extremo derecho la solución con 30 minutos de irradiación.

6- TRATAMIENTO DE LOS DATOS OBTENIDOS ESPECTROFOTOMÉTRICAMENTE:

Para el procesamiento de los datos se utilizó el programa de código abierto SciDavis 2.7.1.

Todos los espectros fueron registrados por triplicado, por lo que en el tratamiento estadístico de los mismos se usó el promedio o media aritmética.

6.1 Promedio o media aritmética:

La medida más utilizada para definir un valor central es la media (\bar{x}). La media, también llamada media aritmética, o promedio, se obtiene dividiendo la suma de las mediciones de las réplicas entre el número total de mediciones en el conjunto:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

donde X_i representa los valores individuales que componen el conjunto de n mediciones de las réplicas [27].

6.2 Desviación estándar:

La desviación estándar (s) es una medida de precisión, es decir, la cercanía de los resultados con otros, obtenidos exactamente de la misma manera, y se expresa como se indica a continuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{Ecuación 6.2}$$

donde x_i representa los valores de cada determinación experimental, \bar{x} es la media aritmética y $(n-1)$ son los grados de libertad.

El significado de s es que cuanto más pequeña es la desviación estándar, tanto más agrupados están los datos alrededor de la media [28].

6.3 Regresión lineal:

Cuando se estudian dos características simultáneamente sobre una muestra, se puede considerar que una de ellas influye sobre la otra de alguna manera. El objetivo principal de la regresión es descubrir el modo en que se relacionan.

El análisis de regresión proporciona los medios para obtener, de manera objetiva, el tipo de recta y también para especificar las incertidumbres asociadas con su uso posterior. El método estadístico más utilizado es el de mínimos cuadrados también llamado recta de regresión Y sobre X.

Este método da por sentado dos supuestos; primero es que hay una relación lineal entre la respuesta medida y o variable dependiente y la variable x o variable independiente. La recta de los mínimos cuadrados viene dada por:

$$\bar{Y} = b\bar{x} + a \quad \text{Ecuación 6.3}$$

La pendiente de la recta de mínimos cuadrados:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{\sum((x_i - \bar{x}) - (y_i - \bar{y}))}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

donde x_i e y_i son los valores de las variables independientes y dependientes correspondiente a cada punto del gráfico, \bar{x} e \bar{y} son los valores medios de x e y respectivamente.

La ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados:

$$\bar{y} - a = b\bar{x} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

Otro supuesto es que cualquier desviación de los puntos individuales de la línea recta se debe a errores en la *medición*; es decir, damos por sentado que no hay error en los valores de x de los puntos [27, 29, 30].

6.4 Determinación de errores de la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión:

Los errores aleatorios en los valores de la pendiente y ordenada en el origen son importantes. En primer lugar se debe calcular el estadístico $S_{y/x}$ que estima los errores aleatorios en la dirección de y .

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-2}} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

esta ecuación utiliza los residuos de y ($y_i - \bar{y}_i$), los valores de \bar{y}_i los cuales son los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondiente a los valores individuales de x , es decir, los valores de y “ajustados” y utiliza como grados de libertad ($n-2$).

Una vez obtenido el valor de $S_{y/x}$ se puede calcular S_b y S_a , las desviaciones estándar de la pendiente (b) y ordenada en el origen (a), estas vienen dadas por [30]:

Desviación estándar de la pendiente:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

Desviación estándar de la ordenada en el origen:

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 6.8}$$

6.5 Coeficiente de determinación:

Si tenemos dos variables x e y relacionadas linealmente, parte de la variabilidad de la variable y , vendrá explicada por las variaciones de x , mientras que el resto responderá a variaciones de fenómenos relacionados con la variable y o con el azar [29]. Una cantidad importante llamada **coeficiente de determinación** (R^2) mide la fracción de la variación observada en y que es explicada por la relación lineal y está dada por [27]:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \quad \text{Ecuación 6.9}$$

Expresada de otra forma:

$$R^2 = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})^2 * (y_i - \bar{y})^2\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 * \sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Ecuación 6.10}$$

donde x_i e y_i son los valores de la variable independiente y dependiente respectivamente, correspondiente a cada punto de la recta de regresión, \bar{x} es la media de los valores de x e \bar{y} es la media de los valores de y .

Cuanto más cercano a la unidad sea el valor de R^2 , el modelo lineal explicará mejor las variaciones en y , entonces cuando no exista correlación entre x e y el valor de R^2 será cero [27].

6.6 Cálculo del rendimiento cuántico de fotodescomposición:

Para realizar el cálculo del rendimiento cuántico de fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno (2,5-DBTh), utilizando como solventes acetonitrilo y metanol se utilizó la siguiente fórmula:

$$\Phi_{2,5-DBTh} = \frac{n_{2,5-DBTh}}{n_{Fe^{2+}}} * \frac{\Phi_{ACT\ 254\ nm}}{(1 - 10^{-A_{2,5-DBTh}})} * (1 - 10^{-A_{ACT\ 254\ nm}}) \quad \text{Ecuación 6.11}$$

donde $n_{2,5-DBTh}$ son los números de moléculas consumidas del 2,5 dibromotiofeno, $n_{Fe^{2+}}$ el número de moléculas de iones de Fe^{2+} formados durante la fotólisis, $\Phi_{ACT\ 254\ nm} = 1,25$ [10], es el rendimiento cuántico de la fotorreducción del actinómetro, $A_{2,5-DBTh}$ y $A_{ACT\ 254\ nm}$ son el promedio de las absorbancias a 254 nm a $t=0$ y $t=20$ minutos de la solución de 2,5-dibromotiofeno y de la solución actinométrica respectivamente.

