

## FOTÓLISIS DE 2-IODOTIOFENO EN METANOL.

Elena I. Ylitch<sup>1</sup>, Marta Díaz<sup>1</sup>, Olga Herrera<sup>1</sup>, Jorge Nieto<sup>2</sup>, Silvia Lane<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Química, FCN, UNPSJB. Km 4, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

<sup>(2)</sup>Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Centro Laser de Ciencias Moleculares, Departamento de Fisicoquímica, UNC Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

e-mail: [susanah@unpata.edu.ar](mailto:susanah@unpata.edu.ar)

### Introducción

El producto principal de la reacción fotoinducida de 2-iodotiofeno (ITH) en n-heptano, diclorometano y metanol estudiada a temperatura ambiente es tiofeno. La concentración de ITH disminuye con el tiempo de fotólisis siguiendo una ley de primer orden, el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden fue  $(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) de fotodescomposición del ITH fue  $0,31 \pm 0,01$  en n-heptano [1].

Se propone un trabajo práctico para realizar en el laboratorio que se puede implementar en cursos de Fisicoquímica de la carrera Licenciatura en Química y otras afines.

### Objetivos del trabajo práctico

Determinar la variación de la concentración de ITH en metanol durante la fotólisis a temperatura ambiente.

Demostrar que la disminución en la concentración de ITH en metanol sigue una ley de primer orden y determinar el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden.

Comparar el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden determinado con el de literatura [1].

Determinar el  $\Phi$  de fotodescomposición del ITH en metanol utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio [2, 3, 4].

Comparar el  $\Phi$  de fotodescomposición de ITH en metanol con los de literatura en este y otros solventes [1,5].

### Descripción del procedimiento experimental y discusión de resultados

Las tareas que los alumnos realizan se organizan en forma grupal y en cuatro etapas, cada una de las cuales se desarrolla en clases sucesivas.

#### **Etapas 1. Realización de curvas de calibración para la determinación de la concentración de ITH en metanol.**

Se realizan por espectrofotometría UV-visible a partir de disoluciones de concentración en el intervalo  $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ -  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  y se calcula el coeficiente de absorción molar de ITH en ese solvente a la longitud de onda de máxima absorción.

#### **Etapas 2. Determinación de la constante de pseudo-primer orden de la reacción fotoinducida de ITH en metanol.**

Cada grupo prepara una disolución de concentración en el intervalo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  –  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Algunos de los grupos realizan la fotólisis de la disolución de ITH en metanol preparada sin ningún tratamiento previo y otros luego de burbujear  $\text{N}_2$  durante 20 minutos.

La fotólisis se realiza a temperatura ambiente en condiciones estacionarias mediante el empleo, como fuente de irradiación, de una lámpara de mercurio de baja presión de

6 W de potencia que emite a 254 nm. Se utiliza una celda de reacción de cuarzo de 1 cm de paso óptico, con una capacidad aproximada de 4 mL con tapón de teflón. La fotólisis se realiza durante 30 minutos, registrando los espectros cada 5 minutos y utilizando la curva de calibración realizada previamente se calcula la concentración de ITH. Se representa el ln de la concentración de ITH en función del tiempo de fotólisis, se verifica si la reacción es de pseudo-primer orden y se calcula el coeficiente de velocidad en todos los experimentos realizados.

### **Etapas 3. Determinación el rendimiento cuántico de fotodescomposición de ITH en metanol.**

Cada grupo prepara una disolución de ITH en metanol de concentración en el intervalo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M} - 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  y la irradia durante 10 minutos, algunos grupos utilizan disoluciones sin ningún tratamiento previo y otros luego de burbujear  $\text{N}_2$  durante 20 minutos.

Se registran los espectros de las disoluciones antes y después de irradiar y se determina, a partir de esos datos, la cantidad de moléculas de ITH que reaccionaron en ese intervalo de tiempo y la fracción de luz absorbida por la disolución.

Se utiliza como actinómetro ferrioxalato de potasio siguiendo el procedimiento propuesto por Baxendale y Bridge [3].

Se fotoliza la solución actinométrica durante 10 minutos y se calcula la cantidad de iones  $\text{Fe}^{2+}$  formados a partir de la absorbancia a 510 nm del complejo que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  forman con 1-10-fenantrolina.

A partir de esos datos y conocido el  $\Phi$  de fotoreducción del actinómetro a 254 nm se determina el  $\Phi$  de fotodescomposición de ITH en metanol.

### **Etapas 4. Discusión de resultados.**

Se registran en una tabla los valores del coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden para la reacción fotoinducida de ITH en metanol obtenidos en los experimentos realizados indicando la concentración inicial de la solución. Se comparan esos valores con los de literatura para una disolución desgasificada [1].

Se registran en una tabla los valores de  $\Phi$  de fotodescomposición de ITH en metanol determinados en cada experimento y la concentración inicial de la solución utilizada. Se comparan esos valores con los de literatura para una disolución desgasificada de ITH en n-heptano [1].

Se comparan los resultados obtenidos por todos los grupos de trabajo y con datos de literatura. Se discuten los resultados obtenidos.

### **Conclusiones**

El trabajo práctico de laboratorio es adecuado para su desarrollo en un grupo de aproximadamente 16 alumnos en cursos de Físicoquímica de la carrera Licenciatura en Química y otras afines.

Esta práctica permite que los alumnos adquieran habilidades para la utilización de la técnica de fotólisis en solución, sean capaces de integrar los conocimientos adquiridos durante el cursado de esta y otras asignaturas de la carrera para la resolución de una situación puntual y promueve el desarrollo de actitudes para actividades de investigación.

No se requiere para su realización equipamiento sofisticado, es de fácil ejecución y de bajo costo.

### **Referencias**

- [1] Herrera O. S., Nieto J. D., Olleta A.C., Lane S. I. (2011). *J. Phys. Org. Chem.*, 24, 398-406.
- [2] Hatchard C.G., Parker C.A. (1956). *Proc. Roy. Soc. A*, 278, 518-536.
- [3] Baxendale J. H., Bridge N.K. (1955). *J. Phys. Chem.*, 59, 783-788.

- [4] Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt R. (2004). *Pure & Appl. Chem.*, 76, 2105-2146.
- [5] Ylitch, I., Herrera O., Díaz, M., Aranguren Abrate, J., Nieto, J. y Lane, S. (2013). XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. AAIFQ. Rosario. Argentina.