Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Reacciones fotoquímicas en fluídos supercríticos: reacciones de fotodisociación

Hoijemberg, Pablo Ariel

2009

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Hoijemberg, Pablo Ariel. (2009). Reacciones fotoquímicas en fluídos supercríticos: reacciones de fotodisociación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Hoijemberg, Pablo Ariel. "Reacciones fotoquímicas en fluídos supercríticos: reacciones de fotodisociación". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2009.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

REACCIONES FOTOQUÍMICAS EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: REACCIONES DE FOTODISOCIACIÓN

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área
Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Autor: Lic. Pablo Ariel Hoijemberg

Directores de Tesis: Pedro Francisco Aramendía
María Laura Japas

Buenos Aires, 2009

REACCIONES FOTOQUÍMICAS EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: REACCIONES DE FOTODISOCIACIÓN

Resumen:

Los fluidos supercríticos (FSC) se usan actualmente en varios procesos tecnológicos. Una de las propiedades más interesantes de los FSC como solventes es su alta compresibilidad: muchas propiedades de equilibrio y transporte escalan con la densidad y pueden ajustarse cerca del punto crítico por cambios modestos en la presión y/o la temperatura. La alta compresibilidad de los FSC cerca del punto crítico y las interacciones atractivas solvente-soluto, causan un realzamiento local de la densidad del solvente alrededor de solutos poco volátiles, fenómeno conocido como *clustering* (aglutinamiento) crítico. Existe un debate acerca de las características de la esfera de solvatación en la región cuasi-crítica, en particular acerca de su fuerza y persistencia frente a la ruptura. Varios estudios indican que, cerca del punto crítico, los productos de reacción muestran una característica distintiva de la materia condensada: un efecto de caja debido al aumento local de la densidad.

En este trabajo examinamos el efecto de caja en FSC al medir la probabilidad de escape de los radicales 1-bifenil-4-il-1-metil-etilo (BME·), generados a partir de la fotólisis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil diazeno. El compuesto es un sólido relativamente volátil, estable térmicamente hasta 343 K, y soluble en FSC a densidades menores a la del valor crítico, permitiendo realizar experimentos a menos de 2 K por sobre la T_c (para CO_2). Se sintetizó un compuesto de referencia para los radicales a generar: una cetona simétrica precursora de dos radicales BME· por fotólisis. Para llegar a las conclusiones de este trabajo fue necesario realizar un exhaustivo estudio de la fotofísica del diazeno, como así también de la cetona de referencia y evaluar la distribución de productos en la fotólisis de ambos compuestos.

Para esto se realizaron experiencias de fotólisis resueltas en el tiempo, tanto en el régimen del picosegundo como del microsegundo, en las cuales se identificaron el estado excitado singlete π,π^*, el triplete centrado en el bifenilo y el radical BME·. También se determinaron las constantes cinéticas de los procesos que ocurren en los diferentes estados excitados del diazeno (se acotaron las correspondientes a la cetona), y se determinaron rendimientos cuánticos de disociación, de transferencia de energía intramolecular, de formación del estado triplete, de conversión interna, de desaparición del diazeno y de formación de radicales libres BME·.

Se realizaron medidas de fotólisis estacionaria de ambos compuestos, en las cuales se evaluó la distribución de productos que contienen la funcionalidad bifenilo. En solución de ciclohexano esto permitió la determinación del efecto de caja de solvente y de la selectividad en la formación de productos de combinación y de desproporción. A partir de la medida de la mencionada distribución de productos, se determinó el valor del factor de caja de solvente y el coeficiente de absorción molar del radical BME·. En la fase sólida cristalina, se determinó también la selectividad en la formación de productos y la exclusividad de reacción dentro de la caja rígida del cristal.

Los resultados en CO_2, Xe y Kr mostraron que la probabilidad de escape, que es claramente una función de la densidad del solvente, no varía en forma significativa con una temperatura T en la región cercana a la crítica ($1{,}005\times T_c < T < 1{,}08\times T_c$). Estos resultados no respaldan la existencia de un efecto de caja realzado debido a las fluctuaciones críticas.

Palabras Clave:

Fluidos supercríticos; efecto de caja realzado; azoalcanos; fotodisociación; espectroscopía resuelta en el tiempo

PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN SUPERCRITICAL FLUIDS: PHOTODISSOCIATION REACTIONS

Abstract:

Supercritical Fluids (SCFs) are currently used in several technological processes. One of the more interesting properties of SCFs as solvents is their high compressibility: most equilibrium and transport properties (solvation power, dielectric constant, viscosity, etc.) scale with the density and can be tuned near the critical point by modest changes of pressure and/or temperature.

The high compressibility of SCFs near a critical point, coupled with attractive solvent-solute interactions, causes a local enhancement of solvent density around low-volatile solutes, a phenomenon usually referred as critical clustering. There has been some debate about the characteristics of this solvation shell in the near-critical region, in particular about its strength and persistence against disruption. Several studies indicate that, in the critical vicinity, reaction products display a distinctive feature of condensed matter: a cage effect due to the enhanced local density.

In this work we examine the cage effect in SCFs by measuring the escape probability of 1-biphenyl-4-il-1-methyl-ethyl (BME·) radicals, generated from the photolysis of (1-biphenyl-4-il-1-methyl-ethyl)-*tert*-butyl diazene. The diazene compound is a relatively volatile solid, thermally stable up to 343 K, and dissolves in SCFs at densities below the critical value, allowing photoreaction experiments to be performed less than 2 K above T_c.

To unravel the fate of the BME· radical in SCFs, an exhaustive photochemical study was previously performed in normal liquid solvents, not only for the diazeno but also for a reference compound, the symmetric ketone $(BME)_2CO$, precursor of two BME· radicals.

Time resolved photolysis experiments were conducted, both in the picosecond and in the microsecond regime, in which bands corresponding to absorption of the singlet π,π^* excited state, biphenyl centered triplet and BME· radical were identified. Moreover, the kinetic constants for processes occurring in the different excited states for the diazene were determined and those of the ketone were narrowed. Quantum yields for these processes were determined: dissociation, intramolecular energy transfer, triplet state formation, inter-system crossing, internal conversion, diazene dissapearance and BME· free radical formation.

Stationary photolysis of both compounds was performed to evaluate the distribution of products containing the biphenyl moiety. This allowed the determination of the solvent cage effect and the selectivity in the formation of combination and disproportionation products in cyclohexane solution. In the crystalline phase the selectivity in product formation was determined, as well as the exclusivity of the reaction inside the rigid cage of the crystal. Using the product distribution data, it was possible to calculate the cage effect or cage factor, and from it and actinometric measurements, we were able to determine a value for the BME· radical extinction coefficient.

Results in CO_2, Xe and Kr show that the escape probability, which is clearly a function of the solvent's density, does not change significatively with the temperature T in the near-critical region ($1.005\times T_c < T < 1.08\times T_c$). These results do not support the existence of an enhanced cage effect due to critical fluctuations.

Keywords:

Supercritical fluids; enhanced cage effect; azoalkanes; photodissociation; time-resolved spectroscopy

Agradecimientos

No llegué hasta acá de un día para el otro, y claramente le debo eso a mi educación, entre otras cosas. ¿A quiénes entonces debería agradecerles mi educación? Sin lugar a duda los primeros en la lista son mis padres, a quienes debo lo que me hace la persona que soy por lo que me inculcaron en el hogar. Pero ellos también supieron apoyarme y alentarme, además de la inversión económica aportada para mi educación.

El listado de agradecimientos debería incluir no solamente los nombres de personas e instituciones que deben ser agradecidas sino también el motivo de la gratitud. Como puede que hoy en día ya haya olvidado en algunos casos el motivo, apelo a la memoria de los agradecidos para buscar en su interior la razón de estar en estas páginas. Lamento en ocasiones incluir a muchas personas en un grupo determinado, sin quizás nombrarlas de a una, no quitándole esto mérito alguno.

Obviamente los últimos pasos que pude dar sí fueron gracias a la educación pública y gratuita en la Universidad de Buenos Aires. Y el agradecimiento no es sólo a la institución en sí, también lo es a la sociedad que hace su aporte detrás de ella, aun muchas veces sin saberlo.

Las becas recibidas u otras fuentes financiación, cada una en sus circunstancias, son apreciadas en su totalidad: Beca Estímulo de la Universidad de Buenos Aires y Beca de Postgrado Interna del CONICET (que me permitieron tener un sustento mientras llevaba adelante las investigaciones que siguen a estas páginas), becas para asistencias a congresos de la AAIFQ (AAIFQ y UBA), a cursos cortos en el exterior (NSF y ACS) y aportes varios para llevar a cabo investigaciones relacionadas con el proyecto en la Universidad de California en Los Angeles (Fundación Antorchas y UCLA) y en la Universidad de Göttingen (Beca de Estadías Cortas de Investigación de la DAAD).

Volviendo a la educación, no puedo dejar de agradecer a todos los que me educaron y me ayudaron a aprender (a veces sin darse cuenta que lo estaban haciendo). Estos incluyen a los maestros, profesores y compañeros de curso de la educación primaria y secundaria, y a los profesores, docentes auxiliares, compañeros de curso, compañeros de docencia y alumnos en mi etapa universitaria. Es de gran alegría poder considerar a varios de ellos amigos míos, con los que compartí más que un aula de clases o un laboratorio (y espero que así siga siendo).

Mención especial merecen sin duda mis directores de tesis: Pedro y Laura. Ellos no sólo me llevaron por este camino de la tesis como directores. También, lo que me parece más que valorable, como compañeros de viaje, tanto en el aspecto literal como en el figurado. En el aspecto literal varios fueron los viajes a Río Cuarto para las medidas de alta

presión con Carlos Chesta y varios fueron los congresos compartidos. Puedo agregar que Pedro me siguió hasta el refugio del Glaciar Hielo Azul para asegurarse que yo estaba de vacaciones en 2003, y también en Santa Bárbara en 2005 y Göttingen en 2006, ahora ya en entornos científicos (pero incluyendo memorables viajes, no científicos, en tren entre Göttingen y Delft en solo un fin de semana). Más aun, como directores no solo dirigían, como ya dije, acompañaban, y no solo en los viajes, también en el laboratorio. Qué mejor que tener alguien que no sólo te dice como se hacen las cosas sino que también te lo muestra. En el sentido figurado, no voy a entrar en detalles, pero sí quiero dejar asentado que siempre estuvieron ahí cuando lo necesitaba y lo requería, y también estuvieron ahí cuando no me daba cuenta que lo necesitaba, dándome una mano en lo que hiciera falta y empujándome para salir de los pozos. Al fin y al cabo somos todos seres humanos.

Quizás inusual, sería agradecer a algo material y no a una persona o institución, pero creo que merece un párrafo en estos agradecimientos “el diazeno”. En el transcurso de la tesis se habla de las bondades del diazeno, y es así, más allá de algunos disgustos (a veces provocados por los productos del diazeno, no por él), el compuesto se comportó. Es un *well-behaved diazene*. Fue una apuesta que sirviera como sonda y sirvió. Se dejó fotolizar en todos los medios intentados. Se disolvió lo suficiente cuando hizo falta. Mucho más no se le puede pedir. Bueno, mérito también para la cetona, que fue una buena referencia y casi no defraudó (salvo por su limitada solubilidad).

En el aspecto laboral, el trabajo del día a día no puede hacerse llevadero sin un grupo humano que colabore a tal fin. Varios son los que pasaron por el laboratorio de Pedro y algunos aun permanecen en él. En mis primeros pasos, tuve a Diana W. compartiendo oficina y enseñándome, aunque ya ni me acuerdo qué. Después ya grandecito y con mi ‘hermana mayor’ de post-doctorado en España, eran otras las personas a las que podía molestar: Betty, Mariano B., Gise, Nuchi, Karin, Julia, Gastón, Bea y el visitante que dejó huellas, Jafaeu. Y ahora tenemos a los nuevos: Sabri, Daiana, Mili y Fabricio. Pero del resto del Grupo de Fotoquímica también me tuvieron que aguantar (y viceversa): Martín, Euge, Vir, Gaby C., Analía, Sergio, Lelia, Enrique, Gaby L. y el ya emigrado Cristian.

No puedo dejar de incluir a la gente del Departamento que no trabaja con fotones (o sí), pero que hacen (o hicieron) de la diaria algo mejor. Mis queridos “beam boys”: Germán ‘duże’ Sciani, Gus Moreira, Marcos Gimóbbili, Alvaro y Ernesto. Los electroquímicos: Sole, Pocha, Silvia, Fernando M., pan Gabriel, pani Yanina, Dayana, el Pana, Diego P., Lore, Doris, Mario, Néstor, Ceci, Edgar, Pablo S., Aleka, Ale R., Sil y Vicky. Los teóricos: Diego P., Ale C., Adri, Nano, Laura P, Pablo DB, Marcelo, Vero, Santi, Pau, Damián B., Damián S., Darío, Lula y Esteban. Sensoriales: Maru, Nani, Martín N. y Delia. Del tercer piso: Mati, Coco, Flor DS, Flor C, Andi, Marcia, Leo S., Ariel DC, Juan Pablo, José Luis, Alci, Meli, Vicente, Andrea M., Ceci S., Ceci S., Víctor, Fabio C. y Mercedes. Secretaria ejemplar: Ale.

De CNEA: DHL, Hugo Bianchi, Pau L., Pau A., Ceci F., Javier R., Martín M., el “Rega” (gracias por la asistencia vehicular).

A quienes me acompañaron en mis inicios en los laboratorios de investigación: Mariano Castro, Cecile Du Mortier, Martina, Jose K., Natalia; y los de al lado: Alicia Couto, Mariana B., Malena y Rosalía.

A los que me dieron desinteresadamente una mano: con el HPLC: Horacio Bogo, Nano, Pancho y Lili; con los cálculos teóricos: Darío, Ale C., Nano, Pablo DB, Damián B. y Marcelo; con lámparas: Sergio Bonessi y Rosa Erra; asistencia ‘orgánica’: Fer Durán, Javier Ramírez y Pupe; con la celda de alta presión: Hugo Bianchi y Eliseo Delfosse en Buenos Aires, Cardarelli (QEPD) y Kohl en Río Cuarto, y los que donaron los pititos para la circulación de agua.

Mis compañeros de docencia también fueron mis orejas, como yo fui de ellos. Sería injusto omitir a muchos, pero me voy a tomar la libertad de hacerlo para recordar solamente a una. El 27 de abril de 2008 nos dejó Silvana Fucito, para mí, una persona excepcional que le supo poner la otra mejilla a los inconvenientes de la vida y seguir adelante con esa sonrisa contagiosa. Me quedo con esa, su última sonrisa que le vi dos días antes de su fallecimiento.

De los viajes a Río Cuarto debo agradecer principalmente a Carlos Chesta por colaborar con nosotros en este proyecto. Además agradezco la hospitalidad de la gente de Río Cuarto y su compañía en Los Cocos: Mariano Correa, Darío Falcone y Fernandito Moyano, y las asistencias técnicas en los casos de emergencia instrumental (Sonia B.).

De mi viaje a Göttingen debo agradecer a mi ‘Gurú’ Dr. Jochen Zerbs, de quién aprendiera todo lo que pude de cinética de femtosegundo. También a Phillip, Britta y Christian por los 3 meses compartidos, y obviamente al Prof. Jörg Schroeder por recibirme en su laboratorio. Y fuera del laboratorio la grata compañía de Julia y Mariano, y Tim en Praga.

De mis viajes a UCLA debo agradecer en primera instancia a Miguel García-Garibay, por seguir abriéndome las puertas de su laboratorio y luego a quienes me acompañaron, Carlos Sanramé, mi guía en la síntesis orgánica (y más) y a José, Marino, Tinh, Kelli, Steve, Hung, Luis, Chris, Mike, CK, Carlos y Tony por su compañía tanto dentro como fuera del lab. También a la legión argentina que me permitió acompañarlos: Fede V., Dolo P., Nacho M., Alvaro y Ceci.

Saliendo, en parte, de lo académico, mis amigos de antes, ahora y siempre, merecen estar en esta lista.

Mis concubinos: Pocha, Marce, Gus, el Pana y Juan.

Los de antes (primaria y secundaria): Eli, Andrés R., Wally, Damián, Rombo, Johi, Naty, Diana, Zerman, Seba, Chivo, Diego.

Los que se me fueron del país: José B., José Luis R., Pablo E., el Chino, Fedra, Ger, Gus, Pocha.

Mis compañeros de carrera y estudios: Sole, Martín P., Eze, Marisa, Euge, Caro, Paula, Pablo S.R., Marie G., Marie G., Sergio P., Sergio G., Sil, Cori, Jaz, Tincho "robachangos" F., Nico A., Edu B., Diana P., y más.

Menciones especiales para:

Mi hermana de carrera (Lic. y Doc.): mi querida Sole.

Mis hermanos de los inicios: mis queridos Martín P. y Euge.

Mi hermano del doctorado (mucho más que un primo científico): el gran Martín "Miranda" Mirenda

Mis amigos de noches de Gran Dalmuti y canelones: mis queridos Ta, Pocha, Pablo, Chino y Fedra.

La banda de OAQ, los viejos y los nuevos.

Los que acompañan más de cerca: Vicky M. A., Doris, Diego, Andi, Eli, Luis (México), Jafaeu, Marcia y Esteban, Chino y Fedra, Pablo y Rox, Ta, Pocha, Sole, Juan, Euge, Gus, José N., Carlos S., Marino, Marcos, Mario, Martín M., el Pana, ex-vecinos Jose y Alci, Ger, Tinh y Kelli, la banda del LSO.

Y para todos aquellos que supieron acompañarme con un *nuevo estilo*.

Párrafo aparte para la familia. No tengo que nombrar uno a uno a los integrantes, porque la familia, sabe que es la familia. Pero sí rescatar el apoyo, preocupación, la mano desinteresada, la sonrisa constante (en las buenas y en las malas). Y aunque los tiempos y ocupaciones reducen la frecuencia de las visitas, me queda claro que a la familia no hace falta siempre verla, alcanza muchas veces con tenerla. Y como siempre, familia no es la que uno tiene, sino la que uno hace. Y la familia siempre crece, ya sea con los nuevos primitos o políticamente (aunque tener otros apellidos, no hace realmente la diferencia). La familia es real, aun en situaciones virtuales.

Página aparte merece mi Anita, pero para cuidar nuestros árboles, va seguido en la misma hoja. Para ella no hay palabras (aunque ella las quiere), hay sentimientos (aunque ella no los perciba, ja). Hay meses, que parecen años. Años, que parecen décadas. Hay más dudas que certezas, pero hay un futuro. Ella es la que escucha, y a la vez es más la que habla. Es la línea de reclamos, pero también la de asistencia al consumidor. Es la que no se cansa, pero se agota. Es la que puede todo sola, pero a la larga acepta que la ayuden. Es la que camina al lado, si yo no me adelanto. Es la que sonríe, se ríe y te contagia. Es la que te empuja hacia arriba, aun cuando está bien abajo. Es simplemente ANITA.

Tabla de Contenidos

Capítulo 1: Introducción 1
Capítulo 2: Materiales y métodos 13
2.1 Reactivos y solventes 13
2.1.1 Síntesis de los compuestos 13
2.1.2 Otros reactivos y solventes 14
2.2 Técnicas de caracterización 16
2.2.1 Análisis elemental 16
2.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN) 16
2.2.3 Cristalografía de rayos X (RX) 16
2.2.4 Espectroscopía infrarroja (IR) 16
2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) 16
2.2.6 Espectroscopía UV-visible 17
2.2.7 Estudios de emisión de fluorescencia 17
2.2.7.1 Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia 17
2.2.7.2 Determinación de tiempos de vida de fluorescencia 18
2.3 Resultados de caracterización del diazeno, de la cetona y de sus productos de fotólisis 19
2.4 Análisis por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) 25
2.4.1 Diazeno y sus productos de fotólisis 25
2.4.2 Cetona y sus productos de fotólisis 26
2.5 Preparación de muestras 26
2.5.1 Fotólisis en fase sólida 26
2.5.2 Fotólisis en fase líquida 27
2.5.3 Determinación de la solubilidad del diazeno y fotólisis en fluidos supercríticos 27
2.6 Fotólisis estacionaria 30
2.6.1 Fotólisis en fase sólida 30
2.6.2 Fotólisis en solución de ciclohexano 30
2.6.2.1 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 254 nm 30
2.6.2.2 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 365 nm 31
2.6.2.3 Determinación de la distribución de productos y del efecto de caja de solvente en la fotólisis del diazeno a 365 nm y de la cetona a 254 nm 32
2.7 Experiencias resueltas en el tiempo 33
2.7.1 Experiencias en fase líquida 33
2.7.1.1 Fotólisis en el régimen del subpicosegundo 33
2.7.1.2 Fotólisis en el régimen del microsegundo 36
2.7.2 Experiencias en fluidos supercríticos 36
2.7.2.1 Solubilidad del diazeno en fluidos supercríticos 36
2.7.2.2 Fotólisis en el régimen del subpicosegundo 37

2.7.2.3 Fotólisis en el régimen del microsegundo 37
2.8 Cálculos computacionales 38
2.8.1 Métodos 38
2.8.2 Resultados y discusión 38
Capítulo 3: Fotólisis estacionaria (en fase sólida y en fase líquida) 41
3.1 Fotólisis en fase sólida 41
3.1.1 Resultados 41
3.2 Fotólisis en fase líquida 43
3.2.1 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 254 nm 43
3.2.2 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 365 nm 46
3.2.3 Determinación de la distribución de productos en la fotólisis de la cetona a 254 nm y del diazeno a 365 nm, y del efecto de caja de solvente para el diazeno 47
3.3 Discusión 52
Capítulo 4: Fotólisis resuelta en el tiempo en fase líquida 57
4.1 Fotólisis en el nano y microsegundo 57
4.2 Fotólisis en el subpicosegundo 62
4.3 Discusión 68
Capítulo 5: Fotólisis resuelta en el tiempo en fluidos supercríticos 73
5.1 Resultados 73
5.2 Discusión 79
Capítulo 6: Conclusiones generales 87
Bibliografía 91
Apéndice i
I- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil diazeno (5) i
I-a- Síntesis de 1-bifenil-4-il-1-metil-etilamina (2) i
I-b- Síntesis de cloruro de *tert*-butilsulfamoilo (3) i
I-c- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-sulfamida (4) i
I-d- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno (5) ii
II- Síntesis de 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona (8) iii
II-a Síntesis de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (7) iii
II-b Síntesis de 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona (8) iii
III- Síntesis de los productos de fotólisis del diazeno v
III-a Síntesis de 1,1´-bi(1-bifenil-4-il-1-metil-etilo) (9) v
III-b Síntesis de 4-(1,1,2,2-tetrametil-propil)-bifenilo (12) v
III-c Síntesis de 4-isopropenil-bifenilo (11) vi
IV- Datos de cristalografía de RX del diazeno vii
V- Datos de cristalografía de RX de la cetona xiv
VI- Estequiometría de las reacciones y cálculos de productos según origen xxi
VII- Experiencias de IR resueltas en el tiempo xxiv
VIII- Cálculo del radio hidrodinámico del radical 1-bifenil-4-il-1-metil-etilo (BME·). xxvii

Capítulo 1: Introducción

En esta tesis, la pregunta central que pretendo contribuir a responder es cómo afecta el entorno molecular el destino y los productos de reacción de una fotólisis radicalaria. El entorno participa de los procesos que suceden luego de una fotólisis de varias maneras posibles:

- modificando las energías de reactivos e intermediarios, es decir la energía de activación, por solvatación de las especies que reaccionan.
- modificando la probabilidad de encuentro entre los radicales formados luego de la fotólisis.
- actuando como reservorio térmico, intercambiando energía, enfriando los intermediarios o los productos formados.

La importancia de estos fenómenos en el producto final depende de las características del entorno. En particular, a medida que aumentan la densidad y la cohesión del medio, desde gas a sólido, estos factores modifican cada vez más el destino de la reacción.

Para comprender la importancia de estos fenómenos se decidió estudiar una misma reacción en medios bien diferentes: en la matriz sólida, en solución en líquidos "normales" y en un entorno de densidad variable, es decir en un fluido supercrítico (FSC).

Adicionalmente se abordó un tema que, pese a haber sido ampliamente debatido en la literatura, aún no posee respuesta cierta: la posibilidad de que el fenómeno crítico, caracterizado por una alta correlación entre moléculas, afecte los productos formados debido a un exacerbado efecto caja. Para la comprensión de estos procesos, sintetizaremos primero los antecedentes de estudios en FSC.

La denominación FSC califica a cualquier sistema gaseoso a una temperatura mayor que su temperatura crítica T_c. En estas condiciones el fluido no presenta discontinuidad en la densidad por aumento de la presión. Sin embargo, el uso más difundido del término se refiere exclusivamente a aquellos fluidos en condiciones mayores pero cercanas a T_c. Tal vez la propiedad más interesante y peculiar de los FSC es la posibilidad de modificar la densidad de manera continua (sin transiciones de fase) y sencilla, es decir por aumento moderado de la presión. Esta característica permite la posibilidad de variar el entorno molecular desde el típico ambiente gaseoso hasta el típico de líquidos y estudiar entonces los efectos graduales de las interacciones intermoleculares.