Para el cálculo del número de moléculas del 2,5-DBTh se utiliza la siguiente ecuación:

$$n_{2,5-DBTh} = \frac{\Delta A_{251\ nm}}{\epsilon_{251\ nm} * b} * \frac{4\ mL}{1000\ mL} * N_A \quad \text{Ecuación 6.12}$$

donde $\Delta A_{251\ nm}$ es la diferencia de absorbancia de la muestra de 2,5-DBTh a 251 nm a $t=0$ y $t=20$ minutos, $\epsilon_{251\ nm}$ es el coeficiente de absorción molar del 2,5-dibromotiofeno (en $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$), el cual cambia dependiendo del solvente en el que se realizó la experiencia; b es el paso óptico de la

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

celda, en este caso es de 1 cm, 4 mL es el volumen de muestra que se fotolizó, 1000 mL es el factor de conversión para convertir el volumen de mL a L y por último N_A es el número de Avogadro el cual tiene el valor $6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol.

Para el cálculo del número de iones de Fe^{2+} formados durante la irradiación de la solución actinométrica se utilizó la siguiente fórmula:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{N_A * V_1 * V_3 * (A_{ACT\ 510nm} - A_{BCO\ 510nm})}{1000 * V_2 * b * \epsilon_{510nm}} \quad \text{Ecuación 6.13}$$

donde V_1 es el volumen medido y fotolizado durante 20 minutos de la solución actinométrica (4 mL), V_2 es el volumen medido, fotolizado y transvasado a un matraz aforado (3 mL), V_3 es el volumen final de la solución preparada y que se dejó reposar durante 1h y 30 minutos (10 mL), $A_{ACT\ 510\ nm}$ es la absorbancia de la solución irradiada medida a 510 nm después del tiempo de reacción y $A_{BCO\ 510\ nm}$ es la absorbancia medida a 510 nm de la solución de referencia (solución actinométrica sin irradiar) después de pasado el tiempo de reacción; b es el paso óptico de la celda (1 cm) y $\epsilon_{510\ nm}$ es el coeficiente de absorción molar del complejo Fe^{2+} - 1,10-fenantrolina a 510 nm (el cual tiene un valor de $1,11 \times 10^4$ L mol⁻¹cm⁻¹) [12].

6.7 Ley de Lambert-Beer:

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes, c , y al paso óptico, b , del medio absorbente, como se expresa en la siguiente ecuación [27]:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon * b * c \quad \text{Ecuación 6.14}$$

donde P_0 es la potencia de un haz que ha pasado a través de celdas que contienen al solvente (o blanco), y P es la potencia de un haz que ha pasado a través de celdas que contienen la disolución del analito.

7- RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Estudio de la reacción fotoinducida de 2,5-dibromotiofeno:

7.1 Ley de Lambert-Beer.

Con el fin de verificar que las soluciones de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo así también como en metanol cumplen con la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones correspondientes a los experimentos realizados, se realizaron distintas soluciones con diferentes concentraciones.

Se prepararon soluciones madres de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo de concentración $5,10 \times 10^{-3}$ M y de 2,5-dibromotiofeno en metanol con una concentración de $5,30 \times 10^{-3}$ M.

Las medidas de absorbancia se llevaron a cabo a la longitud de onda de 251 nm, esta λ corresponde al máximo de absorción de las soluciones de 2,5-dibromotiofeno en ambos solventes.

7.2 Determinación del coeficiente de absorción molar:

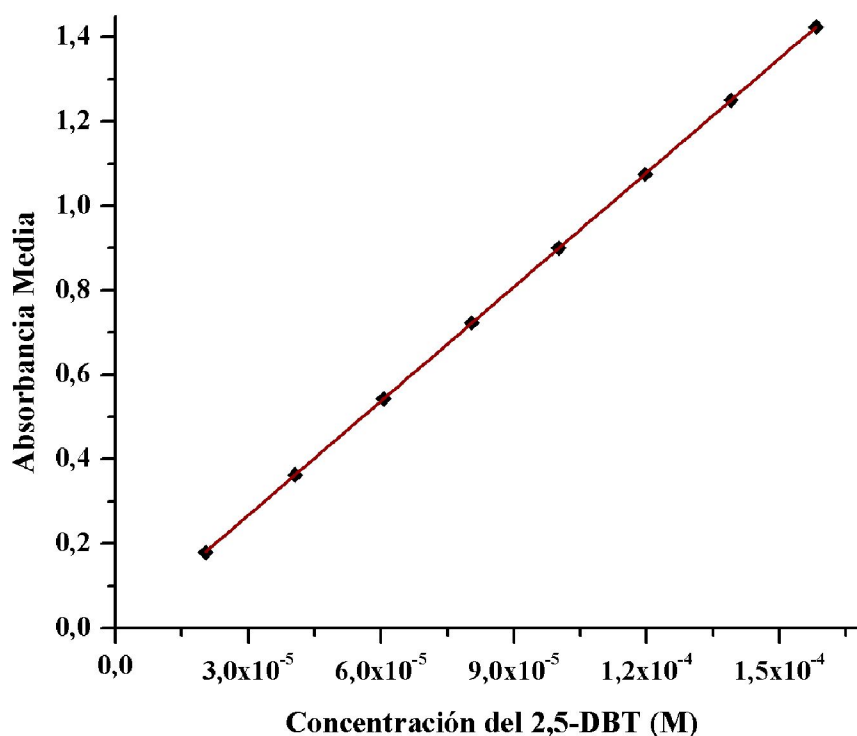


Figura 7.1: Curva de calibración de una repetición de las 8 realizadas, para la determinación cuantitativa del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo a 251 nm.

