

DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DE 3-BROMOTIOFENO EN METANOL Y ACETONITRILLO

Verónica A. Gallegos, Marta S. Díaz y Olga S. Herrera

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ruta Provincial Nro. 1, km 4, Ciudad Universitaria, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.
e-mail: usana_h@yahoo.com

Introducción

Estudios previos de la reacción de fotodebromación de 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno en solventes donores de H y de la descomposición fotoquímica de 2-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo muestran que el tiofeno es el principal producto de reacción en esos solventes [1-5].

En este trabajo se estudia la descomposición fotoquímica de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo a temperatura ambiente, se determinan los coeficientes de velocidad de pseudoprimer orden y los rendimientos cuánticos de fotodescomposición en presencia de oxígeno y en atmósfera de nitrógeno.

Experimental

La concentración inicial de las soluciones de 3-bromotiofeno en acetonitrilo y metanol estuvo comprendida entre $1,0 \times 10^{-4}$ y $1,2 \times 10^{-4}$ M.

La fotólisis se realizó a temperatura ambiente hasta un 10,0 % de conversión, utilizando la radiación proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda=253,7$ nm) de 6 W de potencia, ubicada a 6 cm de distancia de la celda. Se colocó una malla ennegrecida en la trayectoria del haz para atenuar la radiación a efectos de obtener baja conversión.

Se utilizó como celda de reacción una celda espectrofotométrica de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 4 cm³ de capacidad, con tapón de teflon.

Los experimentos se realizaron en presencia y ausencia de oxígeno y los cambios de la concentración de 3-bromotiofeno, durante la fotólisis, fueron determinados por espectrofotometría UV-visible.

La determinación del rendimiento cuántico de fotodescomposición (Φ) de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo se realizó utilizando ferrioxalato de potasio como actinómetro químico y se siguió el procedimiento propuesto por Baxendale y Bridge [6, 7, 8].

Resultados

El espectro de absorción de 3-bromotiofeno en ambos solventes presenta un máximo a 242 nm y los coeficientes de absorción molar (ϵ) determinados fueron 6373 ± 25 M⁻¹ cm⁻¹ en metanol y 4307 ± 53 M⁻¹ cm⁻¹ en acetonitrilo. La fotólisis a 253,7 nm produce cambios en el espectro de absorción, que pueden atribuirse a la disminución en la concentración de 3-bromotiofeno y a la formación de tiofeno.

Se observó un decaimiento exponencial de primer orden en la concentración de 3-bromotiofeno con el tiempo de fotólisis en los solventes estudiados, hasta una conversión del 10,0 % en soluciones aireadas. A partir de los experimentos realizados, se determinó el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden. Se comparan los coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden (k), de la reacción fotoinducida de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo, obtenidos en este trabajo, con los de 2-

bromotiofeno obtenidos en trabajos previos en este laboratorio. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Halotiofeno	Solvente	Características de la solución	$k \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3-bromotiofeno	metanol	Aireada	$2,5 \pm 0,2$
	acetonitrilo	Aireada	$3,0 \pm 0,1$
2-bromotiofeno	metanol	En atmósfera de Nitrógeno	$5,5 \pm 0,1$ [4]
	acetonitrilo	En atmósfera de Nitrógeno	$4,9 \pm 0,5$ [5]

Tabla 1. Coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden de la reacción de fotodescomposición de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo en soluciones aireadas obtenidos en este trabajo, comparados con los de literatura de 2-bromotiofeno en los mismos solventes.

Los valores de rendimiento cuántico de fotodescomposición de 3-bromotiofeno en acetonitrilo y metanol, en soluciones aireadas y en atmósfera de nitrógeno obtenidos en este trabajo se muestran en la Tabla 2 y se los compara con los correspondientes al 2-bromotiofeno de literatura.

Halotiofeno	Solvente	Característica de la solución	Φ
3-bromotiofeno	metanol	Aireada	$0,07 \pm 0,02$
		En atmósfera de nitrógeno	$0,07 \pm 0,01$
	acetonitrilo	Aireada	$0,06 \pm 0,01$
		En atmósfera de nitrógeno	$0,08 \pm 0,02$
	solvente donador de H	-	$0,04-0,10$ [2]
2-bromotiofeno	metanol	Aireada	$0,071 \pm 0,006$ [9]
		En atmósfera de nitrógeno	$0,063 \pm 0,005$ [9]
		Desgasificada	$0,047$ [1]
		No desgasificada	$0,049$ [1]
	acetonitrilo	Aireada	$0,046 \pm 0,006$ [9]
		En atmósfera de nitrógeno	$0,043 \pm 0,006$ [9]

Tabla 2: Rendimiento cuántico de fotodescomposición de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo comparados con los correspondientes al 2-bromotiofeno de literatura.

Conclusiones

Se observó una variación lineal del logaritmo natural de la concentración de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo con el tiempo de fotólisis, lo que indica una cinética de pseudo-primer orden.

Los rendimientos cuánticos de fotodescomposición de 3-bromotiofeno en metanol y acetonitrilo no han mostrado diferencia significativa en los experimentos realizados en soluciones aireadas y en atmósfera de nitrógeno

Los rendimientos cuánticos obtenidos en este trabajo para 3-bromotiofeno siguiendo la metodología de Baxendale y Bridge, se encuentran en el intervalo informado en literatura para metanol y otros solventes donores de H, motivo por el cuál se considera que la metodología utilizada es adecuada.

Referencias

- [1] A. T. Jeffries, C. Párkanyi, Z. Naturforsch., 31 b, 345, (1976).
 [2] C. Párkanyi, Pure & Appl. Chem., 55, 331, (1983).

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

- [3] O. S. Herrera, M. C. Tiedemann, M. S. Díaz, J. D. Nieto, S. Lane. XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. AAIFQ. Tandil, Argentina, (2007).
- [4] Olga S. Herrera, Natalia R. Rementería, Jorge D. Nieto, Silvia I. Lane. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. (AAIFQ). Córdoba, Argentina, (2011).
- [5] A. I. Alis, M. I. Gutiérrez, O. S. Herrera, J. D. Nieto, S. I. Lane. XXVIII Congreso Argentino de Química y 4to Workshop de Química Medicinal (AQA). Lanús, Buenos Aires, Argentina , (2010).
- [6] C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. A, **278**, 518, (1956).
- [7] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, Pure & Appl. Chem., **76**, 2105, (2004).
- [8] J. H. Baxendale, N. K. Bridge, J. Phys. Chem., **59**, 783, (1955).
- [9] R. Vilches, O. S. Herrera, J. D. Nieto y S. I. Lane. XXIX Congreso Argentino de Química (AQA). Mar del Plata, Argentina, (2012).