Los FSC han sido promovidos como medios de reacción para reemplazar solventes convencionales en varios procesos tecnológicos, desde la extracción de productos naturales [Kaiser, 2001] hasta el procesamiento de polímeros [DeSimone, 1994]. Como consecuencia de la gran compresibilidad de los FSC, todas las propiedades de equilibrio y transporte que escalan con la densidad (como el poder de solvatación, la constante dieléctrica, la viscosidad, etc.) pueden ser ajustadas cerca del punto crítico con cambios modestos en la presión y/o la temperatura [Fernández-Prini, 1994]. Entre los FSC, el dióxido de carbono es el más frecuentemente utilizado porque su punto crítico, a T_c = 304,13 K y p_c = 73,8 bar, es fácilmente asequible. En la Figura 1.1 puede verse el diagrama de fases para el CO_2 (construido a partir de datos de [Bridgman, 1928][Egerton, 1928][Keyes, 1928]) y luego de la Figura 1.2 puede obtenerse una idea de cómo aumenta la compresibilidad isotérmica del fluido (Ecuación 1.1) al disminuir la temperatura acercándose a la isoterma correspondiente a la T_c [Lemmon, 2007]. Finalmente en la Figura 1.3 se muestra la compresibilidad isotérmica en función de la densidad del fluido, para las temperaturas de trabajo (32,5, 35 y 40 ºC) y para una aun mayor (45 ºC) donde ya no se observan grandes variaciones [Lemmon, 2007]. Además, el CO_2 no es inflamable ni es tóxico (salvo por asfixia), por lo tanto se pueden evitar costosos pasos como la remoción de solvente y su deposición. Adicionalmente, el CO_2 es inerte frente a la reacción con radicales y ya ha sido usado como solvente para llevar a cabo polimerizaciones radicalarias [Beuermann, 2004][Beuermann, 2006][Bunyard, 2001][Cao, 2007].

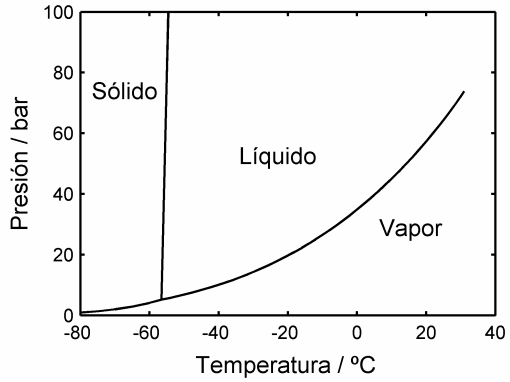


Figura 1.1: Diagrama de fases para el CO_2. Punto crítico del fluido: T_c = 304,13 K y p_c = 73,8 bar.

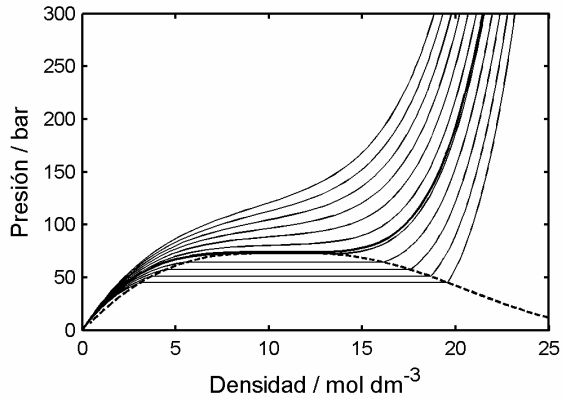


Figura 1.2: Diagrama de presión en función de la densidad molar para el CO_2. En línea de trazo se puede observar la curva de equilibrio líquido-vapor. La línea llena gruesa marca la isoterma correspondiente al punto crítico del CO_2, a 304,13 K. Las líneas llenas restantes marcan isotermas desde 10 hasta 60 °C (desde abajo hacia arriba), separadas cada 5 °C.

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big)_T = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial p}\Big)_T$$ **Ecuación 1.1**

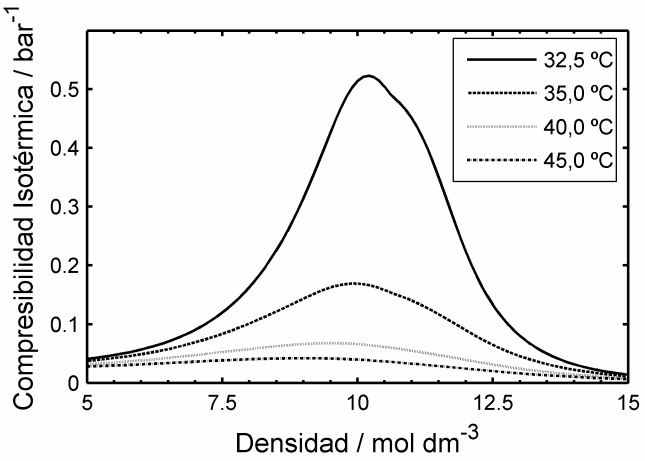


Figura 1.3: Compresibilidad isotérmica en función de la densidad molar para el CO_2. Las temperaturas que se muestran corresponden a las temperaturas de trabajo (32,5, 35,0 y 40,0 °C) y a una temperatura mayor donde ya no hay variación considerable de la compresibilidad isotérmica (45,0 °C).

Por lo mencionado anteriormente, el destino de las reacciones en FSC está fuertemente influenciado por la densidad del fluido, es decir, por la solvatación de las especies participantes. A pesar de los numerosos estudios realizados en las últimas décadas, no se ha alcanzado una completa comprensión del equilibrio y la dinámica de solvatación en FSC. Las interacciones atractivas solvente-soluto, acopladas con la alta compresibilidad de los FSC cerca de su punto crítico, causan un aumento local de la densidad del solvente alrededor de solutos poco volátiles, un fenómeno usualmente conocido como *clustering* crítico. La magnitud de este aumento puede estimarse a partir de datos espectroscópicos: a temperaturas $T < 1{,}1.T_c$ y densidades alrededor de 2/3 del valor crítico, la densidad local del solvente alrededor de un soluto "atractivo" es típicamente 2 a 3 veces mayor que la densidad en el seno del fluido [Aizawa, 2005][Cabaço, 2007][Okamoto, 2004][Song, 2000]. Sin embargo, la integridad de la esfera de solvatación, es decir, su fuerza y persistencia contra la ruptura, no ha sido aún caracterizada satisfactoriamente. Este es un proceso donde los aspectos dinámicos tienen decisiva importancia. En particular, varios experimentos indican que, a causa del *clustering* crítico, los productos formados en condiciones cercanas a las críticas muestran características distintivas de la materia condensada: un *efecto caja* a causa del exacerbamiento local de la densidad.

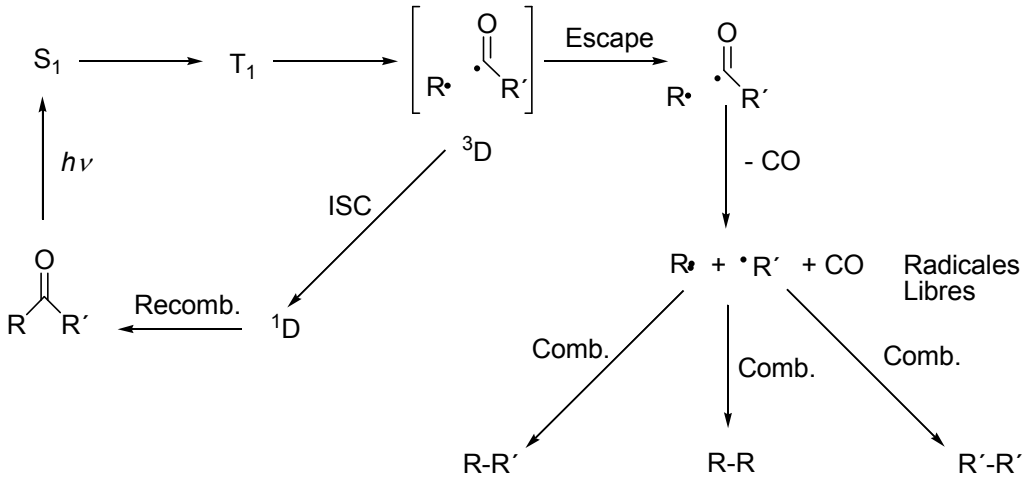
Con el objetivo de comprender la dinámica de las reacciones y el efecto caja, numerosos investigadores centraron su atención en reacciones simples, como la ruptura fotolítica y la combinación de radicales libres [Brennecke, 1999][Kalyanasundaram, 1991]. Los pares de radicales generados fotolíticamente son particularmente apropiados como sondas para el efecto caja, siempre que los radicales sean producidos en un tiempo menor al tiempo característico de ruptura de la caja de solvatación y reaccionen en un tiempo comparable al tiempo de vida de dicha caja. Algunos ejemplos de fotoproducción de

radicales son las reacciones de Norrish de tipo I, es decir la fotodisociación de compuestos carbonílicos por ruptura en α del enlace carbonilo [Turro, 1991 #1], la reacción de foto-Fries en ésteres [Stumpe, 1991], y la fotólisis de diazenos [Engel, 1980]. Generalmente, los radicales formados pueden combinarse dentro de la caja de solvente en donde fueron creados, o difundir separándose uno del otro y reaccionar con otro radical difusivo, con el solvente o con una tercera especie, normalmente por abstracción de H. La relación de productos *dentro*- y *fuera-de-la-caja* depende de la estabilidad de los radicales formados y de la rigidez de la caja de solvente.

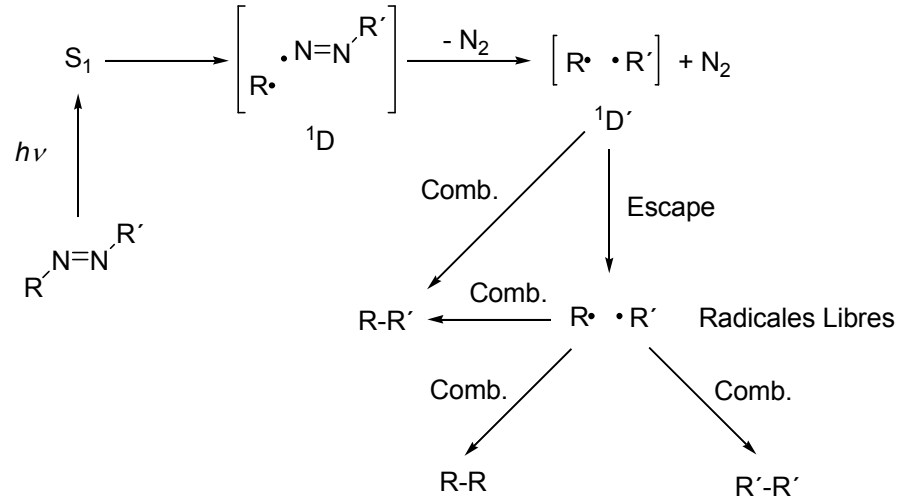
Los Esquemas 1.1 y 1.2 muestran en forma simplificada los eventos que ocurren a partir de la irradiación de cetonas o diazenos sustituidos asimétricamente (RCOR´ o RN=NR´, respectivamente), con R y R´ teniendo diferentes estructuras. Después de la absorción de luz, ambos compuestos sufren la ruptura de un enlace, C-C para la cetona y C-N para el diazeno, dejando dentro de la caja un radical libre R· o R´· y el correspondiente radical acilo (proveniente de la cetona) o acenilo (proveniente del diazeno). Una diferencia esencial es que el dirradical formado a partir de la cetona es triplete (^{3}D), y el dirradical proveniente del diazeno es singlete (^{1}D). De ambos pares de radicales el único que puede revertir al compuesto original es la cetona, recombinándose los radicales, previo cruce entre sistemas. Si no revierte, los radicales pueden escapar de la caja geminal, y después del escape el acilo puede perder CO y dejar dos radicales libres R· y R´·. Los mismos radicales se obtienen desde el diazeno, por pérdida de N_2 del radical acenilo. Estos radicales pueden reaccionar combinándose para dar R-R´ (previo cruce entre sistemas para el que viene de la cetona) o bien escapar de la caja de solvente para dar radicales libres. Una vez fuera de la caja, se producen encuentros difusivos que pueden dar origen ahora también a R-R´, pero además a R-R y a R´-R´. Una gran simplificación en el esquema es considerar que la combinación es la única vía posible de reacción, cuando en realidad puede también ocurrir desproporción, isomerización, fragmentación, transferencia de electrón, etc., aunque en los radicales involucrados en el trabajo se esperan reacciones que sean de combinación o desproporción exclusivamente.

Para cetonas o diazenos sustituidos asimétricamente el análisis está frecuentemente basado en la distribución de productos. Si los radicales solo combinan y no desproporcionan, y si la reacción ocurre exclusivamente dentro de la caja, R-R´ es el único producto, mientras que se encuentra una relación molar 1:2:1 de R-R : R-R´ : R´-R´ si los pares de radicales difusivos combinan entre sí en una forma completamente aleatoria [Turro, 1991 #2]. Con esos casos extremos, para reacciones en solución se tiene un efecto de caja de 1 para reacción solo dentro de la caja, y de 0, si se obtiene una distribución estadística de los productos (1:2:1). El efecto de caja se calcula mediante la siguiente

relación: CE = [R-R´ - (R-R + R´-R´)] / [R-R´ + R-R + R´-R´]. Como ejemplo, la fotólisis de dibencilcetonas asimétricamente sustituidas en los dos anillos da una distribución de productos no estadística (CE diferente de 0) en sistemas altamente confinados, como zeolitas, micelas y microemulsiones [Chesta, 2007][Hrovat, 1984][Rao, 1987][Turro, 1991 #2]. El análisis de productos se torna más complejo cuando las reacciones de desproporción empiezan a tener un rol importante.



Esquema 1.1: Eventos que ocurren a partir de la irradiación de cetonas sustituidas asimétricamente. La primera ruptura puede darse también en el otro enlace C-C.



Esquema 1.2: Eventos que ocurren a partir de la irradiación de diazenos sustituidos asimétricamente. La primera ruptura puede darse también en el otro enlace C-N.

En su estudio de la fotólisis de dibencilcetonas asimétricamente sustituidas en CO_2 supercrítico, Johnston y Fox [O'Shea, 1991] solo encontraron una distribución estadística de productos *fuera-de-la-caja* (escape). Estos autores interpretaron este resultado como una indicación de la debilidad de la caja cerca del punto crítico. No obstante, el sistema seleccionado distaba mucho de ser ideal. Los productos de la ruptura de dibencilcetonas

provienen del estado triplete y la pérdida de CO del radical primario bencil-acilo tiene lugar con un tiempo de vida mayor a los 100 ns [Gould, 1987]. Esto crea radicales de larga vida y una gran cantidad de energía a ser disipada como calor antes de la ruptura (la diferencia entre la energía absorbida y la de los radicales estables), lo que atenta contra la estabilidad de la caja. Estos dos efectos conspiran contra la observación de productos de combinación *dentro-de-la-caja*, especialmente en FSC. Una prueba de esto es que en líquidos normales, los productos de fotólisis de dibencilcetonas asimétricamente sustituidas también muestran una distribución estadística [Turro, 1991 #2].

Las reacciones que provienen del estado singlete, como la reacción de foto-Fries, superan estos dos inconvenientes. En el estudio de la reacción de foto-Fries del acetato de naftilo en CO_2 supercrítico, Weedon y colaboradores [Andrew, 1995] encontraron un aumento de casi un factor 3 en el rendimiento de combinación de productos dentro de la caja en un estrecho intervalo de 20 bar cerca de la presión crítica. Ellos interpretaron los resultados en términos de la formación de clusters solvente-soluto de largos tiempos de vida que, en forma efectiva, modifican el curso de la reacción. Sin embargo, sus resultados son controvertidos ya que los productos *dentro-de-la-caja* fueron mayores en condiciones cercanas a las críticas que en la fase densa de CO_2 líquido. Como resaltan los autores, es anti-intuitivo concebir que la eficiencia de la esfera de solvatación para restringir movimientos moleculares en el fluido comprimido a 35 °C y 350 bar ($\rho \approx$ 22 mol dm^{-3}, *ca*. 2.ρ_c) pueda ser insignificante comparada con la correspondiente al fluido a la misma temperatura y 76 bar (densidad global de 7 mol dm^{-3}, *ca*. 0,7.ρ_c), aun considerando para este último caso un factor 3 en el aumento de la densidad del solvente alrededor del soluto. Además, en estos experimentos puede ocurrir la segregación de fases por encima de la temperatura crítica del CO_2 debido a la presencia de cantidades apreciables de isopropanol (*ca*. 0,1 M). La adición de una especie capaz de donar átomos de H es una necesidad en las reacciones de foto-Fries llevadas a cabo en CO_2 supercrítico con el objetivo de disminuir el tiempo de vida de los radicales y de evitar reacciones secundarias que pueden hacer el análisis más engorroso. La adición de un tercer componente representa un inconveniente en FSC dado el abrupto descenso en la solubilidad que la mayoría de los solutos presentan cerca del punto crítico del solvente.

Más recientemente, Tanko y colaboradores [Tanko, 2001] estudiaron el efecto caja en CO_2 supercrítico a partir de la fotólisis de la dicumilcetona. Ellos encontraron que la relación entre productos de escape y *dentro-de-la-caja* alcanza un máximo a presiones cercanas a la presión crítica. A medida que aumenta la densidad, el descenso de los productos de escape es fácilmente comprensible debido a la creciente viscosidad; sin embargo, el comportamiento en la región de bajas densidades en términos de “clustering”

crítico es nuevamente anti-intuitivo: los productos de escape son menores a $\rho \approx 0{,}4.\rho_c$ que en el fluido denso. En realidad, el incremento-decremento de algunas constantes de velocidad en función de la densidad del medio no difiere de lo que ha sido observado previamente por otros autores en reacciones de combinación e isomerización en gases comprimidos, a saber, la transición entre el régimen de transferencia de energía del solvente al soluto hacia el gobernado por la difusión y la viscosidad del solvente [Lee, 1985][Troe, 1986]. Dado que el trabajo de las dicumilcetonas fue realizado a 323 K, probablemente para evitar limitaciones en la concentración de la sonda a causa de su baja solubilidad, la falta de evidencias de un efecto caja realzado puede estar relacionada con las condiciones experimentales, algo alejadas del punto crítico para mostrar efectos típicos de este fenómeno. Por otro lado, en la cloración de alcanos por radicales libres realizada por el mismo grupo, no hubo indicios de un efecto de caja realzado en los productos de reacción entre radicales alquilo y cloro cerca del punto crítico de CO_2 [Fletcher, 1998]

En vista de lo anterior nos preguntamos ¿cuál será la reacción ideal para estudiar efecto de caja en FSC? Una sonda adecuada para poder monitorear el efecto de caja en reacciones de radicales en FSC debe cumplir con ciertos requerimientos, algunos de los cuales pueden deducirse de la discusión previa. La sonda debe producir en forma rápida, irreversible y eficiente un par de radicales geminales por irradiación. Se eligió utilizar un diazeno, ya que los mismos no vuelven a formar el compuesto original luego de la disociación y la pérdida de nitrógeno. Sin embargo, dado que los diazenos son en general térmicamente inestables, la estabilidad térmica en el intervalo de temperaturas de trabajo debe estar asegurada. Fotoquímicamente, además de disociarse, los diazenos pueden isomerizar. Para favorecer la disociación y dificultar la isomerización, es necesario adicionar junto a los átomos de N grupos voluminosos. La sonda debe además ser lo suficientemente soluble en gases comprimidos y FSC, cerca y preferentemente por debajo de ρ_c, para producir una concentración de radicales luego de la fotólisis lo suficientemente alta como para ser monitoreada. Para facilitar las condiciones de manipulación, es también útil que la sonda absorba exclusivamente luz ultra-violeta (UV). En caso de poseer un valor alto para el coeficiente de absorción molar permite además disolver pequeñas cantidades de la sonda para conseguir valores de absorbancia adecuados para las experiencias fotoquímicas. Por lo tanto es de gran utilidad el agregado de un grupo antena que pueda transferir la energía absorbida al grupo reactivo.

Por todas las razones enumeradas, en este trabajo se sintetizó el diazeno asimétricamente sustituido (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno (A-N=N-B), cuya estructura se muestra en el Esquema 1.3. El diazeno posee grupos metilos en los átomos de C unidos a los átomos de N y un grupo bifenilo como antena de luz UV. Adicionalmente,

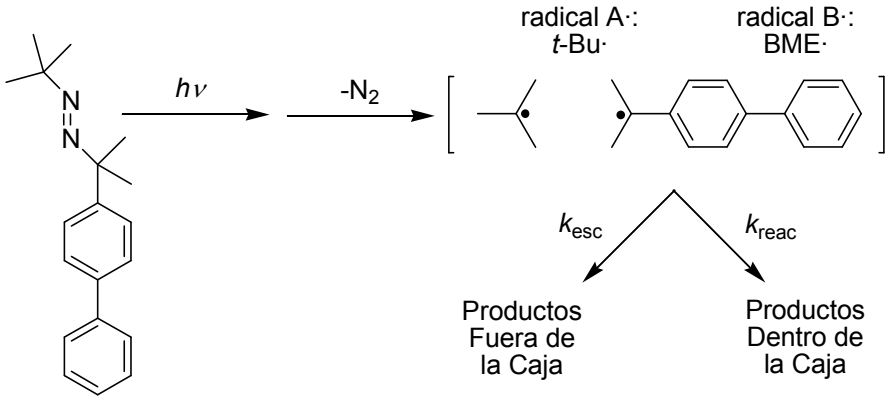
el grupo aromático permite la formación de un radical tipo bencilo terciario, de gran estabilidad y fácilmente detectable espectroscópicamente, con el fin de seguir su formación y decaimiento.

El compuesto preparado es un sólido relativamente volátil, térmicamente estable hasta los 353 K, y se disuelve en FSC a densidades menores al valor crítico, permitiendo realizar experiencias fotoquímicas a menos de 2 K sobre la T_c. El diazeno posee una banda π,π^* altamente absorbente y una banda n,π^* débil, con máximos de absorción a 254 y 365 nm, respectivamente.

En este trabajo, el diazeno ha sido fotolizado en medios de diferente densidad. Desde su fase cristalina en estado puro, hasta disuelto en fluidos supercríticos como dióxido de carbono y xenón o en gases comprimidos como kriptón, pasando por soluciones de densidad intermedia frente a los otros casos extremos: con *n*-hexano o ciclohexano como solventes.

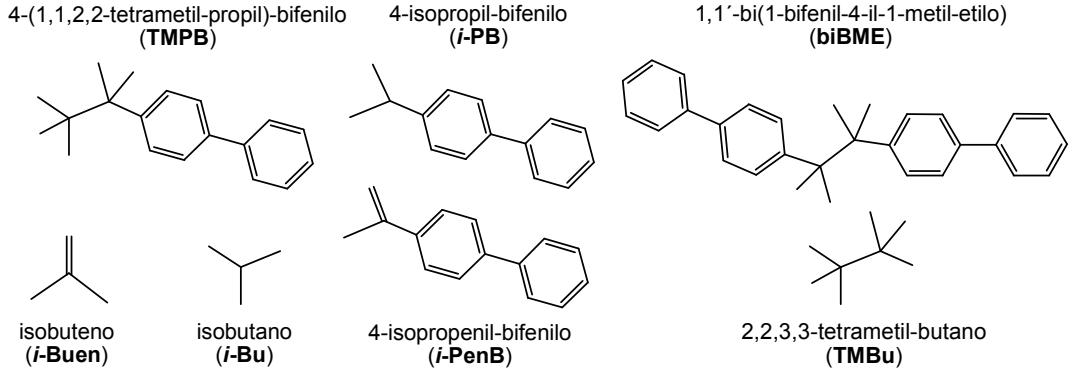
La fotólisis del diazeno asimétricamente sustituido produce, luego de la pérdida de nitrógeno, dos radicales geminales: el radical A·, *tert*-butilo o *t*-Bu·, y el B·, radical 1-bifenil-4-il-1-metil-etilo o BME·.

Así, los radicales geminales formados *dentro-de-la-caja* (de solvente o del cristal) pueden reaccionar entre sí (llamamos k_{reac} a la suma de todas estas constantes de velocidad reactivas) o en el caso de los medios fluidos como los líquidos normales o los fluidos supercríticos, los radicales pueden escapar de la caja de solvente (k_{esc}) y difundir. Si el destino de los radicales fuera el escape de la caja y la difusión, los encuentros y posteriores reacciones ahora pueden ser entre A· y B· (pudiendo formar los mismos productos que forman *dentro-de-la-caja*) o entre radicales de la misma identidad, A· o B·, entre sí. Todos estos eventos están descriptos en el Esquema 1.3.



Esquema 1.3: Disociación del diazeno, formación de los radicales *t*-Bu· y BME· dentro de la caja luego de la pérdida de nitrógeno y destino reactivo de los radicales.