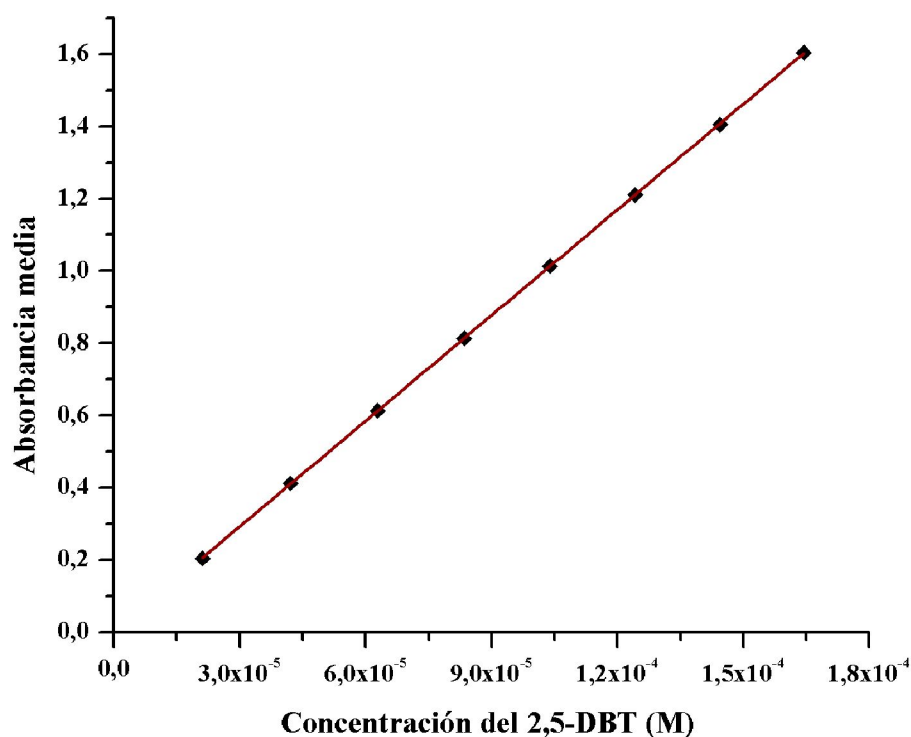


Figura 7.2: Curva de calibración de una repetición de las 8 realizadas, para la determinación cuantitativa del 2,5-dibromotiofeno en metanol a 251 nm.

Parámetros	2,5 dibromotiofeno en acetonitrilo	2,5 dibromotiofeno en metanol
Número de repeticiones	8	8
Intervalo lineal (M)	$2,03 \times 10^{-5} - 1,58 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-5} - 1,64 \times 10^{-4}$
Ordenada en el origen *(SD)	-0,0029 (0,0007)	0,0009 (0,0013)
Pendiente *(SD)	9015 (69)	9734 (52)
Coefficiente de determinación (R ²)	1	0,99999

Tabla 7.1: Datos obtenidos de la curva de calibración del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol. Parámetros de regresión lineal, con su correspondiente *desviación estándar (DS).

A partir de los datos obtenidos de las pendientes de las diferentes curvas de calibración y del promedio de las repeticiones, se obtuvo el coeficiente de absorción molar a 251 nm para la solución de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo, el cual toma un valor de $(9015 \pm 69) \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. De la misma forma se obtuvo que el valor promedio del coeficiente de absorción molar a 251 nm para la solución del 2,5-dibromotiofeno en metanol es $(9734 \pm 52) \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

7.3 Reacción fotoinducida del 2,5 dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo:

Basándonos en la técnica de fotólisis estacionaria, se estudiaron los cambios producidos en los espectros de absorción del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y en metanol, los mismos se muestran en las figuras 7.3 y 7.4, respectivamente. Dichos espectros presentan un máximo de absorción a 251 nm tanto en acetonitrilo como en metanol. Se observa una disminución de la concentración del 2,5-dibromotiofeno en función del tiempo de fotólisis al cual fue sometido. Estos cambios pueden atribuirse a la formación del fotoproducto tiofeno [18, 19]

