

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento Químico

“Fotofísica de radicales libres”

FOTOFÍSICA.

Una rama de la química corresponde a **La fotofísica** la cual tiene por objetivo estudiar los efectos químicos permanentes que se presentan al actuar la reacción electromagnética sobre la materia, contrariamente a los efectos físicos, que son casi siempre temporales. Al absorber un quantum de energía radiante, la molécula se eleva a un estado excitado, estable o inestable, en el cual, en función de la longitud de onda particular absorbida, la energía se conserva en grados de libertad rotacionales, de vibración y electrónicos. Se conoce normalmente por fotofísica de la fotoionización a la absorción de rayos o radiación. La excitación provocada por longitudes de onda superiores, infrarrojas, incrementa el número de los niveles de rotación-vibración superiores del estado electrónico fundamental; ya que no se producen efectos químicos, para el fotofísico carece de interés esta excitación.

Para una molécula en un estado electrónico superior experimenta uno de los siguientes procesos:

- Casi instantáneamente, o después de perder o ganar determinado número de quanta vibracionales por colisión, vuelve al estado electrónico fundamental emitiendo luz (fluorescencia).
- La mayor parte de la energía la transfiere a los grados de libertad rotacionales, de vibración y traslación (raramente lo hace sobre los niveles electrónicos de energía molecular) de las moléculas vecinas o a las paredes en sus colisiones de segunda clase (degradación térmica o desactivación colisional);
- Puede, en la mitad del período de vibración (~10-13 seg), disociarse en fragmentos mono o poliatómicos, cada uno de los cuales retiene parte de la energía de excitación en uno cualquiera de sus grados de libertad (disociación);
- Después de un período de varias vibraciones en un nivel vibracional por debajo del límite de disociación del estado electrónico superior, si bien antes de que transcurra un período simple de rotación (~10-11 a 10-12 seg), se puede sin modificar su energía total, experimentar una transición sin radiación a un nivel vibracional de un segundo estado electrónico superior; cuando este segundo nivel de vibración está por encima del límite de disociación del segundo estado se disocia en la segunda mitad de la vibración. Probablemente, en ocasiones las colisiones facilitan la transición (predisociación y predisociación inducida);
- Puede transferirse a un estado superior de una molécula isómera, y en este caso casi siempre se estabiliza según (2) (reagrupación);
- Puede reaccionar directamente con otras moléculas normales o excitadas para superar total o parcialmente su barrera energética de activación.

Estos procesos deberán estar presentes en cualquier conjunto de moléculas que absorban energía luminosa en estado gaseoso o líquido. Interpretando el espectro de absorción de las moléculas diatómicas y, en mayor grado a medida que aumentas éstas, el de las poliatómicas se puede, en algunos casos, conseguir una información determinada teniendo en cuenta (3) y (4). Las ventajas de la espectroscopia se reflejan en la fotofísica; en realidad, hasta que no se dispuso de la teoría química no se pudieron explicar satisfactoriamente los fenómenos fotofísicos que existían.

Para la Fotoquímica su mayor interés está en producir radicales libres según los procesos (3) y (4) y estudiar sus reacciones. En este aspecto, los estudios que se han realizado sobre la fotólisis de varios aldehídos, haluros alcohólicos, azocompuestos y compuestos organometálicos han sido muy fructíferos.

El acto inicial de absorción y las diversas reacciones del estado excitado se incluyen normalmente en el proceso primario. El rendimiento cuántico primario, $\tilde{A}$, es decir, el número de moléculas modificadas por quantum absorbido, viene dado por la velocidad de los procesos (3) a (6) dividida por la velocidad de absorción de la luz; sin fluorescencia y desactivación, $\tilde{A} = 1$. Esto en realidad es un enunciado de la ley Stark-Einstein de la equivalencia fotoquímica, conocida como primera ley de la fotoquímica. El concepto del rendimiento cuántico puede incluir procesos secundarios [por ejemplo al inverso de (3)]. El rendimiento cuántico total se mide directamente; $\tilde{A}$ debe deducirse de los estudios cinéticos de los procesos secundarios. De este modo, toda investigación fotoquímica se puede desglosar inmediatamente en un problema químico y otro físico.

La fracción de luz incidente que absorbe el reactivo se mide rápidamente utilizando procedimientos fotométricos patrón. La medida de la intensidad absoluta es normalmente más difícil; todas estas determinaciones se basan al fin y al cabo en medir la energía radiante con termopilas, aunque también se puede calibrar la célula con un patrón secundario más adecuado. Para evitar el que se tenga que utilizar una termopila o fotocélula, se emplean los actinómetros químicos: son estas reacciones fotoquímicas cuyos rendimientos cuánticos se han determinado exactamente en función de la longitud de onda, etc. De aquí que la medida de la intensidad absoluta se reduzca a una determinación del valor del cambio químico. Las reacciones actinométricas que corrientemente se emplean son la descomposición del yodo cloroacético; recientemente se han citado como actinométricas adecuadas la fotólisis del bromuro de hidrógeno y la de la acetona. Como el valor de todas las reacciones actinométricas y fotocélulas es sensible a la longitud de onda, se ha de utilizar, por esta razón, radiación monocromática así como también por el interés teórico del efecto de las diversas longitudes de onda sobre la reacción fotoquímica. Esto se consigue eliminando las rayas que no se precian de la fuente del espectro discontinuo por medio de monocromadores o de filtros gaseosos líquidos o de cristales; desgraciadamente, este procedimiento reduce casi siempre la intensidad de la longitud de onda que interesa.