En el Esquema 1.4 se muestran los productos esperados de la fotólisis del diazeno. Los productos de la columna derecha (los únicos dos que presentan centro de inversión en alguna de sus conformaciones) son exclusivos de reacciones fuera de la caja de solvente, ya que para formarse hace falta que radicales de la misma identidad escapen de sus cajas de solvente y se encuentren entre sí. En el Esquema 1.4, a cada nombre de compuesto acompaña un nombre corto de iniciales en letra negrita. Es de especial atención el uso de "en", entre medio de las iniciales o al final, para indicar la presencia de la insaturación en compuestos como isobuteno y 4-isopropenil-bifenilo, y Bu para evitar confusiones con B, usado para bifenilo.



Esquema 1.4: Productos esperados luego de la fotólisis del diazeno. Cada uno incluye el nombre corto con que se referirá al mismo a lo largo de la tesis.

Un encuentro de radicales geminales A· y B· *dentro-de-la-caja* puede producir dos tipos de reacciones, combinación, donde los radicales producen 4-(1,1,2,2-tetrametil-propil)-bifenilo (TMPB o AB), o desproporción, donde se producen dos posibles pares, dependiendo de cuál especie sea la que abstrae el átomo de hidrógeno de la otra, isobuteno y 4-isopropil-bifenilo (*i*-Buen e *i*-PB), o isobutano y 4-isopropenil-bifenilo (*i*-Bu e *i*-PenB). *Fuera-de-la-caja* de solvente, un encuentro entre los radicales A· y B· puede formar los mismos productos recién mencionados, mientras que las reacciones entre dos radicales A· darían los productos 2,2,3,3-tetrametil-butano (TMBu o AA) por combinación, o *i*-Buen e *i*-Bu por desproporción, y entre dos radicales B· darían 1,1'-bi(1-bifenil-4-il-1-metil-etilo) (biBME o BB) por combinación, o *i*-PB e *i*-PenB por desproporción.

Sin embargo, dado que casi la totalidad de las técnicas a utilizar durante la tesis para detectar, identificar y/o cuantificar productos formados se valen de la presencia del grupo bifenilo en B y su absorción en el UV lejano principalmente, los productos que interesan son los que presentan dicho grupo cromóforo. La técnica, que es excepción, es la resonancia magnética nuclear, donde se pueden ver también señales correspondientes a los átomos de C e H de los productos que no poseen el grupo bifenilo. La detección por cromatografía gaseosa se descartó por dos motivos. El principal es que el diazeno no

fotolizado se descompone a temperaturas menores a las necesarias para la inyección de la muestra en el cromatrógrafo. El restante, es que la volatilidad de los productos de bajo peso molecular (TMBu, *i*-Bu e *i*-Buen) dificulta un análisis cuantitativo de la muestra por pérdida parcial o total de los mismos en la solución. Por lo tanto, con el resto de las técnicas la reacción entre radicales A· no puede ser monitoreada ni durante ni después de haber ocurrido la reacción, mientras que las reacciones que involucran radicales B· sí puede ser evaluada. Además se puede observar la evolución temporal de especies como el radical BME·, por su absorción en el UV [Scott, 1991], que es una de las técnicas de seguimiento más importante a lo largo de este trabajo de tesis. La determinación de los productos de reacción de A· con A·, en caso de poder realizarse, sería de forma indirecta.

La determinación de la distribución de productos, que se mencionó antes, no es la única forma de determinar el efecto de caja de solvente. Su implementación puede ser acompañada con el uso de atrapadores de radicales. El feniltiol, por ejemplo, permite atrapar, idealmente, a todos los radicales que escapan de la caja de solvente; en presencia de ellos, los productos posibles son los que se forman dentro de la caja geminal y los aductos formados por los radicales y el atrapador de los mismos [Engel, 1994]. El análisis de esta distribución de productos provee información adicional sobre el sistema. Una tercera forma de estudiar el efecto caja es empleando transientes de absorción [Scott, 1991]. Estudiando la cinética de decaimiento de las especies pueden determinarse los tiempos de vida de la caja de solvente y las poblaciones de radicales existentes inicialmente y luego del escape de la caja de solvente.

En la fase cristalina se realizó la fotólisis estacionaria del diazeno. En soluciones de líquidos normales se realizó, además de la fotólisis estacionaria del diazeno, fotólisis flash (resuelta en el tiempo) en los regímenes del picosegundo y del microsegundo. También se caracterizaron las propiedades emisivas del diazeno y de sus productos de fotólisis. Adicionalmente, se sintetizó la cetona simétrica 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona, que contiene dos grupos BME unidos al carbonilo. La misma fue utilizada como referencia para la confirmación de la identidad de las especies intermediarias que se forman en la fotólisis del diazeno, y como referencia para la distribución de productos en los encuentros B·-B·.

En las fases condensadas se evaluó el efecto de caja de solvente a partir de la distribución de productos (cuantificación por HPLC con detección espectroscópica en el UV). En este caso, se intentó utilizar un atrapador de radicales para poder determinar la cantidad (y distribución) de productos que se forman dentro de la caja de solvente y la cantidad de radicales que escapan de la misma. Sin embargo, las experiencias no fueron satisfactorias ya que se detectó biBME (producto que se forma exclusivamente fuera de la

caja), indicando que la formación de aductos con el atrapador no es cuantitativa. El uso de transientes para la determinación del efecto de caja sólo permitió un análisis semi-cuantitativo, acotando valores que, de no poder obtenerse por otros métodos, igualmente resultan significativos.

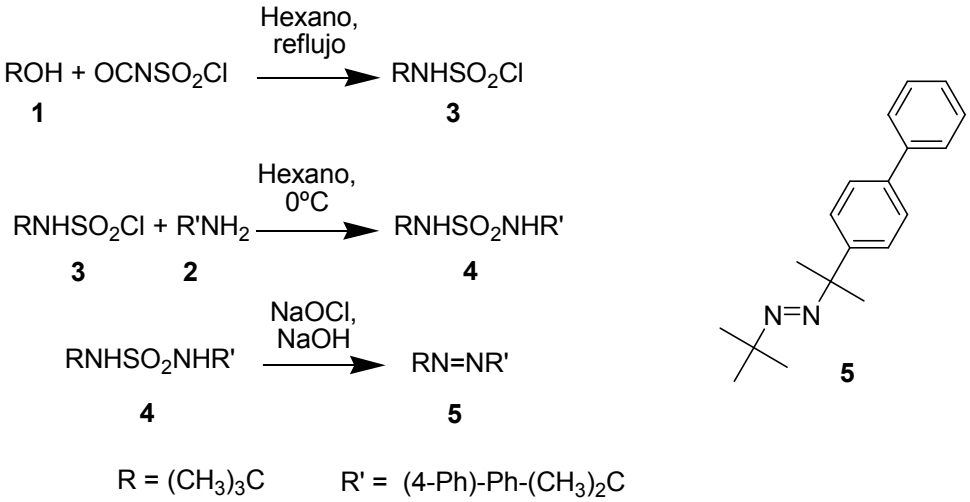
En FSC, la determinación del efecto de caja de solvente por distribución de productos requiere la recolección cuantitativa de todos los productos formados, al igual que en líquidos normales. Sin embargo, el proceso de recolección no pudo lograrse en forma cuantitativa debido a las diferencias de solubilidades de los productos. Por ello, el estudio se llevó a cabo a partir del seguimiento del radical BME· formado luego de la excitación mediante un pulso láser. Si bien los resultados no son suficientes para dar un número al valor del efecto de caja de solvente en cada una de las condiciones de fotólisis, el análisis de nuestros resultados, obtenidos en solventes diferentes como el CO_2, Xe y Kr, sugiere la ausencia de un efecto de caja exacerbado en condiciones cercanas a la crítica.

Capítulo 2: Materiales y métodos

2.1 Reactivos y solventes

2.1.1 Síntesis de los compuestos

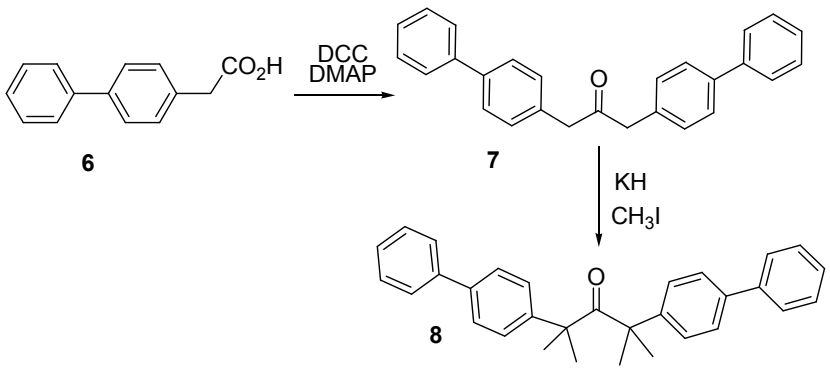
La síntesis de algunos diazenos asimétricamente sustituidos está informada en la literatura [Engel, 2001]. Dicha síntesis se realiza a partir de un alcohol (1) y de una amina (2) como se ve en el Esquema 2.1.1.1.



Esquema 2.1.1.1: Síntesis de diazeno asimétricamente sustituido a partir de un alcohol y una amina, formando primero el cloruro de sulfamoilo, luego una sulfamida, y oxidando ésta para dar el diazeno asimétricamente sustituido.

La amina (2) fue sintetizada según Ciganek [Ciganek, 1992] a partir de adición de un metilo nucleofílico sobre un carbonitrilo. El alcohol (1) reacciona con clorosulfoisocianato para formar un cloruro de sulfamoilo (3) [Rohr, 1975]. El mismo se hace reaccionar con la amina (2) para formar la sulfamida (4), que es luego oxidada en medio básico con hipoclorito de sodio para dar el producto final (5) que es el diazeno buscado.

La síntesis de la cetona simétricamente sustituida (2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona, Esquema 2.1.1.2) fue análoga al procedimiento utilizado por Bhandari y Ray [Bhandari, 1998], usando ácido 4-bifenil-acético como material de partida, con algunas variaciones introducidas por Sauriat-Dorizon y colaboradores [Sauriat-Dorizon, 2003] logrando la condensación del ácido para dar la cetona (7). Para el compuesto (7) se pueden encontrar datos en la bibliografía [Stille, 1972]. La permetilación de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (7) fue llevada a cabo en base al trabajo de Millard y Rathke [Millard, 1978].



Esquema 2.1.1.2: Síntesis de la cetona con dos grupos BME.

Se intentó también sintetizar el diazeno simétricamente sustituido teniendo dos grupos BME. Al ser un compuesto simétrico, la formación de la sulfamida (precursor del diazeno) puede conseguirse por reacción directa entre la amina (2) y cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2). Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios en dicho paso de la síntesis y no se pudo sintetizar el diazeno con dos grupos BME.

La síntesis de los productos de fotólisis del diazeno, se encaró a partir de la fotólisis del propio diazeno, y de la cetona simétricamente sustituida que contiene dos grupos BME. El Esquema 2.1.1.3 muestra los pasos seguidos.

El compuesto (12) fue previamente sintetizado, pudiéndose comparar los datos espectroscópicos y otras características con el compuesto preparado [Grovenstein, 1982]

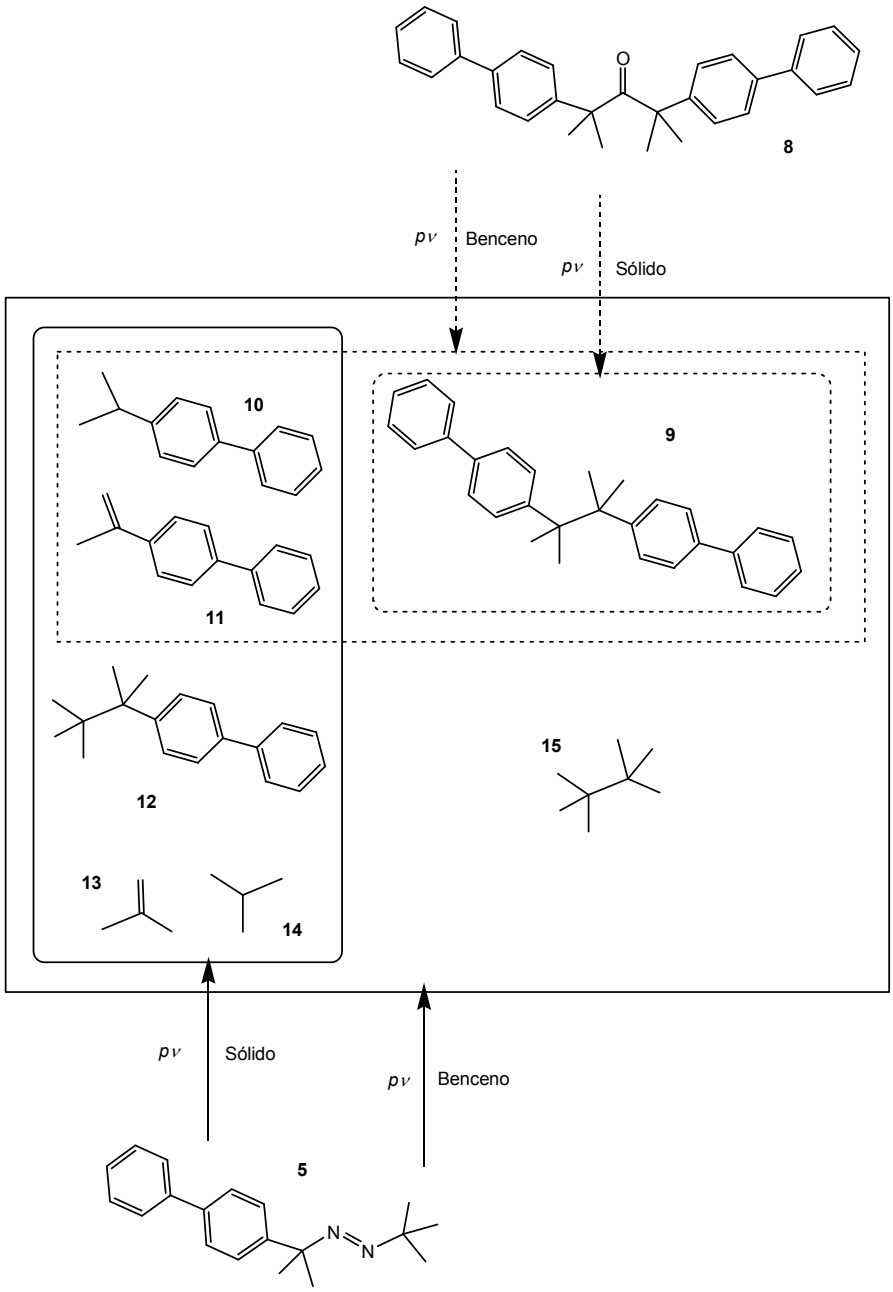
Todos los detalles de las síntesis de los compuestos mencionados y su caracterización se encuentran en el Apéndice (secciones I a III). Adicionalmente, para facilitar el seguimiento de la tesis (principalmente en el Capítulo 3), al final del Apéndice se encuentra una página desplegable con un esquema similar al Esquema 2.1.1.3. El mismo contiene además, las síntesis del diazeno y la cetona, y la de sus productos de fotólisis con la numeración y los nombres cortos otorgados en el Capítulo 1. El compuesto (10) (CAS: 7116-95-2) es un líquido incoloro y algo viscoso; en este caso se empleó un producto comercial y fue comprado a Lancaster (97% de pureza). El resto de los compuestos sintetizados (9), (11) y (12) son sólidos de color blanco a levemente amarillento, dada su absorción en el UV, cerca del límite con la región visible del espectro. En la sección 2.2 se muestran los detalles y características fisicoquímicas del diazeno (5).

2.1.2 Otros reactivos y solventes

Los siguientes reactivos químicos fueron utilizados sin purificación adicional: Xe (AGA, Calidad de Investigación, 99,995 %, O_2 < 3 ppm), Kr (Messer Griesheim, 4,7, O_2 < 0,5 ppm), Ar (Praxair, 4,8), ciclohexano (Sintorgan, grado HPLC), *n*-hexano (Sintorgan,

grado HPLC), metanol (Sintorgan, grado HPLC), naftaleno (Merck, para síntesis), bifenilo (Aldrich) y 1,1´:4´,1´´-terfenilo (Packard, para centelleo).

El nivel de O_2 del CO_2 (Praxair, 4.8) fue corroborado midiendo el tiempo de vida de decaimiento del triplete de la fluorenona (Merck, para síntesis) disuelta en CO_2 en condiciones similares a las de los experimentos de fotólisis pero irradiando a 354 nm con luz láser de Nd:YAG triplicado. Los tiempos de vida observados fueron superiores a los 25 μs.



Esquema 2.1.1.3: Síntesis de los productos esperados para la fotólisis del diazeno a partir de la fotólisis del mismo (cuadros con línea de borde llena) y de la fotólisis de la cetona (cuadros con línea de borde de trazos). Los recuadros con esquinas curvas contienen productos formados por fotólisis en el estado sólido y los recuadros con esquinas rectas contienen productos formados por fotólisis en solución (benceno por ejemplo).

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Análisis elemental

Se realizó un análisis elemental del diazeno en un equipo Carlo Erba EA 1108 utilizando acetanilida como patrón de control.

2.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en instrumental Bruker ARX400 y ARX500. Se realizaron espectros del diazeno y de sus precursores, de la cetona y de los productos de fotólisis esperados para el diazeno. En el Apéndice (secciones I a III) se detallan las características espectroscópicas de todos los compuestos sintetizados. Todos los espectros se realizaron en solución de $CDCl_3$.

2.2.3 Cristalografía de rayos X (RX)

Se obtuvo la estructura cristalina del diazeno, cristalizado de éter etílico, y de la cetona, cristalizado de metanol, a 120 K utilizando un equipo de rayos X Bruker SMART 1000 CCD-based (los difractogramas se realizaron en la Universidad de California en Los Angeles, UCLA).

2.2.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

Se obtuvo el espectro infrarrojo del diazeno por medio de preparación de pastilla con KBr utilizando un equipo Nicolet FTIR 510 P.

2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis de termogravimetría del diazeno utilizando un equipo TGA Pyris 1 de Perkin-Elmer para evaluar la descomposición y eventual pérdida de masa del mismo. Para ello se trabajó con una rampa de temperatura de 10 ºC min^{-1} entre 30 y 350 ºC

bajo un flujo de Ar. El análisis se realizó en el laboratorio Materials Creation Training Program de UCLA.

También se realizó un análisis de DSC en un equipo Shimadzu DSC-50. Para ello se utilizó alúmina como referencia y se programó una rampa de 5 ºC min^{-1} entre 20 y 250 ºC para estudiar la fusión y descomposición del diazeno.

Se realizó también una observación bajo microscopio con platina calefactora, colocando la muestra sólida entre un portaobjeto y un cubreobjeto y observando con polarizadores cruzados si hiciera falta para mejorar el contraste y visualización de los eventos.

En un estudio adicional utilizando un equipo Shimadzu TGA-51H se elevó la temperatura desde 30 a 80 ºC con una rampa de 5 ºC min^{-1} y se mantuvo en 80 ºC por 90 minutos para evaluar la estabilidad del diazeno a esa temperatura.

2.2.6 Espectroscopía UV-visible

Los espectros UV-visible fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV3101PC en solución de ciclohexano en una cubeta de cuarzo de 10 mm (o 1 mm según se indique) y en la celda de alta presión en gases comprimidos.

Los productos de fotólisis del diazeno también fueron disueltos en ciclohexano y sus coeficientes de absorción evaluados en sus máximos y en 254 y 272 nm (las longitudes de onda utilizadas para el análisis de productos por cromatografía líquida de alta performance, según se describe más abajo). Los compuestos (secados previamente en estufa de vacío durante 24 horas a 80 ºC en algunos casos) fueron pesados en una microbalanza Sartorius XM 1000 P y disueltos en ciclohexano en un matraz de 25 ml.

2.2.7 Estudios de emisión de fluorescencia

2.2.7.1 Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia

Se utilizó como referencia para la determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia la emisión del 1,1´:4´,1´´-terfenilo (ϕ_f = 0,82 [Bergamini, 2006]). Se registraron espectros de emisión y absorción de 1,1´:4´,1´´-terfenilo, *i*-PB (10), *i*-PenB (11), biBME (9), TMPB (12), la cetona 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-2-ona (8) y del diazeno asimétricamente sustituido (5) disueltos en ciclohexano, así como también del solvente

puro. Para registrar los espectros de absorción se empleó un espectrofotómetro Shimadzu PC-3100. Las soluciones fueron preparadas con una absorbancia en torno a 0,1 a 254 nm y medida con, al menos, 3 decimales de precisión. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro PTI-Quantamaster. Se utilizó un ancho de banda de 2 nm en todas las rendijas de emisión y excitación. Los espectros de emisión se corrigieron con la función de corrección del equipo. La excitación se realizó en la banda π,π^* de los compuestos, a una longitud de onda de 254 nm. Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente. Para determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia $\phi_{f,x}$ se tuvo en cuenta la relación de áreas bajo el espectro de emisión de cada compuesto S_x/S_{ref}, corrigiendo por las pequeñas diferencias en la absorción a la longitud de onda de excitación, según la Ecuación 2.2.7.1.1.

$$\phi_{f,x} = \phi_{f,ref} \times \frac{S_x}{S_{ref}} \times \frac{1-10^{-A_{ref}}}{1-10^{-A_x}} \qquad \textbf{Ecuación 2.2.7.1.1}$$

Para evaluar la emisión de fluorescencia del diazeno y poder relacionar la misma con la de sus productos, se realizó una adquisición secuencial programada de espectros de emisión, realizando entre espectros, la fotólisis del diazeno disuelto en ciclohexano con la misma lámpara de excitación del espectrofluorómetro PTI-Quantamaster. De esta forma, cada 450 segundos se midió un espectro de emisión con la excitación a 254 nm (solución con absorbancia alrededor de 0,3) y detección de emisión entre 280 y 400 nm.

2.2.7.2 Determinación de tiempos de vida de fluorescencia

Estas experiencias se realizaron en solución de ciclohexano. Los decaimientos de emisión de fluorescencia en función del tiempo fueron medidos en un equipo PTI-TimeMaster. La excitación corresponde a un pulso de lámpara de hidrógeno (19 kHz); la respuesta instrumental del equipo se evaluó registrando la dispersión de luz provocada por una suspensión coloidal de Ludox®. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, detectando la emisión para *i*-PB (10), TMPB (12), *i*-PenB (11), biBME (9) y 1,1´:4´,1´´-terfenilo a 315 nm (para los primeros tres compuestos), 325 nm, y 310 nm, respectivamente. La función de respuesta del instrumento fue medida a 310 nm para el terfenilo y a 315 nm para el resto de los compuestos (con resolución de 50 ps por punto, IRF FWHM 2,5 ns). El decaimiento de fluorescencia de la cetona fue adquirido en un TCSPC IBH5000U System. La excitación se realizó a 282 nm con un diodo láser de 1 MHz (con resolución de 26 ps por punto, IRF FWHM 0.8 ns, detectado a 282 nm),y un filtro de corte de 2mm GG-395 (Schott) en la emisión.

2.3 Resultados de caracterización del diazeno, de la cetona y de sus productos de fotólisis

El análisis elemental del diazeno dio como resultado (en %): C, 81,3 ± 0,3; H, 8,7 ± 0,2; N, 9,9 ± 0,3; mientras que lo calculado para $C_{19}H_{24}N_2$ es: C, 81,4; H, 8,6; N, 10,0. Para el diazeno se observan los siguientes picos en los espectros de RMN: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,23 (9 H, s, 3 × C*H*$_3$), 1,49 (6 H, s, 2 × C*H*$_3$), 7,27-7,65 (9 H, m, Ph-Ph); δ_C(100 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 26,59, 26,81, 66,67, 70,64, 126,56, 126,89, 127,08, 128,71, 139,30, 141,00, 145,65.

En la Figura 2.3.1 se muestra el espectro infrarrojo del diazeno. El mismo presenta esencialmente bandas asignables a grupos aromáticos (grupo bifenilo) y alquilos (metilos unidos a carbonos terciarios). No se llegan a apreciar bandas correspondientes al grupo diazo, que de aparecer, alrededor de los 1576-1565 cm^{-1} [Lin-Vien, 1991], serían de muy baja intensidad.