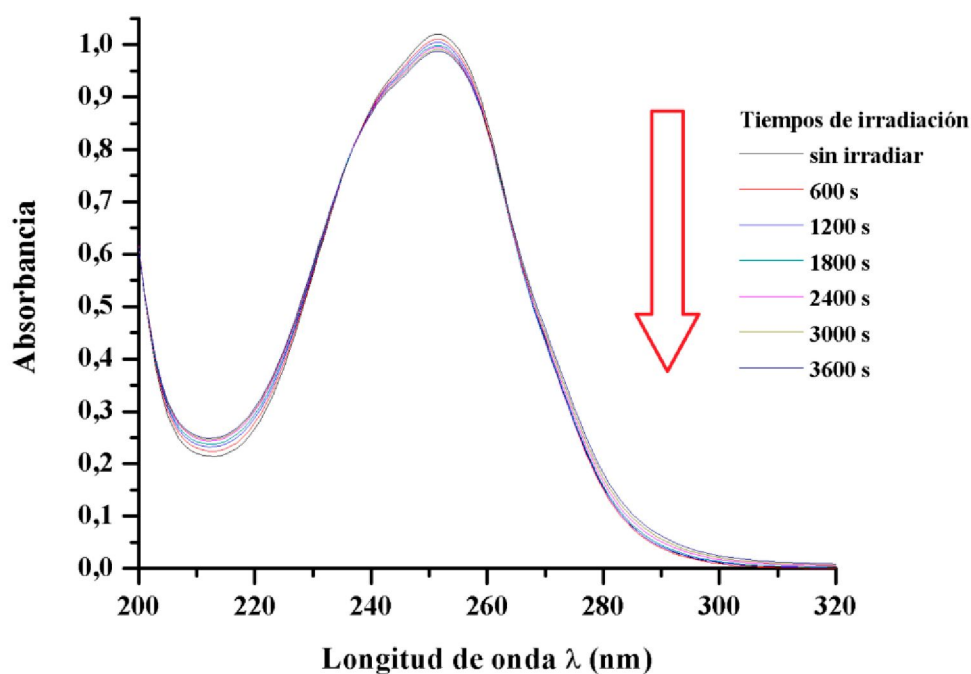


Figura 7.3: Espectro de absorción del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo a distintos tiempos de irradiación (s).

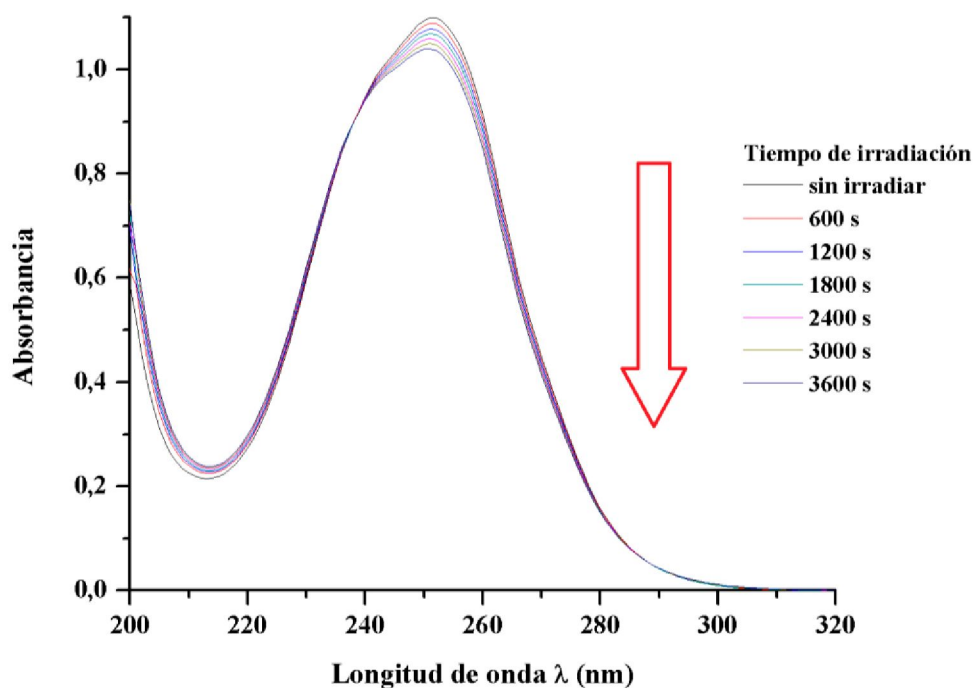


Figura 7.4: Espectro de absorción del 2,5-dibromotiofeno en metanol a distintos tiempos de irradiación (s).

7.4 Determinación de los coeficientes de velocidad:

A partir de las experiencias de la fotólisis estacionaria de las soluciones de 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol, de las absorbancias y del coeficiente de absorción molar correspondiente en cada caso, se determinaron las concentraciones del mismo en los distintos solventes a diferentes tiempos de irradiación.

Se realizaron los gráficos de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones del 2,5-dibromotiofeno en función del tiempo de irradiación tanto en atmósfera aireada (presencia de O_2) como en soluciones con atmósfera de nitrógeno (N_2) en ambos solventes estudiados. Los resultados obtenidos se muestran desde la figura 7.5 a la figura 7.8.