Este último factor influye notoriamente en la determinación del valor del cambio químico. Empleando las condiciones más ventajosas con luz sin filtrar, la velocidad de producción del producto rara vez es superior a la de 10⁻⁴ moles/h, en el caso de que el rendimiento cuántico sea prácticamente uno; con luz filtrada y poca absorción fraccional, se deben apreciar aún micromoles. Los compuestos inorgánicos en disolución casi siempre se manejan en dichas cantidades, habiéndose desarrollado una serie de técnicas para micromanipular gases en estas cantidades. Sin embargo, las sustancias orgánicas que no sean hidrocarburos gaseosos presentan mayor dificultad. Como las reacciones fotoquímicas rara vez llegan a realizarse en unos pocos porcentajes del total, es de trascendental importancia la pureza de los reactivos, especialmente atendiendo a los productos y sustancias que se pueden formar y que tengan gran coeficiente de extinción. En ciertos casos (fotopolimerizaciones, fotólisis del ClH, etc.) las cadenas de reacción largas llegan a un rendimiento cuántico del 106 en el segundo de los ejemplos citados. Las medidas de las propiedades físicas (presión de los gases, densidad de las soluciones, etc.) en este caso resultan prácticas y satisfactorias para seguir la marcha de reacción.

RADICALES LIBRES.

La espectroscopia permitió hace mucho tiempo conocer la existencia transitoria de átomos y radicales libres. La idea de que las reacciones que ocurren con átomos libres pueden ser de mayor importancia en los mecanismos químicos vino primeramente de la fotoquímica. Una vez se reconoció el significado de la ley de la equivalencia fotoquímica de Einstein, se empezó a ver que cierto tipo de mecanismos en cadena debe ser responsable de los extraordinarios rendimientos cuánticos, tales como los de la síntesis fotoquímica del cloruro de hidrógeno. La llamada cadena Nernst, fue el primer caso donde se sugirieron

seriamente tales reacciones atómicas elementales. Pronto resultó que las reacciones atómicas en cuestión son de mayor importancia en fotoquímica.

Si en la descomposición de un compuesto orgánico ha de intervenir una cadena con radicales libres, es esencial que, en primer lugar, se formen radicales libres. Esto solamente puede ocurrir por rotura de un enlace en la molécula. Es lógico que los enlaces más débiles se rompan más rápidamente y que, por lo tanto, y en general, los radicales aparezcan antes por rotura de un enlace C-C que por rotura de uno C-H.

Una vez se han formado radicales libres, solamente puede surgir una cadena si, en primer lugar, los radicales atacan el sustrato; y, posteriormente, para la propagación de una cadena es esencial que los radicales perdidos por una reacción se regeneren. Las reacciones de mayor importancia son aquellas por las que un radical separa un átomo del sustrato. Por ejemplo:

y la regeneración de los radicales de metilo:

Finalmente, para que la longitud de la cadena sea finita, debe realizarse algún último proceso que produzca la pérdida de los radicales. El más lógico proceso de este tipo es la combinación de los radicales para formar una molécula estable. Sobre esta base, Rice propuso mecanismos de reacción en cadena para la descomposición de un gran número de sustancias. El mecanismo propuesto para la descomposición del etano fue, por ejemplo:

las reacciones (3) y (4) constituyen la cadena y la conducen a la reacción total

de acuerdo con el estudio experimental. Dado que las cadenas son largas, la cantidad de metano formada en (2) es insignificante. De esta suerte el mecanismo conduce a los productos correctos, y, al menos cualitativamente, esto es cierto en un enorme número de casos.

Los mecanismos de radical libre de esta clase son, desde luego, altamente especulativos y difícilmente se habría tomado en serio en ausencia de otra evidencia. Sin embargo, inmediatamente se descubrió un apoyo notable a la idea fundamental de las reacciones en cadena de los radicales libres. Varios investigadores demostraron que era posible iniciar cadenas en número de descomposiciones a temperaturas inferiores al límite de descomposición normal, adicionando radicales.

Se contribuye con más pruebas al carácter de reacción en cadena de gran número de reacciones de descomposición por el método de inhibición del ácido nítrico. Este método emplea ácido nítrico como atrapador de radicales:

Así se eliminan los radicales del sistema y se impiden las cadenas.

En el supuesto de que el máximo de inhibición por el ácido nítrico corresponda a la supresión completa de las cadenas de las formas 2 a 20 se pueden calcular por la descomposición de cierto número de sustancias. Esto prueba exactamente la presencia de cadenas, pero en la mayoría de los casos las longitudes de la cadena así obtenidas son muy inferiores a lo que sería de acuerdo con los mecanismos de Rice.

Ninguno de los métodos anteriores, por lo tanto, prueba decisivamente su corrección. Si se conocen todas las velocidades de los pasos elementales de un mecanismo en cadena en un intervalo de temperatura, será posible calcular la velocidad y orden de la reacción total, y comparar sus resultados con los resultados experimentales. La determinación por medios independientes de las velocidades de reacción elementales de átomos y radicales llega a ser, por consiguiente, una cuestión de gran importancia. Parece que, según las pruebas actuales, los mecanismos de Rice son correctos en principio, pero normalmente se simplifican demasiado. En particular, suele ser necesario tener en cuenta un número de fase de corte en cadena, y la

cinética total se hace mucho más complicada. Sin embargo, parece haber duda sobre la importancia de los mecanismos de radical libre.