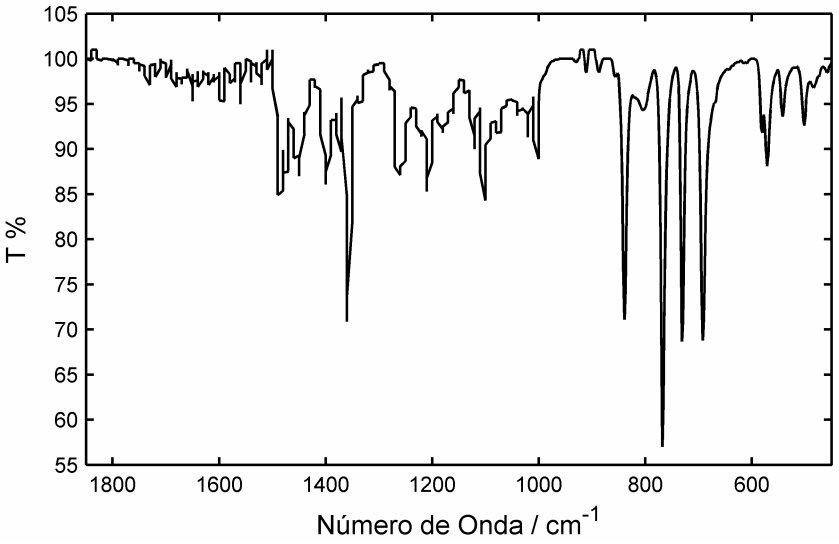


Figura 2.3.1: Espectro infrarrojo del diazeno en pastilla de KBr. Se muestra sólo el intervalo entre 1800 y 400 cm^{-1} para notar la ausencia de bandas correspondientes al grupo diazo (aparecerían entre 1576-1565 cm^{-1}) y la presencia de grupos aromáticos y alquilos. Bandas intensas a 1358, 839, 768, 730 y 692 cm^{-1} y bandas de mediana intensidad a 1488, 1450, 1400, 1254, 1209, 1103, 1006, 571, 542 y 502 cm^{-1}.

La Figura 2.3.2 muestra el empaquetamiento del diazeno según la estructura del cristal obtenida. Se pueden apreciar las 4 moléculas presentes en la celda unidad. Los bifenilos tienen interacciones “face-to-edge”, dándole rigidez al sólido en las dimensiones *a* y *b*. Los grupos *tert*-butilo no interaccionan fuertemente, dando entonces cristales incoloros en láminas. La Tabla 2.3.1 resume los datos cristalográficos más representativos del cristal y en el Apéndice (sección IV) se detallan los parámetros completos del análisis de difracción.

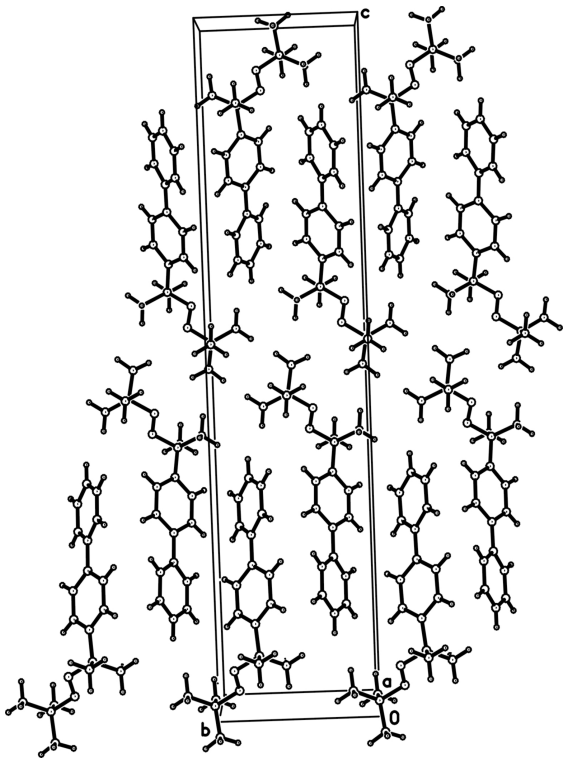


Figura 2.3.2: Empaquetamiento del diazeno, cristalizado de éter etílico, según la estructura del cristal obtenida por rayos X a 120 K en un equipo Bruker SMART 1000 CCD-based. Se pueden ver las 4 moléculas que forman parte de la celda unidad y moléculas de celdas vecinas. Puede apreciarse la interaccion "face-to-edge" de los bifenilos (otorga rigidez en el plano *ab*), que es fuerte comparada con la interacción entre grupos *tert*-butilo (observar en planos *ab* donde z = 0 y z = *c*/2).

Tabla 2.3.1: Datos cristalográficos del diazeno (para mayor detalle ver Apéndice, sección IV).

Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	
Dimensiones de la celda unidad	a = 5,9800(7) Å	α = 90º
	b = 8,0417(10) Å	β = 90º
	c = 33,922(4) Å	γ = 90º
Volumen	1631,3(3) Å^3	
Cristalizado de	Éter Etílico	

En el TGA se encontró la pérdida de casi toda la masa de diazeno analizada entre 110 y 220 ºC (cabe recordar que parte de los productos esperados son líquidos o gases ya a temperatura ambiente: N_2, *i*-PB y los productos de 4 átomos de átomos de C). Complementando esta información con la obtenida por DSC, se puede concluir que inmediatamente luego de la fusión del diazeno, a alrededor de 105 ºC, se produce la descomposición del mismo, seguido por la evaporación de algunos de los productos de descomposición formados. En el estudio de DSC, se observa un proceso endotérmico entre 103 y 109 ºC, interrumpido por un proceso exotérmico (descomposición del diazeno) que parece continuarse con un proceso endotérmico posterior. La información descripta para los análisis TGA y DSC están evidenciados en la Figura 2.3.3.

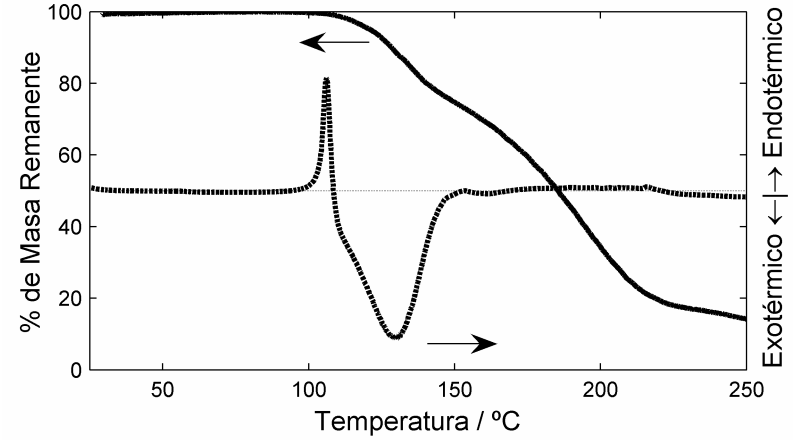


Figura 2.3.3: Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido del diazeno. La curva llena indica el porcentaje de masa remanente al ir calentando la muestra. La línea de trazos indica procesos exotérmicos por debajo de la línea punteada y endotérmicos por sobre ésta.

Los calores informados por el aparato no son valores a tomar como referencia, dado que al parecer los tres procesos coexisten en ciertos intervalos de temperatura (además de ser consecutivos). En la observación de la fusión y descomposición bajo microscopio se verifica a grandes rasgos la información obtenida por TGA y DSC, existiendo diferencias sustanciales en las temperaturas de comienzo de cada proceso dadas por el tipo de observación (ocular, térmica y gravimétrica) y por las rampas de temperatura utilizadas. Primero se observa la fusión del sólido y posteriormente la aparición de círculos en forma aleatoria dentro de la superficie analizada, mostrando la formación de compuestos gaseosos en el seno del líquido. Finalmente, la evaluación de pérdida de masa a 80 ºC por TGA evidencia una pérdida menor al 4 % en 90 minutos.

Puede concluirse entonces a partir de toda esta información que el diazeno presenta estabilidad térmica por debajo de los 80 ºC.

El diazeno presenta dos bandas de absorción importantes en el espectro UV-visible. La mayor corresponde a la absorción de la banda π,π^* del bifenilo, centrada a 254 nm y con un coeficiente de absorción molar de $(2{,}05 \pm 0{,}05)\times10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$. La menor corresponde a la absorción en la banda n,π^* del grupo diazo, centrada a 365 nm con un coeficiente de absorción molar de 75 ± 5 $M^{-1}cm^{-1}$. Ambas bandas pueden verse en la Figura 2.3.4.

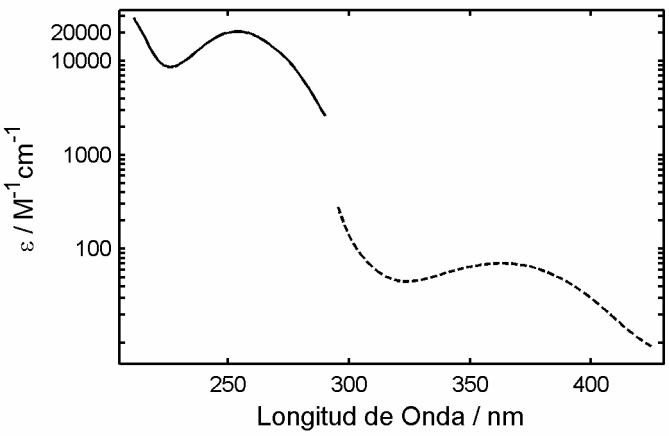


Figura 2.3.4: Espectro de absorción del diazeno en solución de ciclohexano. Dadas las diferencias en los coeficientes de absorción molar, el espectro se mide en soluciones de diferentes concentraciones. La línea llena muestra el espectro obtenido para una solución 0,000121 M y la línea de trazos para una solución 0,013 M.

La Tabla 2.3.2 muestra, para los productos de fotólisis del diazeno, las longitudes de onda de los máximos de absorción y coeficientes de absorción molar en sus máximos y a 254 y 272 nm.

Tabla 2.3.2: Longitudes de onda de los máximos de absorción y coeficientes de absorción molar (en 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$) de los productos de fotólisis del diazeno en sus máximos y a 254 y 272 nm.

Compuesto	$\lambda_{máx}$ / nm	$\varepsilon_{máx}$	$\varepsilon_{254 \pm 4\ nm}$	$\varepsilon_{272 \pm 4\ nm}$
i-PenB	272	23,7	14,3	23,5
i-PB	252	19,6	19,2	8,4
TMPB	254,5	18,5	18,3	
biBME	257,5	31,6	30,7	

El diazeno en solución no presenta emisión de fluorescencia detectable, comparada con la emisión del solvente puro. El 1,1´:4´,1´´-terfenilo (referencia) fue el compuesto que más emisión presentó, seguido del *i*-PenB y del biBME. En la Tabla 2.3.3 se muestran los valores de área bajo la curva de emisión, ya corregidos por la respuesta del equipo, la absorbancia de la solución a 254 nm y su valor normalizado por la luz absorbida por el 1,1´:4´,1´´-terfenilo, el área de emisión normalizada por la relación de luz absorbida, el rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia y finalmente el tiempo de vida de fluorescencia. La misma información puede hallarse para la cetona en la Tabla 2.3.4. La Figura 2.3.5 muestra el decaimiento de la emisión de fluorescencia para *i*-PB y la curva de ajuste (junto con los residuos del mismo) para determinar el tiempo de vida de la fluorescencia.

Tabla 2.3.3: Rendimientos cuánticos de emisión de fluorescencia de la referencia, del bifenilo y de los productos de fotólisis del diazeno, y tiempos de vida de fluorescencia de los productos de fotólisis. Condiciones experimentales en 2.2.7.1 y 2.2.7.2.

Compuesto	(*S*) Área Emisión	*A*	$(1\text{-}10^{-A})/(1\text{-}10^{-A_{ref}})$	Área Emisión Corregida	ϕ_f	τ_f / ns
1,1´:4´,1´´-Terfenilo	$5{,}174\times10^7$	0,1067	1	$5{,}174\times10^7$	0,93	
Bifenilo	$3{,}692\times10^6$	0,1051	0,987	$3{,}741\times10^6$	0,06	4,9
i-PenB	$1{,}819\times10^7$	0,1015	0,957	$1{,}902\times10^7$	0,30	0,75
i-PB	$5{,}732\times10^6$	0,1059	0,994	$5{,}770\times10^6$	0,09	5,2
TMPB	$6{,}905\times10^6$	0,0961	0,911	$7{,}577\times10^6$	0,12	7,6
biBME	$8{,}964\times10^6$	0,1017	0,958	$9{,}353\times10^6$	0,15	6,6

Tabla 2.3.4: Rendimientos cuánticos de emisión de fluorescencia de la referencia y de la cetona, y tiempo de vida de fluorescencia. Condiciones experimentales en 2.2.7.1 y 2.2.7.2.

Compuesto	(*S*) Área Emisión	*A*	$(1\text{-}10^{-A})/(1\text{-}10^{-A_{ref}})$	Área Emisión Corregida	ϕ_f	τ_f / ns
1,1´:4´,1´´-Terfenilo	$2{,}192\times10^{7}$	0,1100	1	$2{,}192\times10^{7}$	0,93	
Cetona	$2{,}876\times10^{5}$	0,0974	0,898	$3{,}203\times10^{5}$	0,005	1,1

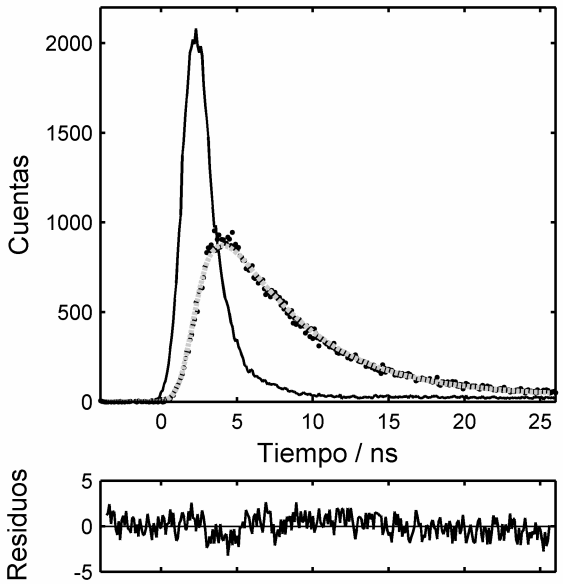


Figura 2.3.5: Emisión de fluorescencia resuelta en el tiempo de *i*-PB. La línea llena muestra la función de respuesta instrumental, los puntos negros muestran la fluorescencia de *i*-PB y la línea gris de trazos el ajuste de la curva de decaimiento con que se determinó el tiempo de vida de fluorescencia. El gráfico inferior muestra los residuos del ajuste.

Todos los compuestos poseen emisión similar al espectro de emisión del bifenilo (con un poco de estructura vibracional y un leve desplazamiento batocrómico para el *i*-PenB). Si consideramos a *i*-PB como compuesto modelo para las propiedades de emisión del diazeno, la ausencia de emisión alguna de parte del mismo significa que su rendimiento cuántico de emisión es menor a 10^{-4}, entonces su estado excitado $^1\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo debería tener un tiempo de vida menor a los 5 ps.

Cuando el diazeno se excita a 254 nm en soluciones frescas recién preparadas prácticamente no se observa emisión de fluorescencia. Luego de un segundo barrido de excitación de la misma solución, se observa un espectro de emisión, que comienza a aumentar con los sucesivos barridos. Los espectros de emisión normalizados poseen todos idéntica forma luego de un incremento en unas 35 veces de la intensidad de emisión, como puede verse en la Figura 2.3.6. Este hecho indica por un lado la formación de productos fluorescentes y por otro lado una fotodisociación eficiente del diazeno. El espectro de emisión es resultado de la emisión de *i*-PB, TMPB, *i*-PenB, y biBME, suponiendo que la emisión

por parte del diazeno es insignificante. Los espectros de emisión normalizados de la mezcla de reacción y de los productos individuales se muestran en la Figura 2.3.7.

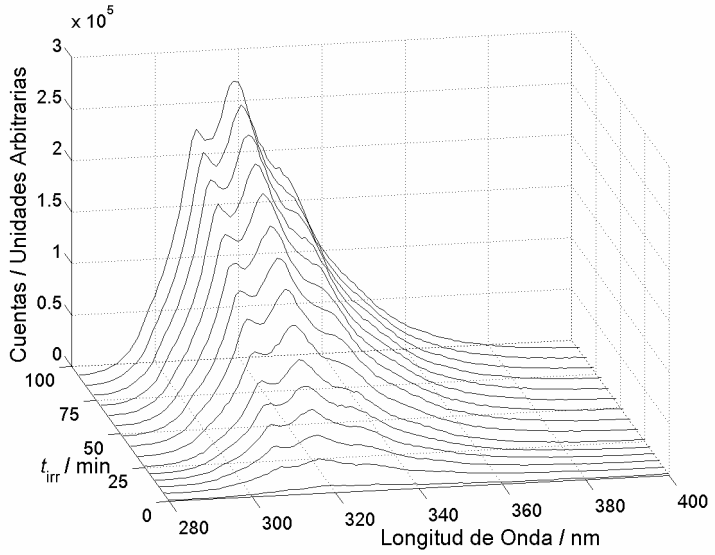


Figura 2.3.6: Emisión progresiva desarrollada por la solución conteniendo diazeno al ser irradiada durante un tiempo t_{irr} a 254 nm y obteniendo el espectro de emisión luego de intervalos regulares entre los que se fotoliza la muestra con la misma lámpara de excitación del fluorómetro.

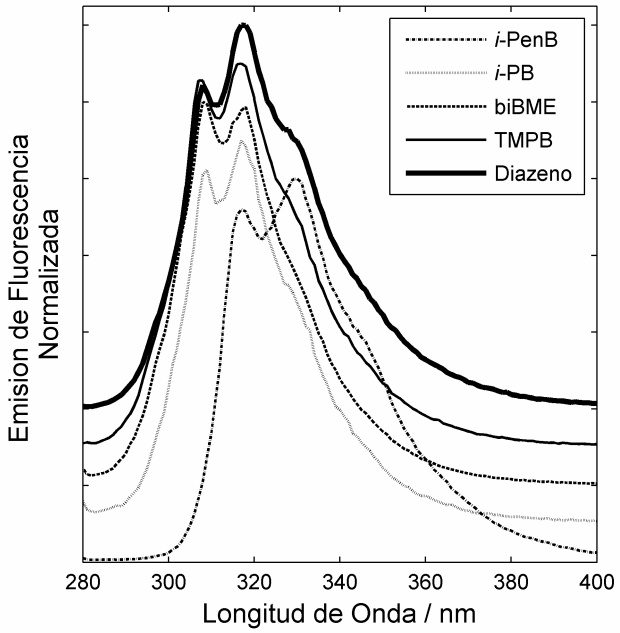


Figura 2.3.7: Espectros de emisión corregidos, normalizados a su valor máximo y desplazados verticalmente para mayor claridad visual; λ_{exc} = 254 nm en soluciones de ciclohexano desoxigenadas: *i*-PenB (línea fina de trazos), *i*-PB (línea fina de trazos gris), biBME (línea fina de puntos), TMPB (línea fina llena) y emisión desarrollada por irradiación del diazeno (línea gruesa llena).

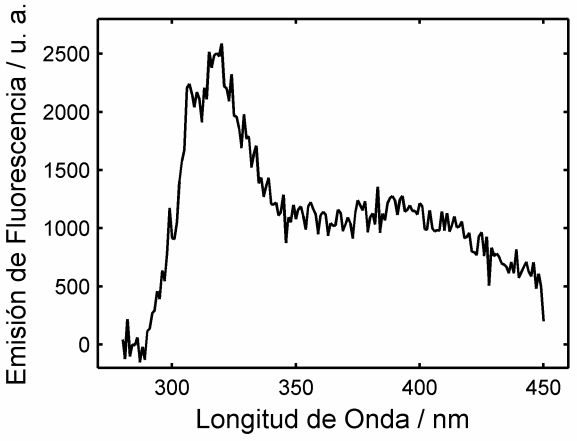


Figura 2.3.8: Espectros de emisión de fluorescencia de la cetona (8) λ_{exc} = 254 nm en solución desoxigenada de ciclohexano.

La cetona no posee emisión similar a la del bifenilo. En su lugar, según se puede apreciar en la Figura 2.3.8, su fluorescencia carece de estructura, posee un máximo alrededor de 320 nm y un hombro a 390 nm, de una banda que se extiende hasta los 450 nm. Luego de barridos sucesivos, como en el caso del diazeno, comienza a desarrollarse una emisión similar a la del bifenilo, pero la emisión por encima de 380 nm permanece inalterada, dada la baja conversión de la cetona. Consecuentemente, esa región del espectro es entonces la seleccionada para medir el tiempo de vida de la emisión de fluorescencia de la cetona por estar libre de la emisión de productos.

2.4 Análisis por cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

2.4.1 Diazeno y sus productos de fotólisis

La mezcla de fotólisis del diazeno es inyectada en un sistema HPLC Shimadzu compuesto por dos bombas de cromatografía líquida LC-6A, un sistema controlador SCL-6A y un detector espectrofotométrico SPD-6AV acoplado con una columna de fase reversa LichroCart (Merck) RP-18 (5µm), 250 × 4,6 mm, eluyendo con una mezcla metanol:agua 0,8:0,2 con flujo total de 1mL min^{-1}. Cada muestra es inyectada dos veces, primero con detección UV a 254 nm y luego a 272 nm (ancho de banda 8 nm). Este procedimiento sirve para discriminar la proporción de los compuestos que eluyen juntos en el primer pico, *i*-PB y *i*-PenB. El compuesto *i*-PenB posee su máximo de absorción desplazado hacia longitudes de onda mayores (272 nm) comparado con el máximo del *i*-PB (252 nm). La detección a dos longitudes de onda diferentes, cerca del máximo de absorción de cada uno de los productos que co-eluyen, sirve para cuantificarlos. La calibración fue hecha con mezclas de *i*-PenB e *i*-PB. Para cuantificar la mezcla se midió el área a cada longitud de onda de detección.

El orden de elución puede explicarse en base a la polaridad y el tamaño de las moléculas. Primero eluyen conjuntamente *i*-PB y *i*-PenB. Luego los compuestos que contienen el grupo *t*-Bu, el diazeno primero y el TMPB, más chico y menos polar, después. Finalmente se eluye el producto de combinación simétrico de los radicales BME·.

El orden de elución fue confirmado por inyección de muestras sintetizadas y caracterizadas, algunas purificadas a partir de la fotólisis del diazeno mismo, y otras sintetizadas por reacciones fotoquímicas en el estado sólido y en solución de la cetona simétrica 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona. Los datos de espectroscopía de RMN sirven como información adicional de tipo cualitativa y cuantitativa. Un análisis simultáneo

por HPLC e integración de picos de ^{1}H de RMN dio la misma proporción de productos formados durante la fotólisis, validando las medidas de HPLC como medidas de rutina.

2.4.2 Cetona y sus productos de fotólisis

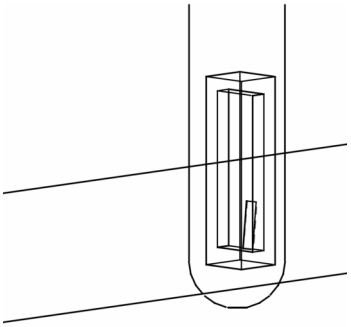
La mezcla de fotólisis de la cetona es inyectada en el mismo sistema HPLC descripto anteriormente con una columna de fase reversa LichroCart RP-18 (5µm), 250 × 4,6 mm, eluyendo con una mezcla metanol:agua 0,9:0,1 con flujo total de 1mL min^{-1}. La mezcla de elución contiene mayor cantidad de metanol que en 2.4.1, dado que la resolución de los picos de diazeno y de TMBP no es necesaria y se pueden reducir entonces los tiempos de análisis. Cada muestra es inyectada dos veces, primero con detección UV a 254 nm y luego a 272 nm. En la fotólisis de la cetona simétrica se tiene la co-elución de *i*-PB y *i*-PenB, luego la cetona y finalmente biBME. Una colección de la fracción completa conteniendo *i*-PB y *i*-PenB y un análisis de su espectro UV descompuesto en los espectros de cada producto puro arroja la misma composición que el método de detección a las dos longitudes de onda.

2.5 Preparación de muestras

2.5.1 Fotólisis en fase sólida

El diazeno fue recristalizado de éter etílico para obtener pequeños cristales con forma laminar. Los cristales son puestos en una sección de una cubeta de cuarzo de 1 mm de camino óptico recortada para que quepa en un tubo de RMN, luego se introduce la muestra en el tubo y se tapa el mismo (ver Esquema 2.5.1.1). Para realizar la fotólisis a varias temperaturas, desde temperatura de nitrógeno líquido hasta un poco por encima de la temperatura ambiente, se utiliza un Dewar con ventana de cuarzo en el cual se coloca el tubo de RMN que contiene el cristal de diazeno. Los baños de enfriamiento fueron nitrógeno líquido (77 K) y solventes enfriados con nitrógeno líquido. Para temperaturas mayores a la ambiente se utilizó agua. Se dejó equilibrar la temperatura del sistema por unos 20 a 30 minutos previos a la irradiación. No se midieron temperaturas entre 77 K y 175 K por no poseer líquidos que puedan ser enfriados a esas temperaturas. Para las otras temperaturas menores a la ambiente se utilizó éter de petróleo, etanol o acetona. La temperatura del baño de termostatización contenido en el Dewar fue medida con una resistencia de Pt (Pt-100).

Esquema 2.5.1.1: Esquema de la disposición del diazeno para la irradiación en su fase cristalina con luz láser a temperatura variable.