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

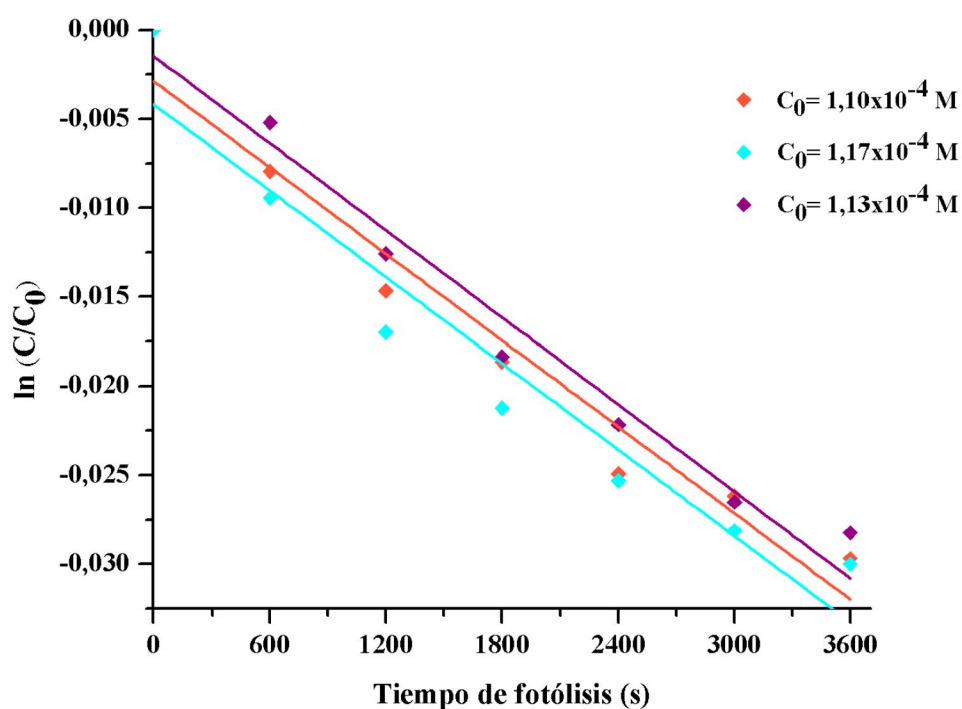


Figura 7.5: Variación del logaritmo natural del cociente entre la concentración y la concentración inicial del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo en función del tiempo (en atmósfera aireada).

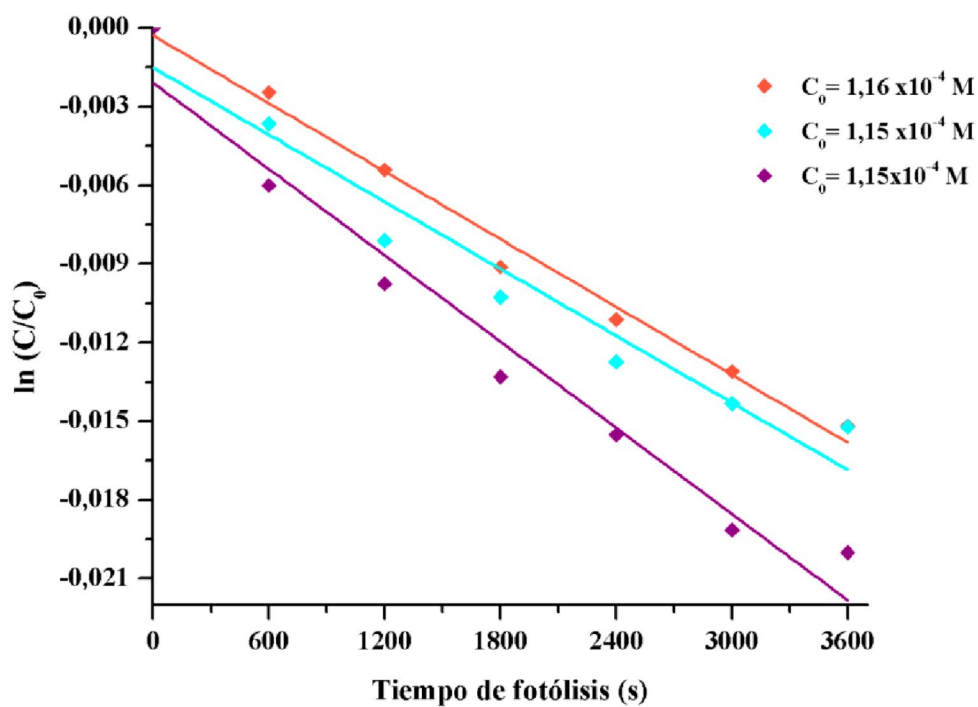


Figura 7.6: Variación del logaritmo natural del cociente entre la concentración y la concentración inicial del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo en función del tiempo (en atmósfera de nitrógeno).