2.5.2 Fotólisis en fase líquida

Para la fotólisis estacionaria se prepara una solución del diazeno en ciclohexano según la absorbancia deseada, por agregado de pequeños cristales al volumen de solvente necesario para la experiencia. La absorbancia se mide en cubeta de 1 o 10 mm de paso óptico según la concentración de trabajo para conocer la cantidad de diazeno presente en la solución. La muestra es desoxigenada con Ar, previamente saturado con ciclohexano al pasar a través de un burbujeador con solvente puro. La muestra se burbujea por 30 minutos dentro de una cubeta de cuarzo de base cuadrada de 10mm de paso óptico con septum. Una alícuota de la solución original se reserva para ser inyectada en el HPLC como muestra sin irradiar y así poder determinar la concentración inicial del diazeno. Un procedimiento similar se aplica en el caso de la fotólisis de la cetona.

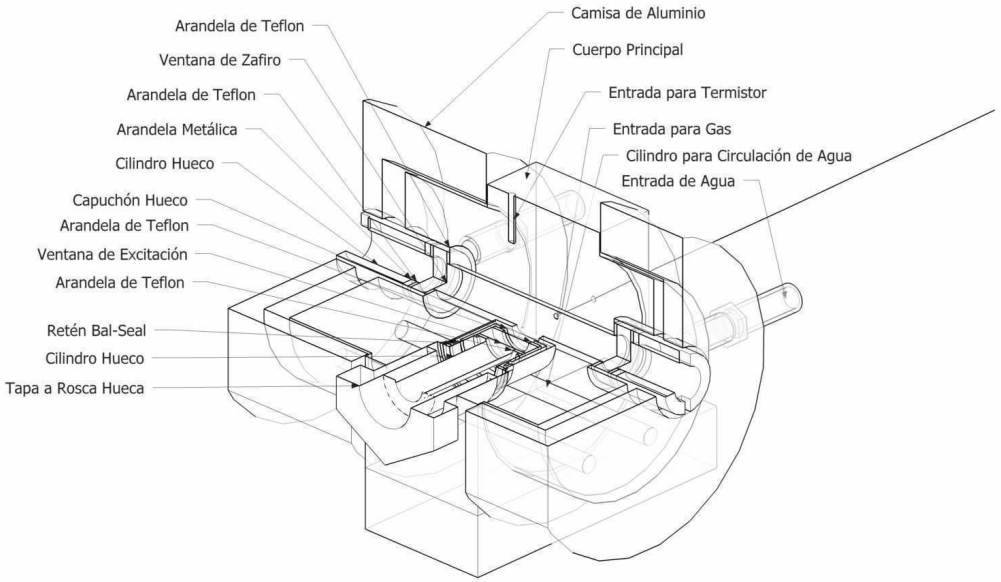
En el caso de la fotólisis resuelta en el tiempo en la escala de picosegundo para la cetona y el diazeno y excitación por debajo de 300 nm, se utiliza un sistema de flujo de unos 50 mL de volumen total y 0,7 mm de camino óptico. Para las experiencias por encima de los 300 nm se usó una solución más concentrada del diazeno, con A=1 a 365 nm en una cubeta de cuarzo de 10 mm de camino óptico y sin flujo. Las soluciones fueron previamente burbujeadas con N_2 para desplazar el oxígeno disuelto.

Para el caso de la fotólisis resuelta en el tiempo (en la escala de microsegundo) se utilizaron cubetas de cuarzo con reservorio de gran volumen (~50 mL) para refrescar el volumen irradiado por agitación de las soluciones y mezclado con volumen no fotolizado. Las soluciones fueron previamente desoxigenadas burbujeadando con Ar, saturado en ciclohexano.

2.5.3 Determinación de la solubilidad del diazeno y fotólisis en fluidos supercríticos

Para las mediciones a alta presión en CO_2 (determinación de la solubilidad del diazeno y fotólisis resuelta en el tiempo en el microsegundo) se utilizó una celda de acero

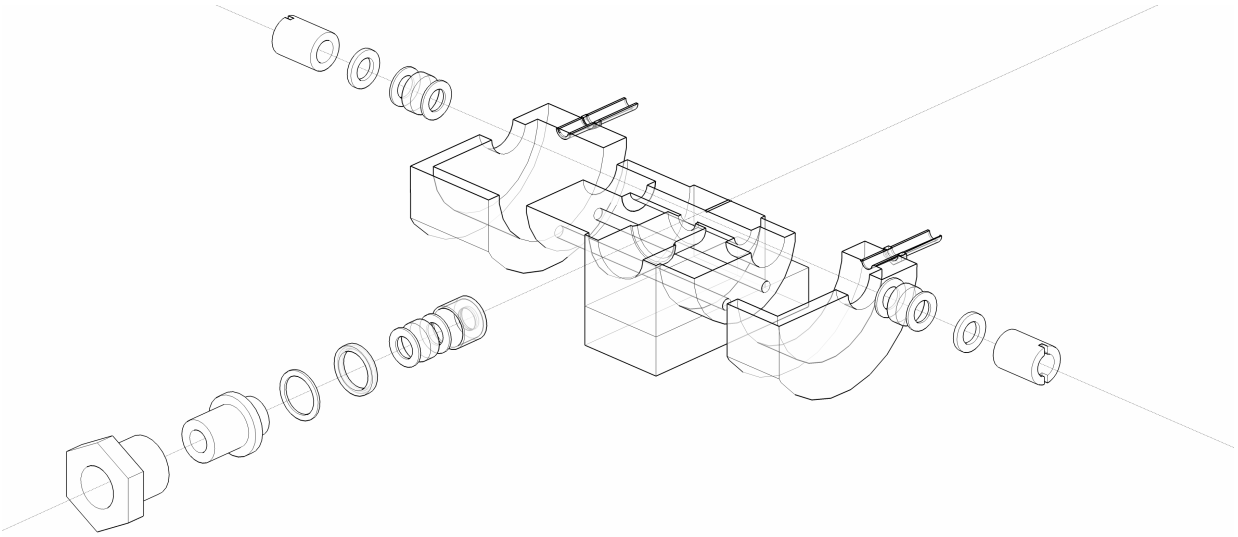
inoxidable levemente modificada de trabajos anteriores [Wetzler, 2004]. La misma, cuyo detalle interior se puede ver en el Esquema 2.5.3.1 y la vista explotada en el Esquema 2.5.3.2, posee 3 ventanas de zafiro (100 mm de diámetro y 50 mm de espesor), entrada y salida de gas y una perforación ciega en el bloque para el monitoreo de la temperatura. El cuerpo principal consiste de un cilindro hueco con las ventanas en sus extremos. Estas dos ventanas delimitan el 'camino de análisis'. Las ventanas son selladas por arandelas de Teflón y arandelas adicionales de metal que, al ajustar con una tuerca, evitan el daño mecánico sobre las ventanas al cerrar. En posición perpendicular a este "camino de análisis" está la tercera ventana, sellada con un arreglo diferente. Se colocan arandelas de Teflón a ambos lados de la ventana que se usó para excitación en fotólisis flash, y ese arreglo es montado entre un capuchón metálico hueco y un cilindro hueco. Este cilindro posee un retén de Teflón (pieza comercial, Bal Seal) en su lado exterior, proveyendo un ajustado cierre para las mediciones de alta presión y facilitando las operaciones de apertura y cierre de la ventana para los casos de introducción de muestra y el lavado de la celda. El cuerpo principal está rodeado por una camisa de aluminio que permite la circulación de agua (a través de cilindros huecos dentro del cuerpo principal). Así se controla la temperatura de la celda con un termostato (PolyScience Digital Temperature Controller), asegurando una estabilidad de ±0,2 °C. La celda fue empleada hasta una presión máxima de 700 bar.



Esquema 2.5.3.1: Celda de alta presión utilizada para las medidas de solubilidad del diazeno en los diferentes gases y para las fotólisis resueltas en el tiempo en el régimen del microsegundo. Detalles del interior de la celda incluyendo los elementos de cierre de cada ventana, entrada de gas y sistema de circulación interna de agua.

Las soluciones en CO_2 supercrítico se preparan por adición de una solución de la muestra en ciclohexano cuya concentración se conoce; el volumen de esta solución se

ajusta de manera tal de obtener una absorbancia final (una vez inyectado el CO_2) en la celda entre 0,5 y 0,8, en 10 mm de paso óptico. El solvente se evapora con la ayuda de un flujo de Ar y luego la celda cerrada se purga varias veces con presurizaciones de hasta 20 bar con CO_2 y venteo del fluido a presión atmosférica, para eliminar el oxígeno presente por diluciones progresivas. Se comprobó que la solubilidad de los compuestos a estudiar fuera despreciable por debajo de 20 bar. Las soluciones se agitan antes de la irradiación y luego la barra magnética se aloja en un bolsillo del lado de la ventana de excitación para evitar el bloqueo del haz de análisis.



Esquema 2.5.3.2: Vista explotada y cortada de la celda mostrando los elementos de cierre de alta presión y detalle interior de circulación de agua.

Para las medidas isotérmicas el solvente se agrega a la celda a través de un pistón generador de presión (HiP) en forma manual o empleando una jeringa automática de alta presión (ISCO DM-100). Se deja equilibrar térmicamente la mezcla unos minutos mientras se agita para recuperar la homogeneidad. Para las isopletas (medidas a composición constante), una vez que se estableció la composición deseada, la temperatura se cambia ya sea aumentándola o disminuyéndola para obtener cada grupo de datos. Finalizada la corrida de composición constante se adiciona más solvente para obtener la nueva composición. La solubilidad de la muestra se midió espectrofotométricamente para cada solvente en función de la presión a 308 K (CO_2 y Kr) y 313 K (Xe).

Para la fotólisis resuelta en el tiempo en el picosegundo, realizada en el grupo del Prof. Jörg Schroeder en la Universidad de Göttingen, se utiliza una celda de alta presión diferente. El diseño de esta celda de alta presión fue desarrollado por el grupo del Prof. O. Kajimoto en la Universidad de Kyoto [Grimm, 2006]. La misma contiene un reservorio pequeño y un agitador magnético, y su paso óptico efectivo es de 2,5 mm. La celda

diseñada, con O-rings de Teflon y adhesivo siliconado para sellar las ventanas, puede ser calentada hasta unos 313 K usando un controlador de temperatura que asegura la estabilidad a ±0,5 K. La celda se puede conectar a una bomba de HPLC (TechLab GmbH, Economy 2/ED) o a un sistema convencional de alta presión manejado por un compresor de membrana y/o un pistón manual. Se usan filtros en línea para prevenir la contaminación de la celda, la que puede ser usada hasta presiones de unos 1000 bar. Para las mediciones de los transientes de absorción se coloca una cantidad definida de diazeno en la celda, previo a la presurización con dióxido de carbono. A unos 100 bar de presión el diazeno se disuelve en forma cuantitativa en el fluido supercrítico formando una mezcla homogénea, resultando en una muestra con absorbancia mayor a 2 (con *l* = 10 mm) a la longitud de onda de excitación.

2.6 Fotólisis estacionaria

2.6.1 Fotólisis en fase sólida

Las láminas del diazeno son irradiadas a 354 nm con pulsos de un láser de Nd:YAG triplicado (10 Hz, 10 mJ/pulso). Después de la fotólisis la parte inferior de tubo se enfrió bajo nitrógeno líquido para evitar pérdidas de compuestos volátiles de interés. Luego se agrega cloroformo para disolver el diazeno fotolizado y sus productos de fotólisis y se analiza la mezcla por HPLC. Se realizaron determinaciones con diferentes grados de conversión, entre 35 y 80 %.

Un cristal de la cetona se irradió durante 48 horas en un sistema Rayonet con tubos de luz de 254 nm. El sólido fotolizado se disolvió en $CDCl_3$ y se analizó por espectroscopía de RMN para determinar la conversión, y la identidad y cantidad de cada producto formado.

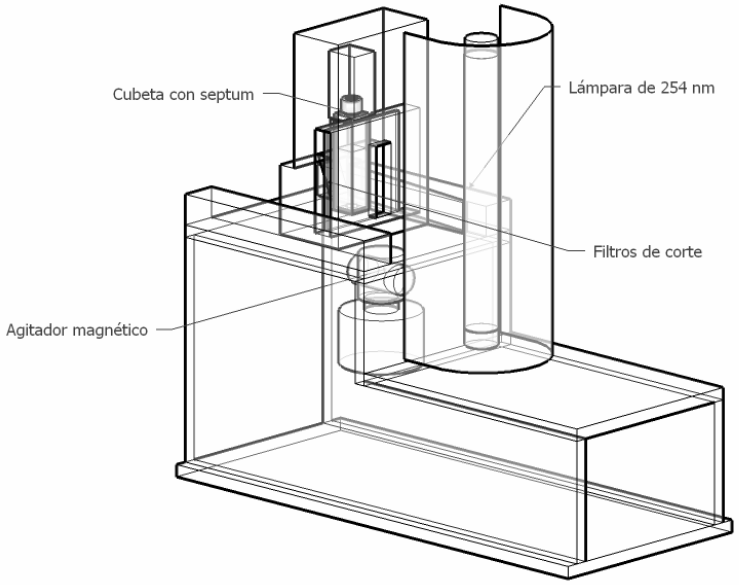
2.6.2 Fotólisis en solución de ciclohexano

2.6.2.1 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 254 nm

Para la determinación del rendimiento cuántico de desaparición del diazeno se utiliza como actinómetro una solución de azobenceno (J. T. Baker) *ca*. 6×10^{-4} M en metanol [Gauglitz, 1985]. Se coloca una solución de *trans*-azobenceno (3 mL) en una cubeta de cuarzo y ésta es preirradiada con un LED de 365 nm de longitud de onda, 1,2 mW

(UVLED365-10 Roithner Lasertechnik, Wien, Austria), hasta llegar al estado fotoestacionario. Una vez alcanzado éste, se procedió a irradiar por períodos cortos de 45 s con una lámpara de Hg de baja presión (Philips TUV 4W, mayoritariamente 253,7 nm) ubicada a unos 6 cm de la cubeta (ver Esquema 2.6.2.1.1). Se interpone entre la fuente de luz y la cubeta una serie de filtros WG225 (dos de 3 mm y dos de 2 mm de espesor) según se puede ver en el esquema del dispositivo preparado para la irradiación. De esta forma se determina el flujo fotónico que llega a la solución.

Luego, una solución del diazeno (alrededor de 3 mL, medidos exactamente) con una absorbancia del orden de 1-1,5 (a 254 nm, cuando el paso óptico es de 1 mm) se irradia con la misma lámpara (254 nm) y en idéntica geometría por un período del orden de 60 segundos con agitación vigorosa. Una alícuota de la misma se inyecta en el HPLC para determinar la concentración de diazeno remanente. El rendimiento cuántico se determina a partir del consumo de diazeno y del flujo fotónico absorbido.

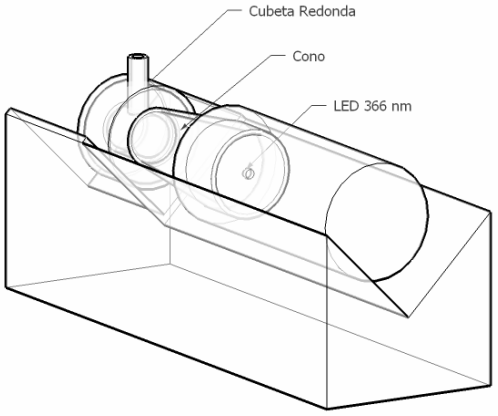


Esquema 2.6.2.1.1: Irradiación de solución en cubeta con septum a 254 nm. Pueden identificarse la cubeta, la fuente de 254 nm, filtros interpuestos entre ésta y la cubeta y sistema de agitación de la solución.

2.6.2.2 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 365 nm

Nuevamente se utiliza como actinómetro una solución de azobenceno (J. T. Baker) *ca*. 6×10^{-4} M en metanol [Gauglitz, 1985]. Se coloca una solución de *trans*-azobenceno (~3 mL) en una cubeta de cuarzo y se la preirradia con una lámpara de Hg de baja presión (Philips TUV 4W, mayoritariamente 253,7 nm) ubicada a unos 4 cm de la cubeta hasta llegar al estado fotoestacionario. El Esquema 2.6.2.1.1 muestra el arreglo para la irradiación.

Una vez alcanzado el estado fotoestacionario, se procedió a transvasar ~0,8 mL a una cubeta de cuarzo redonda (paso óptico de 10 mm, diámetro de 10 mm) y se procedió a irradiar por períodos de 300 s con un LED de 365 nm de longitud de onda (UVLED365-10 Roithner Lasertechnik, Wien, Austria). Midiendo la absorbancia a una dada longitud de onda de monitoreo (358 nm en este caso) a diferentes tiempos de irradiación se puede determinar el flujo fotónico que llega a la solución [Gauglitz, 1976][Gauglitz, 1981]. También es necesario conocer la absorbancia de la solución una vez que se llega al estado fotoestacionario, por lo cual se prosigue con la irradiación hasta llegar al mismo, salvo que se conozca la relación entre la absorbancia en el punto isosbéstico y la absorbancia a tiempo infinito a la longitud de onda de monitoreo. El Esquema 2.6.2.2.1 muestra el arreglo para la irradiación.



Esquema 2.6.2.2.1: Irradiación de solución en cubeta redonda con septum a 365 nm. La luz del LED que pasa a través del cono irradia la solución en un volumen cilíndrico (cilindro interior en la cubeta, el exterior es para circulación de fluidos). El cono tiene la longitud donde se consigue la luz del LED con el mejor enfoque y homogeneidad de distribución sobre la celda.

Posteriormente se irradia una solución del diazeno (alrededor de 1 mL) con una absorbancia del orden de 0,3 (a 365 nm, cuando el paso óptico es de 10 mm) con el mismo LED (365 nm) y en idéntica geometría por un período del orden de 60 segundos. Una alícuota de la misma es inyectada en el HPLC para determinar la concentración de diazeno remanente y la concentración de productos formados. El rendimiento cuántico se determina a partir del consumo de diazeno y del flujo fotónico absorbido. El mencionado cálculo se realiza en base a lo descripto anteriormente [Gauglitz, 1976] para determinar el flujo fotónico pero ahora conociendo el mismo se determina el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno.

2.6.2.3 Determinación de la distribución de productos y del efecto de caja de solvente en la fotólisis del diazeno a 365 nm y de la cetona a 254 nm

Se utiliza la experiencia de la determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno para poder evaluar la distribución de productos de la fotólisis. Dado que a partir de la fotólisis se consigue una conversión de alrededor del 10 % del diazeno

inicial, la cuantificación del descenso de la cantidad del mismo permite en el mismo análisis de HPLC cuantificar la cantidad de cada uno de los productos formados. La cuantificación de los productos biBME, *i*-PB, *i*-PenB y TMPB permite, a partir de ciertas suposiciones que se detallan en la sección 3.2.3, estimar la magnitud del efecto de caja en la fotólisis del diazeno.

En el caso de la cetona se realiza un procedimiento similar con una solución de la cetona (alrededor de 3 mL) con una absorbancia del orden de 0,3 (a 254 nm, cuando el paso óptico es de 10 mm). La solución es posteriormente irradiada con la lámpara de Hg de baja presión (Philips TUV 4W, mayoritariamente 253,7 nm) ubicada a unos 6 cm de la cubeta por un período del orden de 600 segundos para obtener conversiones entre 10 y 20 %. Una alícuota de la misma es inyectada en el HPLC para determinar la concentración de cetona remanente y la concentración de productos formados.

2.7 Experiencias resueltas en el tiempo

2.7.1 Experiencias en fase líquida

2.7.1.1 Fotólisis en el régimen del subpicosegundo

El arreglo experimental usado para las experiencias de excitación-análisis (pump-probe) [Grimm, 2003] está basado en un amplificador regenerativo (Clark-MXR CPA2001) de Ti:Zafiro de 1 kHz bombeado por un láser comercial de fibra de Er+-. El mismo produce pulsos de luz de 0,9 mJ de energía y 150 fs de duración a 773 nm, que se envían a un divisor de haces dieléctrico 2:1. Los haces resultantes se usan para bombear dos amplificadores ópticos paramétricos, un NOPA Yobin Yvon de dos etapas (1/3 de la intensidad de excitación) y un TOPAS Light Conversion (2/3 de la intensidad de excitación), que generan pulsos de longitud de onda regulable para ser usados como pulsos de excitación y análisis, respectivamente.

Los pulsos de excitación de 270 nm fueron obtenidos al doblar la frecuencia de la señal de salida del NOPA comprimida de 540 nm en un cristal BBO de tipo I, usando dos lentes de cuarzo de *f*=100 mm para el enfoque y posterior colimación. Se generaron pulsos de excitación de 327, 365 y 385 nm usando el mismo arreglo. Los pulsos de láser, fundamental y el segundo harmónico, son separados por un espejo dicroico, obteniendo pulsos limpios de 270 nm (y también 327, 365 y 385 nm) mientras que los pulsos

fundamentales de 540 nm (y también 654, 730 y 770 nm) son usados con fines de sincronización. Se generaron pulsos adicionales de 387 nm doblando directamente los pulsos de 773 nm sin el uso del NOPA con el fin de obtener pulsos de mayor energía. El ancho espectral de los pulsos de excitación es de alrededor de 7 nm (suponiendo una forma gaussiana para la banda), correspondiente a una duración de pulso de ~140 fs.

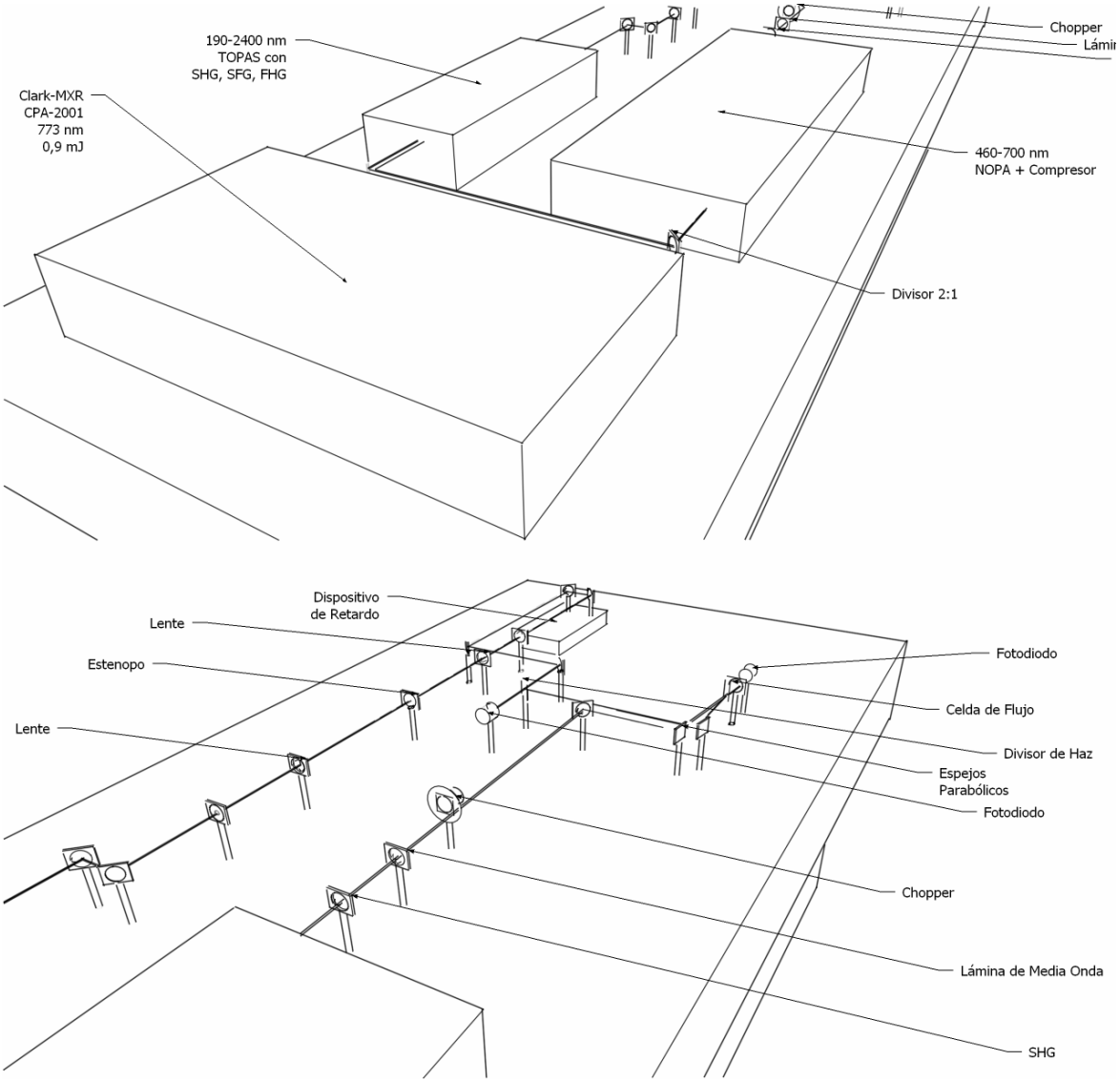
Los pulsos de análisis fueron tomados directamente del TOPAS, controlado por computadora, usando su mezclador interno no lineal y sus facilidades de separación de longitudes de onda. El haz de salida se pasa por un telescopio Kepler para colimarlo y por un estenopo de 150 μm como filtro espacial. El ancho medio temporal de la correlación cruzada de excitación y análisis era típicamente de 200 ± 20 fs. Se usó un arreglo convencional de excitación-análisis con una línea de retardo con un paso nominal de 0,7 fs. Las energías de los haces de análisis incidente y transmitido se midieron con fotodiodos integradores (Hamamatsu 1226-8BQ o 1336-8BQ0A).

Los haces de excitación y análisis se enfocaron en la celda por espejos parabólicos, resultando diámetros de 300 μm y 150 μm en su cintura, respectivamente. La polarización relativa de los haces de excitación y análisis fue controlada por una lámina de media onda ajustable de orden cero. En el caso de doblaje del pulso saliente del Ti:Zafiro, la polarización fue controlada por un polarizador, mientras que una lámina de media onda ajustable de orden cero se utilizaba para la atenuación de la energía. Las experiencias se llevaron a cabo en condiciones de ángulo mágico. Las trazas de absorbancia de los transientes fue obtenida a partir de las relaciones de energía de los pulsos de luz incidente a transmitida alternando entre pulsos de excitación prendidos o apagados, es decir, en sincronización con un obturador posicionado en el haz de excitación. En cada posición de retardo, se promediaron 200 mediciones, y cada traza final fue el resultado de 6 barridos sobre todo el intervalo de tiempo. Algunas mediciones resultaron de la combinación de experiencias consecutivas con el fin de mejorar la relación señal a ruido. El Esquema 2.7.1.1.1 es un esquema simplificado del arreglo descripto arriba.

Se usaron espejos apropiados para cada longitud de onda de análisis con el fin de optimizar la señal en los fotodiodos y se realizaron comparaciones de escala para las longitudes de onda donde el TOPAS cambia de un proceso a otro para generar la longitud de onda deseada. Sin embargo, entre las regiones UV y visible del espectro no fue posible realizar dicha comparación, debido a las bajas intensidades en la región alrededor de 385 nm.

El tratamiento de datos, después de la obtención de las 6 trazas, consiste en promediarlas y posteriormente ajustar la traza promedio con funciones adecuadas. El ajuste

se realizó con un programa de MATLAB, escrito por anteriores miembros del grupo del Profesor Schroeder, así como lo fue el programa de adquisición. Las funciones de ajuste incluyen decaimientos mono, bi- y tri-exponenciales, así como también combinaciones de decaimientos e incrementos, todos convolucionados con un pico gaussiano. Los parámetros pueden ser sugeridos para mejorar la performance del ajuste; en muchos casos ésto era una necesidad, ya que el proceso de ajuste no procedía si no había parámetros de entrada apropiados para las variables. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste son los tiempos de crecimiento o decrecimiento, con sus amplitudes, datos relacionados con la excitación (ancho de pulso y tiempo cero) y niveles independientes del tiempo (offsets inicial y final). La mayoría de las mediciones se tomaron en un lapso de 50 ps de longitud, pero algunas eran más largas, hasta 200 a 950 ps. Cada adquisición de 6 trazas requiere unos 20 a 25 minutos de medición.



Esquema 2.7.1.1.1: Arriba: detalle del equipamiento generador de los haces de excitación (saliente del NOPA y compresor) y de análisis (saliente del TOPAS). Abajo: detalle del arreglo experimental incluyendo dispositivo de retardo, irradiación pulsada por chopper, enfoque y detección.

2.7.1.2 Fotólisis en el régimen del microsegundo

Estas medidas se realizaron en el Departamento de Química de UNRC, en colaboración con el Dr. Carlos A. Chesta. Los espectros de absorción de las muestras a fotolizar se registraron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard 6453E. Los espectros transientes de absorción se obtuvieron usando un láser Spectron SL400 Nd:YAG, generando pulsos de 266 nm (~8 ns de ancho de pulso, 1 Hz) [Bertolotti, 1997][Rivarola, 2001] como fuente de excitación. El haz de láser fue desenfocado para cubrir todo el paso óptico (10 mm) del haz de análisis que proviene de una lámpara de arco de Xe de 75 W. Para atenuar la energía proveniente del láser se usaron soluciones de dicromato de potasio en agua de diversa concentración, según fuera necesario. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en muestras líquidas. El sistema de detección se compone de un monocromador Photon Technology International (PTI) acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666. La señal fue adquirida utilizando un osciloscopio digital (Hewlett-Packard 54504A) donde fue promediada y luego transferida a una computadora. Se usaron soluciones de naftaleno en ciclohexano para optimizar la señal, tanto espacial como instrumentalmente, al analizar la amplitud de la señal del decaimiento del triplete del naftaleno a 420 nm.

Se realizó un barrido de longitudes de onda de análisis entre 300 y 470 nm aproximadamente para soluciones del diazeno y la cetona con el fin de obtener espectros completos de los transientes formados por la irradiación de cada compuesto. Adicionalmente se utilizó el triplete de naftaleno como actinómetro, para poder determinar el rendimiento cuántico de cruce entre sistemas para el diazeno y la cetona y el coeficiente de absorción de radicales BME·. Este actinómetro es adecuado porque se conoce bien su rendimiento cuántico de cruce entre sistemas (ϕ_{isc} = 0,75 [Wilkinson, 1995]), así como su coeficiente de absorción molar a la longitud de onda de análisis ($\varepsilon_{422\ nm}$ = 2,45×10^4 M^{-1}cm^{-1} [Bensasson, 1971]).

2.7.2 Experiencias en fluidos supercríticos

2.7.2.1 Solubilidad del diazeno en fluidos supercríticos

La solubilidad del diazeno en los diferentes gases en función de su presión se evaluó registrando los espectros de absorción del diazeno disuelto en la celda de alta presión ya descripta [Wetzler, 2004] a través de las ventanas de análisis. Conocido el paso

óptico entre las ventanas y considerando que el coeficiente de absorción molar del diazeno es igual que en solución de ciclohexano, puede determinarse la concentración de la solución saturada a cada presión. Previo a la determinación se agita la solución y se espera el tiempo suficiente para garantizar la saturación. Medidas cinéticas de la absorción a una longitud de onda fija indican que ésta se alcanza en aproximadamente 15 minutos.

La solubilidad del diazeno en CO_2 supercrítico se determinó a 308 K en el intervalo de presiones de 66 a 88 bar. La Figura 5.1.1 muestra los resultados en función de la densidad del solvente, calculada con una ecuación de estado EoS apropiada [Lemmon, 2007]. Como se halló previamente [Sciaini, 2005], el logaritmo de la solubilidad varía casi linealmente con la densidad. Dado que la pendiente de dicha representación es casi independiente de la temperatura en un pequeño intervalo, las isotermas correspondientes a temperaturas mayores son curvas paralelas desplazadas hacia solubilidades mayores.

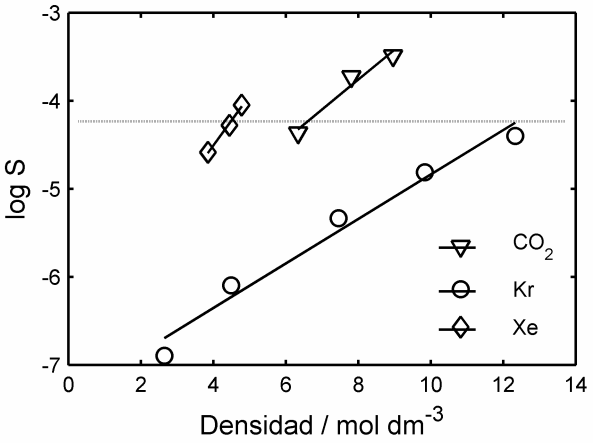


Figura 2.7.2.1.1: Logaritmo de la solubilidad del diazeno (solubilidad en unidades de mol dm^{-3}) en función de la densidad molar del solvente. La línea de trazos horizontal representa el logaritmo de la concentración mínima requerida para los experimentos de fotólisis de destello. La solubilidad fue medida a 308 K para el dióxido de carbono y Kr y a 313 K para Xe. Los triángulos representan datos para dióxido de carbono, los círculos, para Kr y los rombos, para Xe.

2.7.2.2 Fotólisis en el régimen del subpicosegundo

Para las experiencias resueltas en el tiempo en el régimen del subpicosegundo el método de medición utilizado es similar el descripto en el procedimiento experimental de las medidas en soluciones de líquidos normales (sección 2.7.1.1). La celda de líquidos en flujo es reemplazada por una celda de alta presión cuyo diseño fue desarrollado por el grupo del Prof. O. Kajimoto [Grimm, 2006] (sección 2.5.3).

2.7.2.3 Fotólisis en el régimen del microsegundo

Los espectros de absorción, la irradiación y la detección se llevaron a cabo al igual que se describe para la fotólisis en fase líquida (sección 2.7.1.2) pero utilizando la celda de alta presión que se describe para el estudio de la solubilidad del diazeno en fluidos supercríticos [Wetzler, 2004] (sección 2.5.3). La celda fue termostatizada por circulación de

agua. Como todos los experimentos fueron realizados en 'batch', era imperioso observar un tiempo de espera (*ca*. 20 s) entre disparos consecutivos para poder refrescar el volumen fotolizado. Se usaron soluciones de naftaleno en ciclohexano puestas dentro de la celda de alta presión para optimizar la señal, tanto instrumental como espacialmente. Ahora la ubicación de la celda de alta presión es sumamente importante dada la flexibilidad del sistema y los movimientos de la misma entre el vaciado y rellenado con muestra nueva. Para tal fin, se diseñó una base de posicionamiento con dos cilindros que encajan en 2 orificios en la base de la celda.

2.8 Cálculos computacionales

2.8.1 Métodos

Se utilizó el paquete Gaussian 98, Revision A.7 [Frisch, 1998] para la realización de todos los cálculos (salvo la optimización inicial de geometría por MM2 realizada con Chem3D 5.0). La optimización de geometría para (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno se realizó en forma gradual, empezando con MM2, luego con el método semiempírico AM1, después HF (con base 6-31G**) para finalizar con un cálculo de Teoría Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) usando la base 6-31G** y el funcional B3LYP. Esta última fue también la elección para la optimización de geometrías del diazeno en configuración *cis*, de los radicales BME· y *t*-Bu·, y para las moléculas de nitrógeno, *i*-PB, *i*-PenB, *i*-Bu, *i*-Buen y TMBP.

Los espectros de absorción electrónica se calcularon utilizando DFT dependiente del tiempo (TDDFT) Singlets, utilizando la base y funcional antes usados, a geometría fija en vacío (calculada mediante HF y DFT según lo descripto).

2.8.2 Resultados y discusión

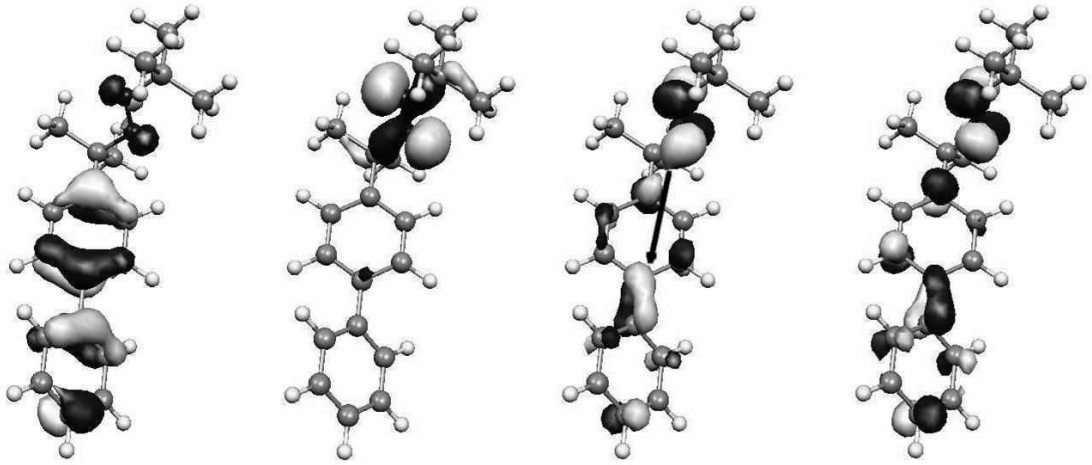
En la Tabla 2.8.2.1 se muestran los coeficientes de absorción molares en solución de ciclohexano (en $M^{-1}cm^{-1}$) y las fuerzas de oscilador (f.o.=fuerza del oscilador × 10000) calculadas a partir de las geometrías optimizadas por HF y por DFT. Los datos obtenidos en los cálculos reproducen bastante bien los medidos experimentalmente. Si bien en el caso de las transiciones calculadas a partir de la geometría optimizada con DFT se ven longitudes

de onda más alejadas a las del pico real (254 nm), las mismas se encuentran dentro del error del método.

Tabla 2.8.2.1: Valores experimentales de los máximos de absorción del diazeno y sus coeficientes de absorción molar, comparados con los máximos obtenidos por TDDFT y las fuerzas de oscilador (f.o.).

	Experimental		Vacío(HF)		Vacío(DFT)	
i	λ	ε	λ	f.o.	λ	f.o.
1	254	20500	255	2112	270	2133
2	-	-	274	393	274	687
3	365	75	363	3	368	5

El Esquema 2.8.2.1 muestra las superficies de densidad electrónica de los orbitales de frontera, como así también el momento dipolar eléctrico de la transición más probable (flecha negra en la tercera estructura). La transición mencionada está principalmente compuesta por LUMO←HOMO-1.

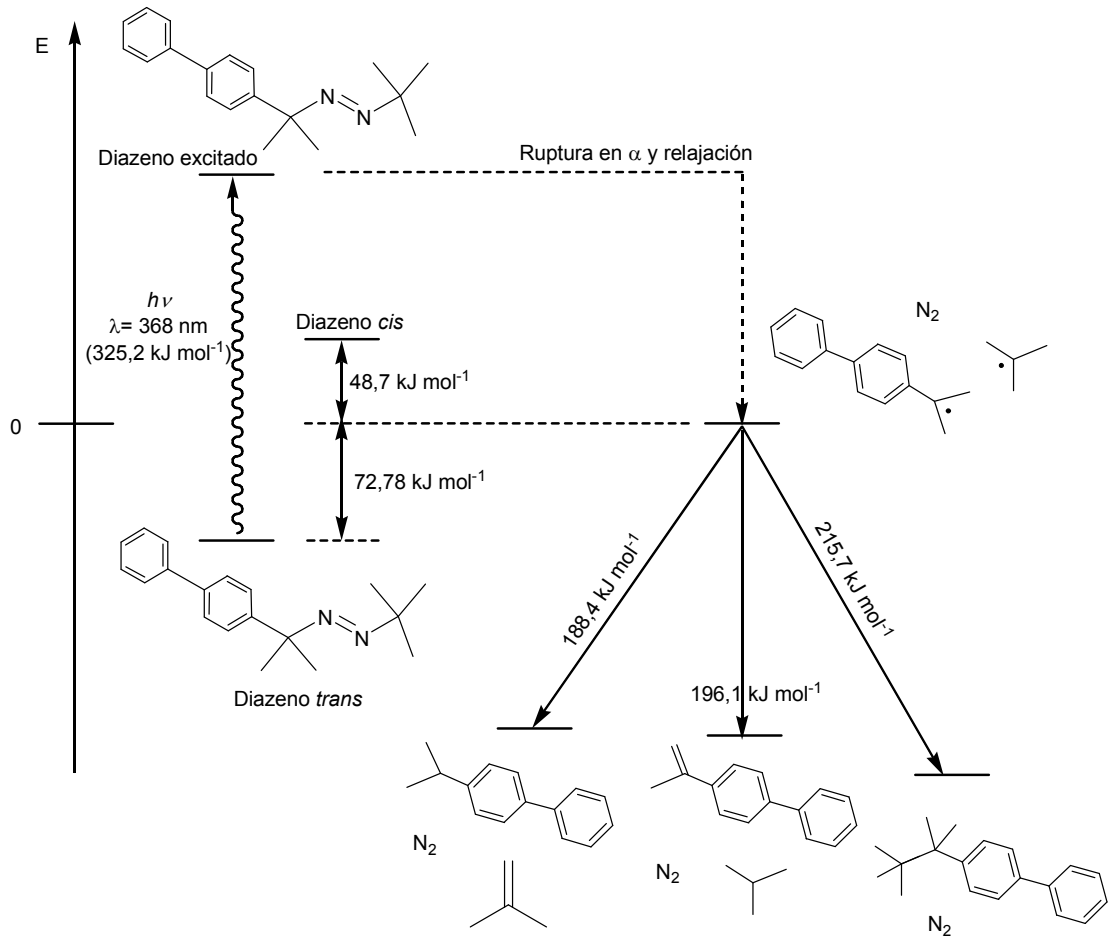


Esquema 2.8.2.1: Superficies de densidad electrónica para los estados HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 (de izquierda a derecha) para la geometría optimizada del diazeno en estado fundamental y momento dipolar de la transición más probable en la estructura del LUMO (en el centro de la molécula).

La descomposición del diazeno produce pérdida de N_2 una vez que se rompen los dos enlaces C-N. Los radicales formados, BME· y *t*-Bu·, pueden dar lugar dentro de la caja a tres canales de reacción, según se detalla en el Esquema 2.8.2.2. Las energías de los grupos, tomando como punto de referencia (energía cero) a los dos radicales formados junto con la molécula de N_2, dan idea de la estabilidad relativa de los productos formados. Las diferencias de energías pueden verse en el mismo Esquema 2.8.2.2.

Como puede observarse, los radicales estabilizados se encuentran alrededor de 73 kJ mol^{-1} por encima del diazeno en su estado fundamental (en su confirguración *trans*). Pero si comparamos ahora la configuración *cis* (48,7 kJ mol^{-1} con la misma referencia para el 0),

vemos que el diazeno *cis* es más inestable que los radicales y N_2. Luego, una vez que la molécula se ha disociado, los radicales pueden combinarse o desproporcionar. Dado que el nitrógeno ya se ha separado, podemos comparar las energías de los productos para la combinación y las dos desproporciones. El producto de la combinación está ~20 kJ mol^{-1} por debajo del par de productos de desproporción más estable (*i*-PenB e *i*-Bu), y éste a su vez está ~8 kJ mol^{-1} por debajo del otro par (*i*-PB e *i*-Buen).



Esquema 2.8.2.2: Esquema de ruptura del diazeno y de formación de productos dentro de la caja a partir de los radicales. Se marcan las diferencias de energía del diazeno en estado fundamental (*trans*), de su isómero *cis* y del diazeno excitado, y de las tres vías de formación de productos, tomando como referencia de energía cero a los radicales formados junto con N_2.

Capítulo 3: Fotólisis estacionaria (en fase sólida y en fase líquida)

3.1 Fotólisis en fase sólida

3.1.1 Resultados

En general, las reacciones en cristales son significativamente más selectivas que en solución. Mientras que la irradiación de la cetona cristalina da en forma exclusiva el producto de combinación biBME, la irradiación del diazeno cristalino hasta conversiones bajas y medias muestra, por espectroscopía de RMN de ^{1}H y por HPLC, la formación de productos de desproporción en cantidades importantes.

La Figura 3.1.1.1 ilustra la distribución de productos en función de la conversión a temperatura ambiente para la fotólisis del diazeno en fase sólida. No se puede identificar ninguna tendencia. El ligero descenso en la desproporción con el aumento de la conversión cae dentro de la incerteza del análisis. Se encuentra en promedio una fracción molar de 0,95 ± 0,04 para la desproporción y de 0,04 ± 0,03 para la combinación (el remanente corresponde a productos de identidad desconocida).

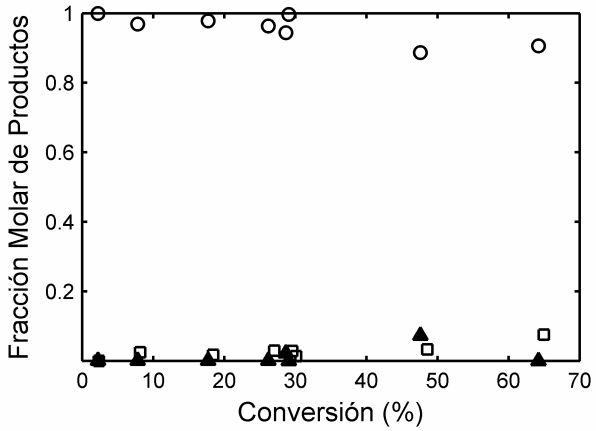


Figura 3.1.1.1: Distribución de productos en función de la conversión a temperatura ambiente para la fotólisis del diazeno en fase sólida. Los círculos indican desproporción, los cuadrados, combinación, y los triángulos, los productos desconocidos.

El análisis de los productos en función de la conversión a 298 K confirma que la acumulación de productos no disminuye la selectividad de la reacción hasta *ca*. 70 % de conversión. Estos resultados sugieren que las variaciones en los cristales en función de la acumulación de producto son bien toleradas por la muestra sólida. La relativamente baja cantidad de TMPB y la ausencia de biBME sugieren que la combinación o desproporción de radicales ocurren con un 100 % de efecto caja, como se espera para reacciones que ocurren dentro de una cavidad de reacción rígida como la de los sólidos moleculares.

La desproporción del par de radicales BME· y *t*-Bu· que fueron generados por la fotólisis del diazeno puede ocurrir por dos vías. Se encontró que la cantidad formada del par *i*-PenB+*i*-Bu corresponde al menos a unas 20 veces la obtenida del par *i*-PB+*i*-Buen (solo se detectaron trazas de *i*-PB en los análisis de RMN de ^{1}H a través del doblete alrededor de 1,24 ppm como pequeños picos montados sobre una gran señal del singlete correspondiente a H de los metilos del diazeno no fotolizado). Esto fue confirmado después de analizar las relaciones de áreas de los picos a 254 y 272 nm y habiendo encontrado valores muy cercanos a *i*-PenB puro.

Este resultado es consistente con la menor energía de disociación de enlace para el átomo de H en α al C radicalario en BME·, si se compara con el H análogo en el radical *t*-Bu·. Esto se manifiesta en la estabilidad relativa de los productos resultantes como demuestran los cálculos de DFT, que indican que la energía de formación del par *i*-PenB+*i*-Bu está 7,64 kJ mol^{-1} por debajo del par *i*-PB+*i*-Buen.

Con el fin de tener una visión más profunda de los parámetros que afectan la reacción en el estado sólido, se realizaron experimentos de fotólisis en función de la temperatura, entre 77 y 320 K. La Figura 3.1.1.2 muestra la distribución de productos, como fracción molar del total de productos, en el intervalo de temperaturas cubierto. Se observa una pequeña variación en la distribución de productos entre 170 y 320 K y una sorprendente disminución en la selectividad de la reacción a 77 K. Dado que es más probable que la integridad del cristal se conserve más a la menor temperatura, un aumento en la fracción de productos de combinación y productos desconocidos sugiere una barrera más alta para la reacción de desproporción, comparada con la combinación.

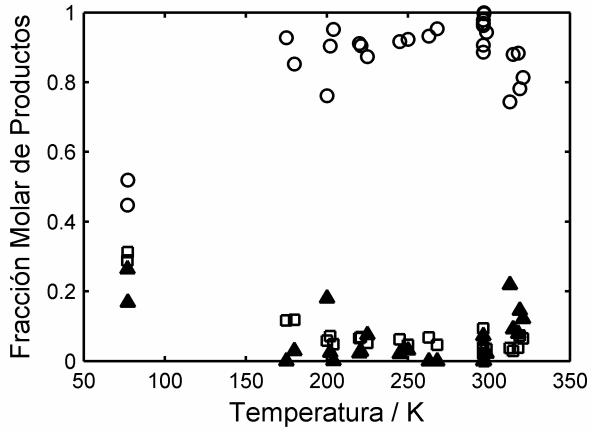


Figura 3.1.1.2: Fracción molar de productos en función de la temperatura. Los círculos indican desproporción, los cuadrados, combinación, y los triángulos, los productos desconocidos.

La Figura 3.1.1.3 es el gráfico de Arrhenius para la relación molar productos de desproporción a productos de combinación de la Figura 3.1.1.2 (dicha relación varía desde ~2 a 77 K hasta ~25-30 a 320 K). Esta relación de productos se supone igual a la relación de constantes de velocidad de primer orden k_{desp}/k_{comb} para desproporción y combinación,

respectivamente. La diferencia en energías de activación encontrada es 2,3 ± 0,3 kJ mol^{-1}. Del ajuste lineal se obtiene también que A_{desp} es 53 ± 12 veces mayor que A_{comb}, indicando un mayor requerimiento entrópico para la reacción de combinación.