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

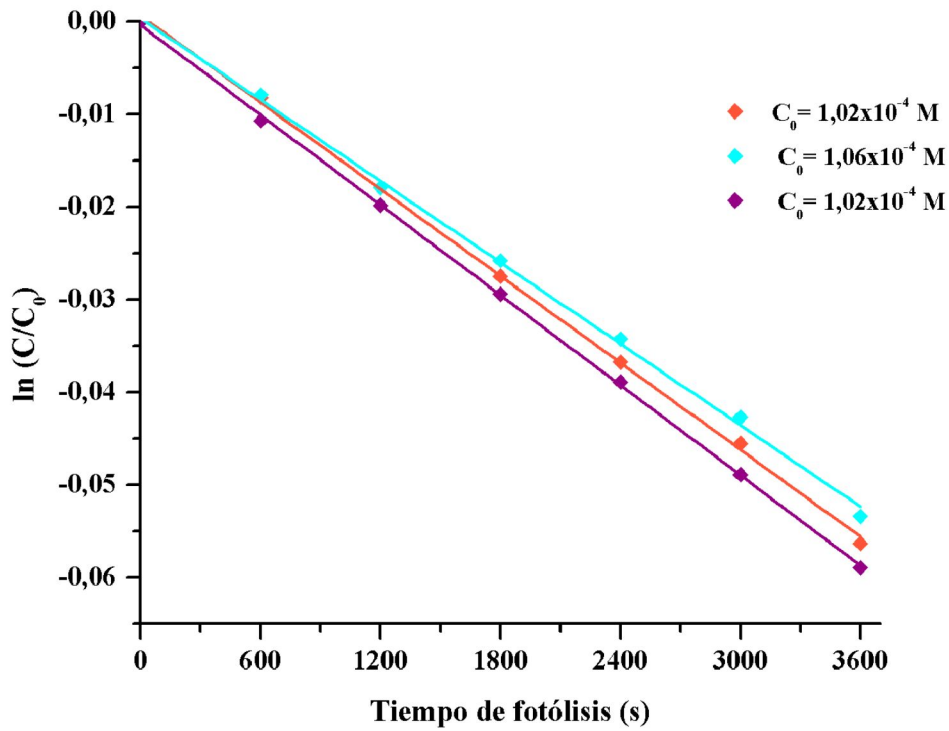


Figura 7.7: Variación del logaritmo natural del cociente entre la concentración y la concentración inicial del 2,5-dibromotiofeno en metanol en función del tiempo (en atmósfera aireada).

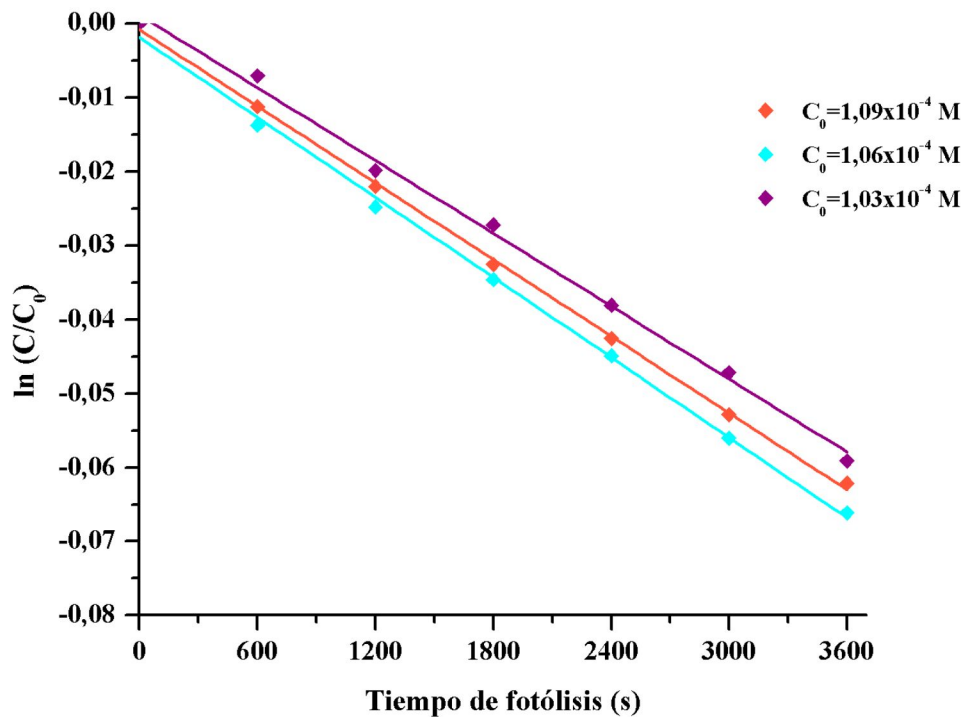


Figura 7.8: Variación del logaritmo natural del cociente entre la concentración y la concentración inicial del 2,5-dibromotiofeno en metanol en función del tiempo (en atmósfera de nitrógeno).

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal con pendiente independiente de la concentración del 2,5-dibromotiofeno, esto permite demostrar que la reacción cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

A partir de los valores obtenidos de las pendientes de los gráficos, se calcularon los coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden en los diferentes solventes y en diferentes características de las soluciones.

Solvente	Características de las soluciones	Nº de determinaciones	k (s ⁻¹) (DS)
Acetonitrilo	Aireada	8	$(8,90 \pm 1,72) \times 10^{-6}$
	Burbujeo De nitrógeno	8	$(7,38 \pm 2,99) \times 10^{-6}$
Metanol	Aireada	9	$(1,56 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
	Burbujeo De nitrógeno	11	$(1,74 \pm 0,10) \times 10^{-5}$

Tabla 7.2: Coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden con sus respectivos valores de DS, obtenidos para la reacción de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol, con distintas características de las soluciones.

7.5 Selección de la técnica de determinación del rendimiento cuántico de descomposición de 2,5-dibromotiofeno en los solventes seleccionados.

Cuando un determinado experimento de fotólisis avanza, el reactivo se consume a la vez que los fotoproductos se acumulan. Cuando esto ocurre, en general, se observa una disminución en la velocidad de consumo de reactivo y, una situación análoga se observa para los productos que son fotoestables. Existe un primer período en el cual se observa una cinética de orden 0 y, posteriormente, un segundo período en el cual se observa una disminución de la pendiente. Para el cálculo del rendimiento cuántico, se emplean sólo los datos de la primera fase, prácticamente correspondientes a condiciones de velocidad inicial. La línea continua es la regresión lineal realizada con los resultados obtenidos en la primera fase [31].