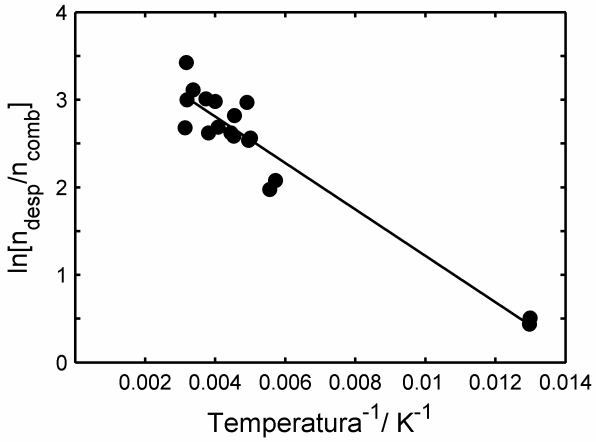


Figura 3.1.1.3: Gráfico de Arrhenius para la relación molar de productos de desproporción a productos de combinación. Parámetros del ajuste de la línea de tendencia: Pendiente = -276 ± 41 K. Ordenada al origen = 3,97 ± 0,24.

La irradiación de la cetona cristalina por 48 horas solo produjo un 50 % de conversión, en contraste con la relativamente eficiente fotólisis del diazeno. Una comparación, a grandes rasgos, indica que la reacción en los cristales del diazeno es al menos unas 50 veces más eficiente que en los cristales de la cetona. Como en muchos ejemplos de pares de radicales provenientes de cetonas, sólo se obtuvo el producto de combinación de los radicales, biBME en este caso [Resendiz, 2005].

3.2 Fotólisis en fase líquida

3.2.1 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 254 nm

A partir de la determinación de algunas variables durante la experiencia es posible calcular el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno en solución de ciclohexano mediante la Ecuación 3.2.1.1. Los componentes de la misma se desarrollan en las Ecuaciones 3.2.1.2 (número de moles iniciales de diazeno), 3.2.1.3 (fracción de diazeno fotolizado) y 3.2.1.4 (número de moles de fotones absorbidos, que depende de la intensidad de la luz de irradiación, del tiempo de irradiación y del área de la sección irradiada de la solución de diazeno).

$$\phi_{-\text{diaz}} = \frac{n_{\text{diaz. inic.}} . f_{\text{diaz. fot.}}}{n_{\text{fotones}}} \qquad \textbf{Ecuación 3.2.1.1}$$

$$n_{\text{diaz. inic.}} = \frac{V_{\text{diaz solución}} \times A_{\text{diaz inicial}}}{\varepsilon \times l} \qquad \textbf{Ecuación 3.2.1.2}$$

$$f_{diaz} = 1 - \frac{A_{diaz\ final}}{A_{diaz\ inicial}}$$ **Ecuación 3.2.1.3**

$$n_{fotones} = I \times t \times Area_{diaz\ solución}$$ **Ecuación 3.2.1.4**

La intensidad de luz se obtiene a partir de la actinometría con azobenceno. Este actinómetro funciona sobre la base de la reacción de isomerización E-Z reversible del azobenceno. Para las actinometrías con azobenceno es común utilizar absorbancias a una longitud de onda de monitoreo diferente de la longitud de onda de irradiación. Esto es así, porque a la longitud de onda de irradiación la absorción es total y variaciones en absorbancias mayores que 2 pierden precisión; porque la variación de la absorbancia a la longitud de onda de irradiación es pequeña por ser cercana a un punto isosbéstico, o porque la interconversión es pequeña y el cambio poco apreciable a la longitud de onda de irradiación. Entonces marcaremos con prima a la absorbancia a la longitud de onda de monitoreo (*A*'), indicando cual es la misma, si fuera diferente a la de irradiación.

Graficando $g(A', A'_0, A'_\infty)$ (Ecuación 3.2.1.5) en función del tiempo (Figura 3.2.1.1) se puede obtener la intensidad de luz del valor de la pendiente (Ecuación 3.2.1.6). La longitud de onda de monitoreo es de 365 nm. *Q* (Ecuación 3.2.1.7) es el rendimiento cuántico pseudofotoquímico y vale $2{,}75\times10^6$ cm^2mol^{-1} para 254 nm, y $\bar{A}$ es el promedio de la absorbancia entre el tiempo inicial y el tiempo final de irradiación, *i.e.* $\bar{A} = ½ (A_i + A_f)$. Se puede obtener así el valor de la intensidad de fotones, *I*, medida como moles de fotones por unidad de área y de tiempo [Gauglitz, 1985]. Tanto la actinometría con azobenceno como la irradiación de la solución de diazeno se realizan en condiciones de absorción total y agitación vigorosa de la solución.

$$g = \frac{\ln(A' - A'_\infty)}{\ln(A'_0 - A'_\infty)}$$ **Ecuación 3.2.1.5**

$$\text{Pendiente} = I.Q.\bar{A}^{-1}$$ **Ecuación 3.2.1.6**

$$Q = \phi_1^{trans}\varepsilon_{trans} + \phi_2^{cis}\varepsilon_{cis}$$ **Ecuación 3.2.1.7**

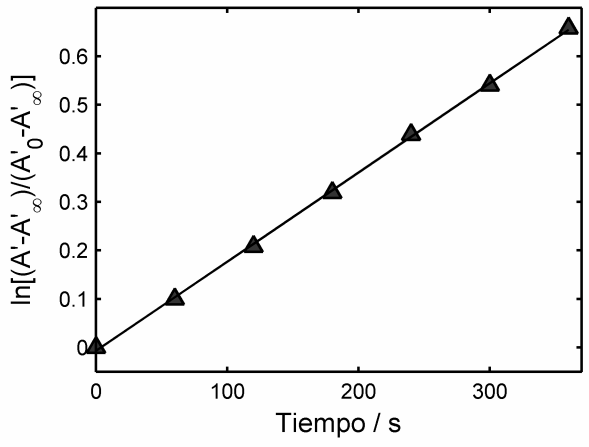


Figura 3.2.1.1: Actinometría para determinar la intensidad lumínica a partir de la fotoisomerización reversible de azobenceno a 254 nm.

Finalmente organizando todo (utilizando para el volumen dm^3, para el área cm^2, para el paso óptico cm, para ε $M^{-1}cm^{-1}$ y para el tiempo s) se obtiene la Ecuación 3.2.1.8.

$$\phi_{-\text{diaz(254nm)}} = \frac{A_{\text{diaz inicial}} - A_{\text{diaz final}}}{1000 \times \varepsilon_{254\text{nm}} \times l \times t} \qquad \textbf{Ecuación 3.2.1.7}$$

La Tabla 3.2.1.1 muestra los valores correspondientes a las experiencias que permiten calcular el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno.

Tabla 3.2.1.1: Cálculo del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno por irradiación con luz de 254 nm. Absorbancias a 254 nm con l = 10 mm.

Experiencia	A_{diaz}	$A_{\text{diaz final}}$	Q / Einstein cm^{-2}	t / s	I / Einstein $s^{-1}cm^{-2}$	$\phi_{\text{diaz(254 nm)}}$
1	11,5	10,6	$2{,}75\times10^{6}$	75	$1{,}5(2)\times10^{-9}$	0,40
2	10,2	9,33	$2{,}75\times10^{6}$	75	$1{,}6(3)\times10^{-9}$	0,36

Para determinar la cantidad de diazeno en solución antes y después de la fotólisis se realiza una curva de calibración del HPLC a partir de una solución concentrada de diazeno con absorbancia del orden de 1,5 en una cubeta de 1 mm de paso óptico y luego una alícuota es inyectada en el HPLC registrando el área del pico de diazeno. Se repite el proceso con sucesivas diluciones de la solución madre hasta obtener un intervalo de concentraciones que contenga a las de las determinaciones finales. De esta forma, cuando se conoce el área del pico en el HPLC, puede conocerse la absorbancia y la concentración de diazeno en solución. La curva de calibración que se ve en la Figura 3.2.1.2 muestra los datos para absorbancias calculadas con camino óptico de 10 mm (que fueran medidas con un camino óptico de 1 mm) y las áreas de pico en unidades arbitrarias.

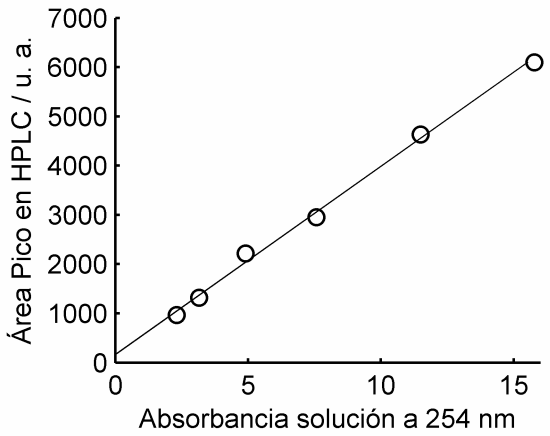


Figura 3.2.1.2: Curva de calibración relacionando el área del pico correspondiente al diazeno en el cromatograma del HPLC con la absorbancia de la solución inyectada a 254 nm calculada para 10 mm de paso óptico. Curva de calibración: y = 379,8x + 169,9 con R^2 = 0,9967.

3.2.2 Determinación del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 365 nm

Para el cálculo del número de moles de fotones absorbidos, la intensidad lumínica del LED, I_0, se determina por la actinometría con azobenceno y depende de factores propios de la experiencia (geometría y distancia a la fuente radiante). Tanto la actinometría con azobenceno como la irradiación de la solución de diazeno se realizan en condiciones de absorción parcial y con idéntica geometría, con absorbancia a la longitud de onda de irradiación del orden de 0,3 (l = 10 mm), que equivale a una absorción aproximada del 50 % de los fotones que irradian la solución. Al tener absorción parcial, el número de fotones absorbidos es dependiente de la concentración de la solución y de su variación en el tiempo por la fotólisis del reactivo, por lo que el tratamiento usado para la determinación a 254 nm no es igualmente válido.

La expresión que describe la evolución de la fotólisis con el tiempo se muestra en la Ecuación 3.2.2.1.

$$\int_{A_j}^{A_k} F(A)\frac{dA}{A} = I_0 \times \phi_{-\text{diaz(365nm)}} \times \varepsilon_{365\text{nm}} \times (t_j - t_k) \qquad \textbf{Ecuación 3.2.2.1}$$

donde $F(A) = \dfrac{A}{1-10^{-A}}$ es el factor fotocinético para la absorbancia a la longitud de onda de irradiación [Gauglitz, 1981].

Conociendo la absorbancia a distintos tiempos de irradiación (t_j, t_k, t_∞) a la longitud de onda de irradiación (A) y a una longitud de onda de monitoreo (A', 358 nm en este caso), es posible determinar el valor de I_0. Conociendo además el valor de Q, vale $1{,}30\times10^5$ cm^2 mol^{-1} para 365 nm, puede calcularse I_0 utilizando la Ecuación 3.2.2.2:

$$I_0 = \frac{1}{Q\times(t_j - t_k)}\left\{\left[\frac{F(A_j)(A'_k - A'_\infty) - F(A_k)(A'_j - A'_\infty)}{A'_k - A'_j} ln\frac{A'_j - A'_\infty}{A'_k - A'_\infty}\right] + F(A_j) - F(A_k)\right\}$$

Ecuación 3.2.2.2

La Tabla 3.2.2.1 muestra los datos para la actinometría a 365 nm. Los valores de intensidad de luz están expresados en nEinstein s^{-1}.

Un análisis estadístico de los valores de intensidad lumínica arrojan un valor promedio de 4,17 ± 0,20 nEinstein s^{-1} a 365 nm sobre la celda.

Utilizando una interpolación lineal los autores [Gauglitz, 1981] integran el término de la izquierda de la igualdad de la Ecuación 3.2.2.1, resultando en la Ecuación 3.2.2.3 para poder calcular el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno (en este caso la longitud de onda de monitoreo es la misma que la de irradiación).

Tabla 3.2.2.1: Cálculo de la intensidad de luz incidente, I_0, en nEinstein s^{-1} para irradiación con luz de 365 nm. Absorbancias con l = 10 mm. La tabla muestra los valores de intensidad de luz en cada lapso.

	t_{in} / s→	0	300	600	900	1200	1500	1800
	$A_{365\ nm}$→	0,2350	0,2135	0,1983	0,1884	0,1810	0,1733	0,1693
t_{fin} / s ↓	$A'_{358\ nm}$↓→	1,0088	0,9019	0,8073	0,7492	0,7010	0,6608	0,6323
0	1,0088	I_0 / nEinstein s^{-1}						
300	0,9019	3,85						
600	0,8073	4,17	4,49					
900	0,7492	4,00	4,07	3,65				
1200	0,7010	3,99	4,03	3,81	3,96			
1500	0,6608	4,08	4,14	4,02	4,21	4,46		
1800	0,6323	4,13	4,18	4,10	4,25	4,40	4,35	
2400	0,5958	4,22	4,27	4,23	4,35	4,45	4,44	4,49
8400	0,5575	$A_{365\ nm}$ = 0,1547						

$$\phi_{-diaz(365nm)} = \frac{10^{-3}}{\varepsilon_{365nm} \times I_0 \times (t_1 - t_2)} \{P + F(A_1) - F(A_2)\} \qquad \textbf{Ecuación 3.2.2.3}$$

donde $P = \left[\frac{F(A_1)(A_2 - A_\infty) - F(A_2)(A_1 - A_\infty)}{A_2 - A_1} ln \frac{A_1 - A_\infty}{A_2 - A_\infty} \right]$

La Tabla 3.2.2.2 muestra los valores correspondientes a las experiencias que permiten calcular el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 365 nm.

Tabla 3.2.2.2: Cálculo del rendimiento cuántico de desaparición de diazeno por irradiación con luz de 365 nm. Absorbancias a 365 nm con l = 10 mm.

Experiencia	$A_{diaz\ inicial}$	$A_{diaz\ final}$	t / s	I_0 / nEinstein s^{-1}	$\phi_{-diaz(365\ nm)}$
1	0,2782	0,2568	300	4,1(7) ± 0,2	0,50 ± 0,05
2	0,2667	0,2161	780	4,1(7) ± 0,2	0,49 ± 0,05

3.2.3 Determinación de la distribución de productos en la fotólisis de la cetona a 254 nm y del diazeno a 365 nm, y del efecto de caja de solvente para el diazeno

Los resultados de la distribución de productos se obtienen en forma directa del análisis por HPLC realizado al fotolizar por separado el diazeno y la cetona en solución de ciclohexano a temperatura ambiente. La distribución se expresa en fracción molar de productos, sin incluir los moles del reactivo original no fotolizado. Esto permite luego poder calcular relaciones entre dichos productos y finalmente el efecto de caja de solvente (en el caso del diazeno).

La fotólisis de la cetona a 254 nm da como resultado una fracción de biBME de 0,78, y fracciones de 0,11 para *i*-PenB y para *i*-PB. En la fotólisis del diazeno se detectaron productos de combinación con fracciones promedio de 0,14 para biBME y 0,50 para TMPB, y productos de desproporción con *i*-PenB y *i*-PB, con fracciones de 0,28 y 0,08, respectivamente. Los productos más volátiles *i*-Bu, *i*-Buen y TMBu no son observados bajo las condiciones de análisis utilizadas. Los productos de adición de un radical en la posición *orto* del anillo aromático del radical BME·, los que frecuentemente se llaman semibencenos [Nelson, 1966][Skinner, 1974], poseen un rol menor, como se vio por RMN (hallamos cantidades menores al 5 % del total de productos). Esto también se observó en la fotólisis del azocumeno [Boate, 1989] y de varias dibencilcetonas. Estos productos no fueron considerados para los cálculos de distribución de productos.

La sección superior de la Tabla 3.2.3.1 muestra la distribución de productos de la fotólisis del diazeno y de la cetona en solución de ciclohexano. Los subíndices 'i' y 'o' indican que el producto fue formado dentro (del inglés *in*) o fuera (del inglés *out*) de la caja geminal. Los subíndices A o B indican la identidad de los radicales que reaccionan para formar el producto, siendo *t*-Bu· el radical A y BME· el radical B. $\alpha_{ABc} = k_{ABc} / (k_{ABc} + k_{ABd} + k_{ABd'} + k_{esc})$ y las expresiones correspondientes son válidas para las otras fracciones α. El factor de caja se calcula como la relación entre el número de moles de radicales bifenilo (B, de los radicales BME·) que reaccionaron dentro de la caja y el número de moles totales de radicales bifenilo que reaccionaron (esto es la suma de todos los productos con el subíndice 'i' dividido por la suma de todos los productos con subíndices 'i' u 'o' con $biBME_{oBB}$ sumado dos veces, ya que se origina con dos radicales BME· que escapan de la caja). La expresión se muestra en la Ecuación 3.2.3.1. Este valor del factor de caja es equivalente al usualmente encontrado en la literatura CE = (AB – (AA + BB)) / (AA + AB + BB), donde AA en nuestro caso se supone igual a los productos BB, ya que los productos AA no pueden ser cuantificados por la metodología empleada.

$$f_{caja} = \frac{"in"}{"in"+"out"} \qquad \textbf{Ecuación 3.2.3.1}$$

donde $"out" = TMPB_{oAB} + i-PB_{oAB} + i-PenB_{oAB} + i-PB_{oBB} + i-PenB_{oBB} + 2\times biBME_{oBB}$ e $"in" = TMPB_{iAB} + i-PB_{iAB} + i-PenB_{iAB}$ [*]

Para obtener todas las fracciones molares de productos de la Tabla 3.2.3.1, además de la conservación de la masa para todos los compuestos, realizamos las siguientes tres

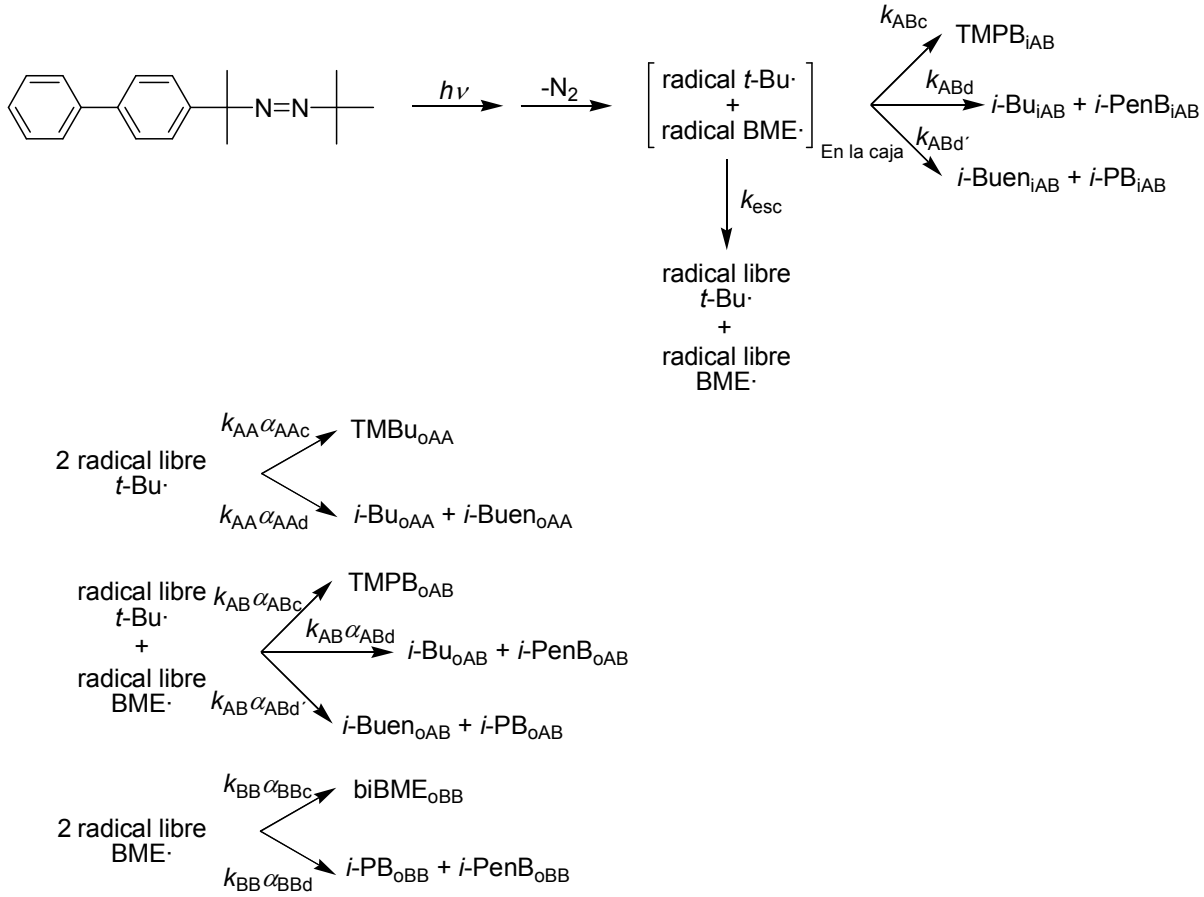
[*] biBME sólo se puede originar en la reacción de dos radicales BME·. Cuando se disocia el diazeno, estos encuentros son siempre difusivos, por lo que el subíndice es redundante en este caso. Sin embargo, por razones de homogeneidad en la nomenclatura y para recordar el origen *fuera-de-la-caja* de este producto, se elige conservar el subíndice oBB.

suposiciones. I) Consideramos en primer lugar que todos los encuentros de radicales producen reacción con casi las mismas velocidades totales; de forma tal que el total de todos los encuentros de radicales fuera de la caja del tipo *t*-Bu· con *t*-Bu·, *t*-Bu· con BME·, y BME· con BME· están en proporción 1:2:1. II) Suponemos también que la distribución de productos para los encuentros geminales (*dentro-de-la-caja*) y los encuentros difusivos entre los radicales *t*-Bu· y BME· es la misma [Sheldon, 1970]. III) Finalmente, consideramos que la distribución de productos para la reacción entre dos radicales BME· es independiente del precursor de los radicales, sea éste el diazeno o la cetona. Los detalles sobre cómo se calcularon dichas fracciones molares se encuentran en el Apéndice (sección VI).

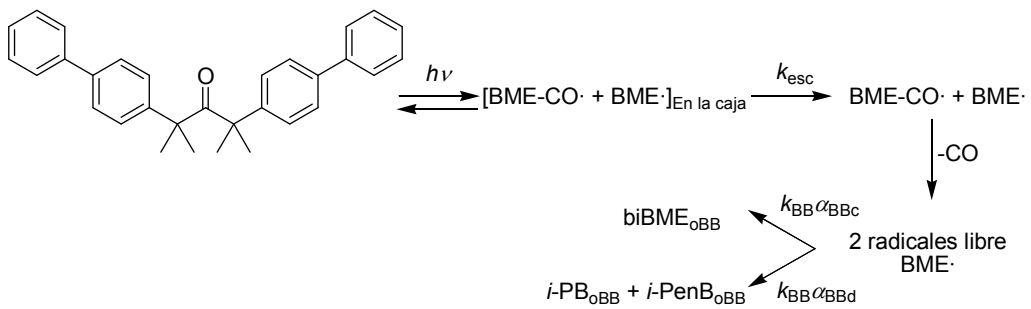
Los productos observados se justifican sobre la base de los mecanismos del Esquema 3.2.3.1 para el diazeno, y del Esquema 3.2.3.2 para la cetona. La fotólisis del diazeno produce radicales BME· y *t*-Bu· como productos de disociación primaria con pérdida de N_2. La pérdida de N_2 ocurre en menos de 1 ps como se demuestra por fotólisis flash, de modo que se puede considerar que este proceso es instantáneo con la absorción de luz y que no hay regeneración del diazeno luego de la primera ruptura N-C. Por otro lado, la cetona simétrica solo puede producir radicales BME· luego de la pérdida de CO. De los resultados de la Tabla 3.2.3.1 se puede concluir que la relación de productos de combinación a desproporción es 1,6 para encuentros entre radicales *t*-Bu· y BME· y 7,2 para encuentros de dos radicales BME·. Además se observa un valor promedio de 44 % para el factor de caja.

Un valor de suma importancia que se puede obtener de valores ya calculados es el rendimiento cuántico de producción de radicales BME· libres. A partir de la eficiencia de desaparición de diazeno y del factor de caja recién calculado se obtiene dicho rendimiento según la Ecuación 3.2.3.2. El valor obtenido es entonces $\phi_{\text{BME·,libre}}$ = 0,21 ± 0,05. Si bien este valor es calculado utilizando el rendimiento cuántico de desaparición de diazeno a 254 nm, más adelante se usará el mismo para subsiguientes cálculos con mediciones realizadas a 266 nm, para lo cual se considerará válida la suposición de que el rendimiento cuántico de desaparición no varía sustancialmente al pasar de 254 nm a 266 nm.

$$\phi_{\text{BME·,libre}} = \phi_{-\text{diaz(254nm)}} \times (1 - f_{\text{caja}}) \qquad \textbf{Ecuación 3.2.3.2}$$



Esquema 3.2.3.1: Mecanismo de reacción del diazeno.



Esquema 3.2.3.2: Mecanismo de reacción de la cetona. Los nombres son dados al igual que en el Esquema 3.2.3.1.

Tabla 3.2.3.1: Distribución de productos de la fotólisis del diazeno asimétricamente sustituido (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil diazeno y de la cetona simétrica (2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-2-ona) en fracción molar de productos, sin incluir los moles del reactivo original no fotolizado (los nombres cortos están descriptos en el Esquema 1.2, arriba en el texto y en el Esquema 3.2.3.1). Los porcentajes representan la conversión del material de partida. * Promedio de tres experimentos.