A fin de verificar que el procedimiento seguido es el adecuado utilizando la técnica propuesta de Baxendale y Bridge, para la determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno, se comprobó que la relación entre el número de iones Fe²⁺, obtenidos por la fotorreacción del actinómetro químico, con el tiempo de fotólisis fuera lineal, el resultado obtenido se muestra en la figura 7.9.

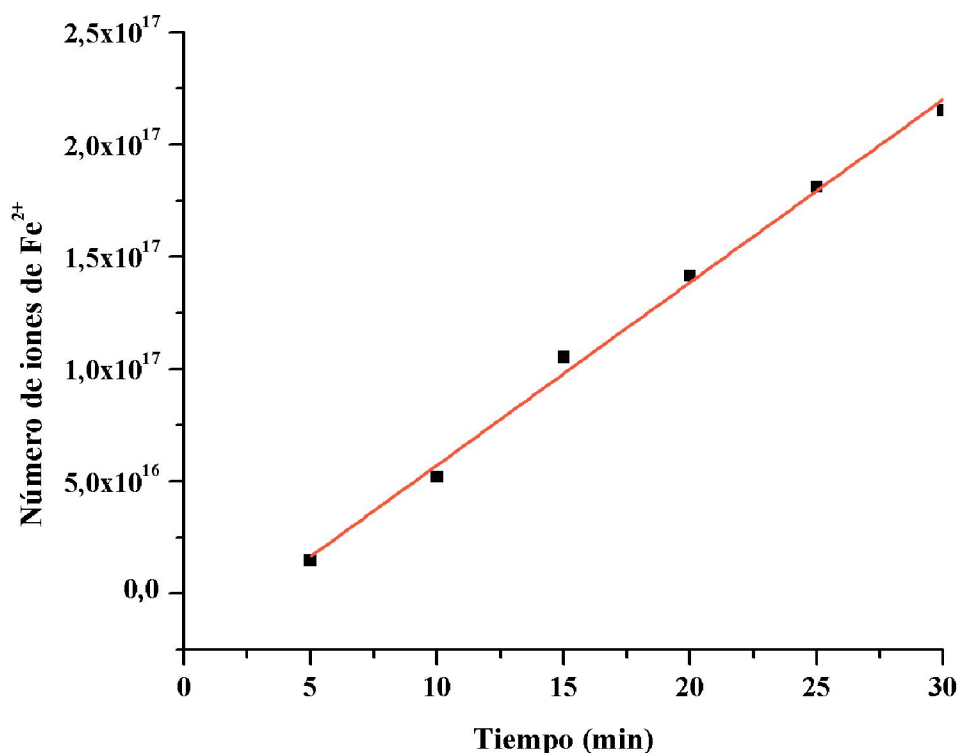


Figura 7.9: Variación lineal del número de iones Fe²⁺ producidos a partir de la reacción de fotorreducción del ferrioxalato de potasio con el tiempo de fotólisis.

7.6 Determinación del rendimiento cuántico de fotodescomposición en los distintos solventes y condiciones.

A partir de los coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden para la reacción fotoinducida de 2,5-dibromotiofeno, determinados anteriormente en acetonitrilo y metanol, se seleccionó para la determinación del rendimiento cuántico de fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno un tiempo de irradiación de 20 minutos para ambos solventes. El rendimiento cuántico se determinó tanto en soluciones en atmósfera aireada como en atmósfera de nitrógeno, el burbujeo se realizó durante 20 minutos.

Los resultados promedios obtenidos del rendimiento cuántico de fotodescomposición (Φ) del 2,5- dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol se muestran en la tabla 7.3, cabe aclarar que la conversión fue inferior al 10%.

Determinación del rendimiento cuántico de descomposición del 2,5-dibromotiofeno en metanol y acetonitrilo

Solvente	Características de las soluciones	Nº de determinaciones	Φ (DS)
Acetonitrilo	Aireada	12	0,037 (0,007)
	Burbujeo de nitrógeno	14	0,051 (0,005)
Metanol	Aireada	15	0,062 (0,003)
	Burbujeo de nitrógeno	14	0,066 (0,004)

Tabla 7.3: Rendimientos cuánticos de fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol, hasta un 10% de conversión, con distintas características de las soluciones.

Con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo, los mismos son comparables con los rendimientos cuánticos de fotodescomposición (Φ) del 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno, en acetonitrilo y metanol presentados en bibliografía [22, 23].

8- CONCLUSIONES

La determinación del rendimiento cuántico de fotodescomposición del 2,5-dibromotiofeno en acetonitrilo y metanol a temperatura ambiente, utilizando como actinómetro el ferrioxalato de potasio, y siguiendo la metodología de Baxendale y Bridge, se encuentran entre el intervalo 0,04 – 0,10 informado en la literatura, para los tiofenos análogos monobromados y diiodado.

La determinación de la variación de la concentración del 2,5-dibromotiofeno con el tiempo de fotólisis, mediante espectroscopia UV-visible resultó adecuada, realizando experimentos con un porcentaje de conversión menor al 10%.

Por otra parte, el mayor rendimiento cuántico de fotodescomposición, se obtuvo en atmósfera de nitrógeno en ambos solventes. Observando detalladamente, la diferencia más grande se obtiene en las soluciones de acetonitrilo, sin embargo, estos valores no difieren significativamente en soluciones aireadas o en atmósfera de N₂.

En relación a la información recopilada del 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno en ambos solventes, se puede decir que el 2,5-dibromotiofeno, tiene un comportamiento similar, obteniéndose tiofeno como principal producto de fotodegradación.

9- BIBLIOGRAFÍA

- [1] González Ureña, Á. (2001). *Cinética Química*. Madrid, España: Editorial Síntesis.
- [2] Caneda, R. V. (1978). *Cinética Química*. Washington, D.C. Estados Unidos: Editorial Ducilo S.A.
- [3] Steinfeld, J., Francisco, J., & Hase, W. (1999). *Chemical Kinetics and Dynamics*. New Jersey, United States: Editorial Prentice Hall.
- [4] Maron, S., & Prutton, C. (2001). *Fundamentos de Fisicoquímica*. México D.F, México: Editorial Limusa S.A.
- [5] Atkins, P., & de Paula, J. (2006). *Química Física* (8va ed.). Buenos Aires, Argentina: Editorial medica Panamericana S.A.
- [6] Castellan, G. (1983). *Fisicoquímica* (3era ed.). Massachusetts, United States: Pearson Addison Wesley.
- [7] Levine, I. (2004). *Fisicoquímica* (5ta ed., Vol.2). Madrid, España: Editorial Mc Geaw Hill.
- [8] Engel, T., & Reid, P. (2006). *Química Física*. Madrid, España: Pearson Addison Wesley.
- [9] Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., & Gandolfi, T. (2006). *Handbook of Photochemistry* (3era ed.). New York, United States: Taylor & Francis.
- [10] Braun, A., Maurette, M.-T., & Oliveros, E. (1991). *Photochemical Technology*. New York: John Wiley and Sons Ltd.
- [11] Kuhn, H., Braslavsky, S., & Schmidt, R. (2004). Chemical Actinometry. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 1-17.
- [12] Hatchard, C., & Parker, C. (1956). A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. Roy Soc. A*, 518-536.
- [13] Fernández, E., Figuera, J., & Tobar, A. (1979). Use of the potassium ferrioxalate actinometer below 254 nm. *Journal of Photochemistry*, 69-71.

- [14] Baxendale, J., & Bridge, N. (1955). The Photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution. *J. Phys. Chem*, 59, 783-788.
- [15] Bowman, W., & Demas, J. (1976). Ferrioxalate Actinometry. A Warning on its Correct Use. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(21), 2434-2435.
- [16] Kawade, M. N. (2013). *Photodissociation Dynamics of Polyatomic Molecules in Gas-Phase*. Mumbai: Bhabha Atomic Research Center.
- [17] Zhang, F., Cao, Z., Qin, X., Liu, Y., Wang, Y., & Zhang, B. (2008). C-Br Bond Dissociation Mechanisms of 2-Bromothiophene and 3-Bromothiophene at 267 nm. *Acta Phys.-Chim. Sin*, 24(8), 1335-1341.
- [18] Herrera, O., Tiedemann, M., Diaz, M., Nieto, J., & Lane, S. (2007). Descomposición fotoquímica del 2-bromotiofeno en diferentes solventes. *XV Congreso Argentina de Fisicoquímica y Química Inorgánica (AAIFQ)*. Tandil.
- [19] Jeffries, A., & Párkányi, C. (30 de September de 1976). Photodebromination of Bromothiophenes. *Z. Naturforsch*, 31 b, 345-347.
- [20] Párkányi, C. (1981). Heteroaromatic Photosubstitutions. *Bull. Soc. Chim. Belg*, 90(6), 599-608.
- [21] Párkányi, C. (1983). Aromatic Photosubstitutions. *Pure & Appl. Chem*, 55(2), 331-341.
- [22] Vilches, R. (2012). *Determinación del rendimiento cuántico de descomposición de 2-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo*. Trabajo Final de la carrera Licenciatura en Química. Comodoro Rivadavia.
- [23] Gallegos, V., Afonso, A., Diaz, M., & Herrera, O. (2017). Descomposición fotoquímica de 3-bromotiofeno en n-heptano y etanol. *XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Carlos Paz.
- [24] Gallegos, V. A. (2016). *Determinación del rendimiento cuántico de descomposición de 3-bromotiofeno en distintos solventes*. Trabajo Final de la carrera Licenciatura en Química. Comodoro Rivadavia.
- [25] Herrera, O., González, F., Ávila, A., Díaz, M., Nieto, J., & Lane, S. (2015). Estudio de la reacción fotoinducida de 2,5-diiodotiofeno en metanol. *XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

- [26] Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System. (2003). *Service Manual*. Germany: Agilent Technologies.
- [27] Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica* (9ena ed.). México, D. F: CENGAGE Learning.
- [28] Harris, D. (1999). *Análisis Químico Cuantitativo* (2da ed.). Barcelona: Reverté S.A.
- [29] Ruíz Muñoz, D., & Sánchez Sánchez, A. M. (2000). *Google Libros*. Obtenido de https://books.google.com.ar/books?id=neU98aCMXxsC&printsec=frontcover&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [30] Miller, J., & Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (4ta ed.). Madrid, España: Prentice Hall.
- [31] Thomas, A. (2001). *Universidad Nacional de La Plata*. Obtenido de SEDICI: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2215/6_-_Fot%C3%B3lisis_estacionaria.pdf?sequence=9&isAllowed=y