	Diazeno 19,1%	***Diazeno 9,4%***	***Diazeno 7,8%***	***Cetona 10-20%****
Fracción en moles de productos formados (medidas)				
biBME	0,16	0,14	0,12	0,78
TMPB	0,49	0,51	0,49	
i-PB	0,09	0,08	0,08	0,11
i-PenB	0,26	0,27	0,31	0,11
Fracción en moles de productos formados (calculadas)				
$biBME_{oBB}$	0,16	0,14	0,12	
$TMPB_{iAB}$	0,27	0,31	0,33	
$TMPB_{oAB}$	0,22	0,20	0,16	
$i\text{-}PB_{iAB}$	0,037	0,033	0,047	
$i\text{-}PB_{oAB}$	0,031	0,022	0,022	
$i\text{-}PB_{oBB}$	0,022	0,020	0,017	
$i\text{-}PenB_{iAB}$	0,13	0,15	0,20	
$i\text{-}PenB_{oAB}$	0,11	0,10	0,09	
$i\text{-}PenB_{oBB}$	0,022	0,020	0,017	
Cálculo de Fracciones α				
α_{ABc}	0,23	0,27	0,30	
α_{ABd}	0,11	0,13	0,18	
$\alpha_{ABd'}$	0,03	0,03	0,04	
α_{BBc}	0,33	0,38	0,45	
α_{BBd}	0,046	0,052	0,063	
Cálculo del Factor Caja				
Factor Caja (f_{caja})	0,38	0,43	0,52	

3.3 Discusión

En literatura solo se encuentran estudios de fotólisis en los diazenos cristalinos que poseen iguales residuos en ambos lados del doble enlace nitrógeno-nitrógeno [Jaffe, 1972 #1][Skinner, 1972]. Nuestro compuesto tiene la característica de ser asimétricamente sustituido, con dos residuos con diferente naturaleza, uno dando un radical terciario (*t-Bu*·) y el otro un radical que es terciario y bencílico, como el BME·. Aunque se encuentran en la literatura diazenos cristalinos asimétricamente sustituidos [Danek, 1987], no se han encontrado hasta ahora estudios de fotólisis en el estado sólido. Entonces la formación de ambos radicales luego de la irradiación del diazeno proporciona un escenario algo diferente a los estudios previos en azoalcanos cristalinos, porque uno esperaría ver diferencias en reactividad ya que la desproporción puede conducir a dos diferentes pares de productos dependiendo de cuál es el radical que abstrae el H.

En la Tabla 3.3.1 se comparan las relaciones entre los productos de combinación y desproporción para el diazeno y la cetona, en estado cristalino y en solución de ciclohexano. La Tabla 3.3.1 muestra que la combinación es más importante que la desproporción cuando dos radicales BME· reaccionan ya sea en el sólido o en solución.

Tabla 3.3.1: Relaciones entre reacciones de desproporción y combinación en solución de ciclohexano y en estado cristalino. [a] En el caso del diazeno en solución la reacción es exclusivamente fuera de la caja ($biBME_{oBB}$ / *i*-$PenB_{oBB}$). [b] Promedio de valores por encima de 200 K.

	Diazeno Cristal	Diazeno Solución	Cetona Cristal	Cetona Solución
α_{BBc} / α_{BBd} [$biBME_{BB}$ / *i*-$PenB_{BB}$]	-	7,2[a]	> 33	7,2
α_{ABc} / (α_{ABd} + $\alpha_{ABd'}$) [$TMPB_{iAB}$ / (*i*-$PenB_{iAB}$ + *i*-PB_{iAB})]	~ 0,06[b]	1,6	-	-
α_{ABd} / $\alpha_{ABd'}$ [*i*-$PenB_{iAB}$ / *i*-PB_{iAB}]	> 20	4,1	-	-

La pérdida de nitrógeno fotoinducida del (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil diazeno y la fotodecarbonilación de la 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-2-ona proceden de forma suave en solución y en el estado sólido. Para las reacciones en cristales en condiciones similares, el diazeno reacciona al menos 50 veces más rápido que la cetona. Para las reacciones en solución, analizamos la fracción molar de productos proveniente del diazeno para poder calcular el factor de caja, la selectividad del par de radicales geminales, y la selectividad de los pares de radicales formados por encuentros de radicales libres difusivos.

Basados en los resultados de la literatura con dicumilcetonas (y análogas) y en la ausencia de productos diferentes de biBME, *i*-PenB e *i*-PB, suponemos que los pares de radicales triplete provenientes de la 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-2-ona reaccionan completamente fuera de la caja de solvente (mostrando un factor de caja igual a cero), perdiendo previamente CO con un valor de log (k_{-CO} . s) = 8,2 [Gould, 1987] o apenas mayor.

Mientras que las reacciones entre radicales en solución se determinan principalmente por la reactividad intrínseca del par de radicales correspondiente, las reacciones en los cristales son fuertemente influenciadas por las restricciones estructurales impuestas por la cavidad de reacción, determinada por la forma y tamaño del precursor. Los datos que se muestran en la Tabla 3.3.1 indican que la combinación es más importante que la desproporción cuando dos radicales B· reaccionan (primera fila). La relación de combinación frente a desproporción de 7,2 entre radicales libres B· a partir de cualquiera de los precursores en solución representa la reactividad intrínseca de los radicales BME·. La misma relación aumenta a más de 33 cuando el par geminal de radicales se forma en cristales de la cetona. Es interesante ver que la relación de combinación frente a desproporción disminuye a 1,6 para las reacciones entre radicales A· y B· en solución, sugiriendo que la combinación puede estar más impedida cuando el radical *t*-Bu· está involucrado, y/o que el radical *t*-Bu· posee una mayor reactividad intrínseca frente a la abstracción de hidrógeno comparado con el radical BME· [Nelsen, 1966][Sheldon, 1970]. La formación del par de radicales A· y B· en la fotólisis del diazeno en el cristal resulta en una modificación notable de su reactividad intrínseca en solución. Un realzamiento en la formación de productos de desproporción en diazeno cristalino está acompañado por una mayor selectividad para la abstracción de hidrógeno por el radical *t*-Bu·, que se detecta como un alto rendimiento de *i*-PenB.

Se puede considerar que la mayor selectividad para la combinación en la cetona cristalina, comparada con el mayor rendimiento de productos de desproporción en el diazeno cristalino, puede relacionarse con diferencias en las distancias y orientaciones de los radicales correspondientes. Podemos suponer, como primera aproximación, que las distancias en los precursores en el estado fundamental entre los C que serán centros radicalarios, obtenidas a partir del análisis por cristalografía de rayos X, proporcionan una idea cualitativa de los valores correspondientes al inicio de la trayectoria reactiva luego de la pérdida de N_2 o CO. Se encuentra así que las distancias iniciales en las trayectorias de combinación son *ca*. 1 Å más cortas para el par de radicales B-B en la cetona, comparado con el par de radicales A-B en el diazeno. Una distancia de 2,72 Å entre los dos carbonos cuaternarios en los sustituyentes BME en la cetona, aumenta a 3,68 Å entre los dos

carbonos cuaternarios de los sustituyentes BME y *t*-Bu en el diazeno (Figura 3.3.1). Al tener que alcanzar una distancia final C-C de *ca*. 1,54 Å en el producto final, especulamos con que las distancias iniciales en la cetona corresponden a la parte del descenso pronunciado de la superficie de energía potencial para la formación de enlace, mientras que en el diazeno se inicia en la porción más llana de una superficie de energía potencial similar (Figura 3.3.2).

Para un análisis similar para trayectorias de desproporción, se puede considerar la distancia entre los centros radicalarios incipientes (BME· para la cetona y *t*-Bu· para el diazeno) y el átomo de hidrógeno más cercano en un grupo metilo del fragmento radicalario complementario. Mientras del análisis cristalográfico se determinan valores de 2,89 y 3,94 Å para la cetona y el diazeno, respectivamente, hay que reconocer que la rehibridización del centro radicalario, de sp^3 a sp^2, y la posibilidad de rotar de los grupos metilos, hacen de estos valores una estimación grosera. Es interesante ver que las estructuras en el estado fundamental sugieren distancias iniciales C-H de 2,89 Å en el caso de la cetona, que es mucho menor que la suma de los radios de van der Waals de los átomos involucrados (3,7 Å). El hecho que la combinación se favorezca frente a la desproporción para la cetona puede indicar que el par de radicales está más avanzado hacia una reacción de formación de enlace. Los resultados para el diazeno sugieren que las trayectorias de desproporción comienzan a distancias mayores. Para el diazeno, la desproporción es dominante por estar entrópicamente favorecida sobre la combinación, superando por estos medios la barrera energética apenas mayor.

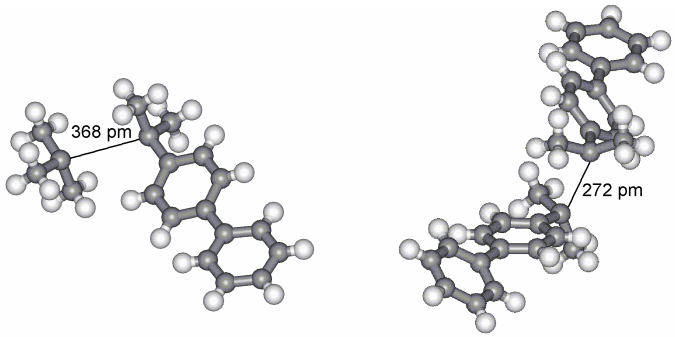


Figura 3.3.1: Distancia entre los átomos de C radicalarios en el diazeno sólido (izquierda), luego de la remoción de los átomos de N, y en la cetona sólida (derecha), luego de la remoción de CO, derivados de las estructuras de rayos X de cada cristal.

Los resultados que se presentaron muestran relaciones de desproporción a combinación en los mismos intervalos que se hallaron previamente para otros diazenos sólidos, pero la diferencia es que a bajas temperaturas la selectividad para la desproporción disminuye, justo lo opuesto a lo informado para AIBN por McBride [Jaffe, 1972 #1].

El estudio de este diazeno muestra que la formación del par *i*-PenB e *i*-Bu es más importante que la del otro par de productos de desproporción: *i*-PB e *i*-Buen. El primero representa casi el total de los productos de desproporción formados en el cristal (más del 95 %). Esta selectividad disminuye en solución, pero aun es de un factor de ~4.

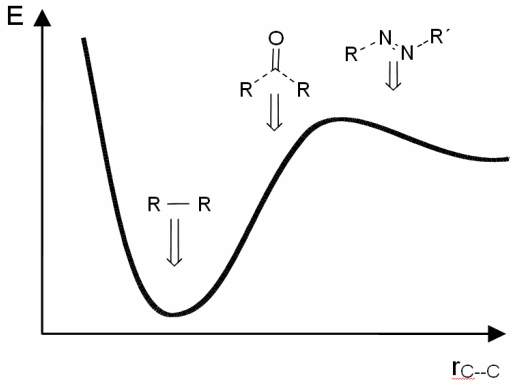


Figura 3.3.2: Superficie de energía potencial para la formación de enlace para pares de radicales formados en cristales a partir de la cetona y del diazeno. Las flechas indican la distancia desde la cual el par reactivo inicia la trayectoria, para cada precursor, y la distancia final del producto de combinación.

Basándose en cálculos computacionales (DFT), el par *i*-PenB e *i*-Bu es más estable que el otro par de productos de desproporción. Entonces, el par más estable (por 7,64 kJ mol^{-1}) es el que se forma. Si los factores entrópicos entre los dos pares de productos de las diferentes reacciones de desproporción se pueden despreciar, esta diferencia de energía predice para 300 K una relación de equilibrio con 20 veces mayor concentración del par *i*-PenB e *i*-Bu que del par *i*-PB e *i*-Buen, en buena concordancia con las observaciones en el estado sólido. Más aun, dado que el producto de combinación es más estable que el par de productos de desproporción más estable, sería esperable observar mayor proporción de reacción de combinación de los radicales, pero la formación de mayores cantidades de productos de desproporción revelan que existe un control cinético en la selectividad entre desproporción y combinación.

El diazeno asimétricamente sustituido fotolizado en este trabajo muestra datos de desproporción que representan más del 48 % del total de productos con una conversión de hasta el 80 %. El fenómeno de fusión no se observa para el sólido cristalino recristalizado de éter etílico, y la combinación disminuye con el aumento de la temperatura. Se pueden excluir reacciones fotoquímicas secundarias de los productos, ya que en la fotólisis del diazeno cristalino la longitud de onda (354 nm) fue elegida de forma que solamente el reactivo absorbe luz, y a su vez, ésta tiene mayor penetración en la muestra sólida.

El gráfico de Arrhenius muestra que el proceso de desproporción tiene una energía de activación 2,3 kJ mol^{-1} mayor que el proceso de combinación. Como la desproporción está representada solo por una de las dos posibles vías de reacción, la diferencia de energía de activación se aplica a las reacciones que conducen a la formación de TMPB y de *i*-PenB.

Ahora se puede comparar el destino de los radicales BME· en la fotólisis del diazeno y de la cetona. En el primer caso, se forma un par de radicales geminales singlete, mientras que la disociación de la cetona produce un par de radicales triplete. Adicionalmente, los

centros radicalarios se ubican inicialmente a una mayor distancia en la fotólisis del diazeno luego de la pérdida de N_2, que en la fotólisis de la cetona después de perder CO. Este sistema, libre del impedimento entrópico del cristal, reacciona para producir productos de combinación, más estables. La menor velocidad está dada por la naturaleza del diradical de ser un triplete. Por otro lado, las reacciones entre radicales singletes originados por el diazeno son más rápidas y la transferencia de átomos de H probablemente supera la barrera de la mayor distancia entre centros radicalarios por efecto túnel, tomando ventaja de la barrera entrópica que hace más lenta la combinación.

En conclusión, los pares de radicales singlete BME-*t*-Bu generados por excitación electrónica del diazeno en ciclohexano muestran un factor de caja igual a 44 %, un valor adecuado para ser una eficiente fuente de radicales y sonda de confinamiento. La combinación es la vía más reactiva en este par de radicales, mientras que la desproporción se da por abstracción de un átomo de hidrógeno del radical BME· por el radical *t*-Bu·. La medición de los rendimientos de los cuatro productos que contienen el grupo bifenilo permite calcular el factor de caja.

Capítulo 4: Fotólisis resuelta en el tiempo en fase líquida

2.1 Fotólisis en el nano y microsegundo

La Figura 4.1.1 muestra los espectros de diferencia de absorción de la fotólisis del diazeno con pulsos láser de 266 nm y 8 ns de duración inmediatamente después del pulso y 25 μs después de éste. Se distinguen dos bandas: una con máximo a 325 nm y que decae con una cinética de segundo orden en el intervalo de tiempo del microsegundo y la segunda con máximo a 370 nm y un decaimiento con una cinética de primer orden y una constante k = 2,2×10^5 s^{-1} (valores cinéticos que pueden obtenerse ajustando adecuadamente las curvas del gráfico inferior en la Figura 4.1.1). Asignamos la banda a 325 nm al radical BME· por sus similitudes espectroscópicas con los radicales de tipo bencilo y su cinética de segundo orden, muy similar en la fotólisis del diazeno y la cetona [Boate, 1989][Chatgilialoglu, 1983]. Dado que 25 μs después del pulso la banda a 370 nm desaparece, utilizamos este espectro como el del radical BME·. Restando este espectro, escalado a 325 nm, al primer espectro, nos queda el espectro de la segunda banda centrado a 370 nm, como se muestra en la descomposición en las bandas en el gráfico. La Figura 4.1.2 muestra la curva del ajuste del decaimiento para el radical BME· a 320 nm sobre la curva completa medida en la experiencia. Se ajustó el valor de ΔA_t al despejarlo de la ecuación de cinética de segundo orden que se ve en la Ecuación 4.1.1, donde las variables de ajuste son ΔA_∞, ΔA_0 y $k_{2comb}/(\varepsilon_{BME\cdot}.l)$.

$$\frac{1}{\Delta A_t - \Delta A_\infty} = \frac{1}{\Delta A_0 - \Delta A_\infty} + \frac{k_{2comb} \times t}{\varepsilon_{BME\cdot} \times l} \qquad \textbf{Ecuación 4.1.1}$$

La Figura 4.1.3 muestra el espectro diferencia de la fotólisis láser de la cetona disuelta en *n*-hexano, en las mismas condiciones que el diazeno, inmediatamente después del pulso de láser a 266 nm. En este caso se observan también las mismas dos bandas, centradas en longitudes de onda similares al caso del diazeno. Se superponen en el espectro de la cetona los espectros obtenidos de la descomposición espectral del diazeno. Además, el decaimiento de la banda centrada en 370 nm tiene también una cinética de primer orden y una constante cinética similar al caso del diazeno. Las semejanzas en las dos bandas en los aspectos espectroscópicos y cinéticos apuntan a dos intermediarios comunes en estos sistemas. Como se dijo anteriormente, la banda centrada a 330 nm es asignada a los radicales BME· y la banda centrada a 370 nm se asigna al triplete centrado en el bifenilo. Es evidente la mayor contribución de la absorción a 370 nm en la fotólisis de

la cetona. Ésta es la causa del corrimiento del máximo de la otra banda a 330 nm en este caso, comparado con la posición del máximo a 325 nm en el caso del diazeno.

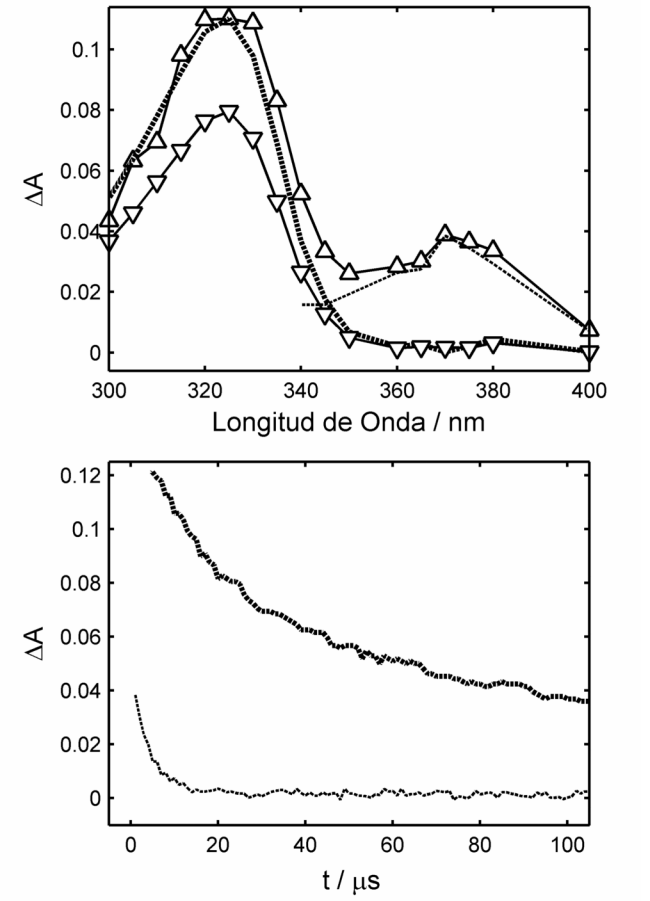


Figura 4.1.1: Arriba: espectros de diferencia de absorción luego de la fotólisis de una solución de diazeno 4×10^{-5} M en *n*-hexano (burbujeada con N_2) luego del pulso láser de 8 ns a 266 nm. Triángulo hacia arriba, 1 μs luego del pulso láser, y triángulo hacia abajo, 25 μs luego del pulso láser, respectivamente. La línea gruesa de trazos entre 300 y 350 nm es el espectro a 25 μs normalizado al valor máximo del espectro a 1 μs. La línea fina de trazos entre 340 y 400 nm es la diferencia entre el espectro a 1 μs y el espectro de la línea gruesa de trazos. Abajo: curvas cinéticas de decaimiento a 325 nm (línea gruesa de trazos) y a 370 nm (línea fina de trazos).

La pendiente de los gráficos de cinética de segundo orden de los decaimientos de la absorción diferencial (ΔA) dan la relación entre la constante de velocidad de segundo orden y el coeficiente de absorción molar del radical BME· (en el intervalo de 300-340 nm y las concentraciones de la experiencia, no hay absorción apreciable del estado fundamental). Entonces el valor de este coeficiente de absorción debe conocerse para poder obtener la constante de velocidad de segundo orden correspondiente. Los gráficos de segundo orden son muy sensibles a variaciones de la línea de base y pequeñas absorciones residuales hacia el final del decaimiento. Por esta razón en la Figura 4.1.3 (abajo) se grafica la relación entre la pendiente y la ordenada al origen de los ajustes de las cinéticas de segundo orden integradas, en función de la longitud de onda para las dos muestras. El valor del producto resultante - $\Delta A_0 \times k_{2comb}/(\varepsilon_{BME\cdot} \times l)$ - en un decaimiento de segundo orden puro es igual al producto de la constante de velocidad de segundo orden y la concentración inicial del intermediario, y debe entonces ser constante si no hay superposición de bandas y si la concentración inicial de los radicales que se combinan es igual en todos los experimentos. Suponemos que esto es verdad, dado que todas las curvas de cada longitud de onda fueron

medidas bajo idénticas condiciones experimentales y en forma secuencial en longitud de onda de análisis y también en forma aleatoria sin notar errores sistemáticos, lo que significa que no hay efectos de degradación de la muestra sobre las amplitudes por tratarse de experiencias a baja conversión.

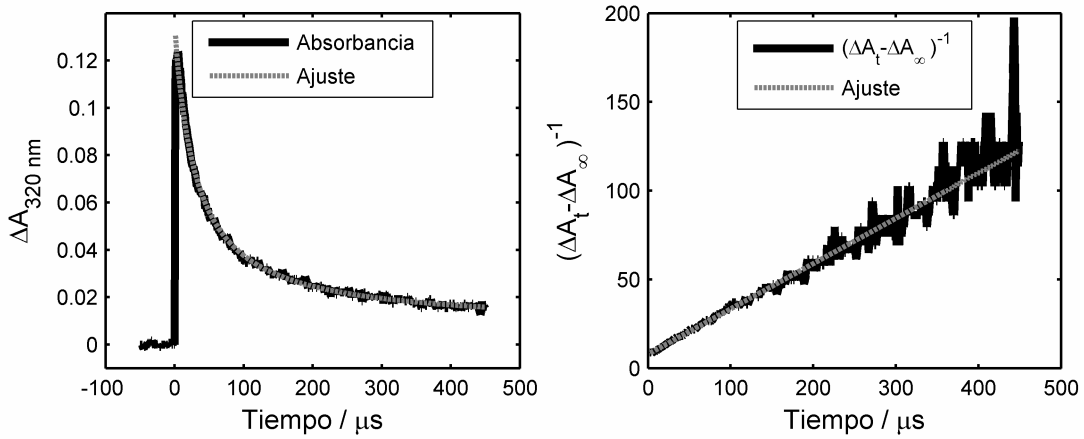


Figura 4.1.2: Izquierda: transiente de diferencia de absorbancia a 320 nm luego de la fotólisis de una solución de diazeno 4×10^{-5} M en *n*-hexano (burbujeada con N_2) luego del pulso láser de ns a 266 nm. La línea negra muestra los valores de ΔA medidos y la línea gris de trazos el ajuste de la misma suponiendo una cinética de segundo orden para el decaimiento de los radicales BME·. Valores de las variables ajustadas: $\Delta A_\infty = 0{,}0076$, $\Delta A_0 = 0{,}1346$, y $k_{2comb}/(\varepsilon_{BME\cdot}\times l) = 2{,}55\times10^5\ s^{-1}$. Derecha: la línea negra muestra los valores de ΔA transformados y la línea gris de trazos el ajuste de la misma, según la Ecuación 4.1.1.

El gráfico de la Figura 4.1.3 (abajo) para la cetona se desvía a valores mayores cuando la longitud de onda crece, a causa de la superposición con la absorción del triplete. Para este compuesto, la banda del triplete es más importante que para el diazeno. Este útimo compuesto muestra prácticamente un valor constante de $k_{2comb}\times[BME\cdot]_0$ en el gráfico de la Figura 4.1.3 (abajo) en el intervalo entre 300 y 340 nm.

Los valores crudos de las pendientes de los gráficos de segundo orden linealizados a 325 nm son $2{,}55\times10^5\ s^{-1}$ para el sistema del diazeno, y $5{,}5\times10^5\ s^{-1}$ para la cetona. Estos datos tienen una diferente interpretación en términos de las constantes elementales de velocidad para la combinación de los radicales en los dos sistemas. En el diazeno, la cinética en el intervalo de tiempo del microsegundo se puede resumir según el Esquema 3.2.3.1.

Para este esquema cinético la velocidad de consumo de los radicales BME· se describe en la Ecuación 4.1.2. Si suponemos que todas las constantes de velocidad para estas reacciones entre los radicales: k_{AA}, k_{AB}, y k_{BB} son similares, entonces la pendiente del gráfico de segundo orden se puede describir como proporcional a $3k_{BB}$ (Ecuación 4.1.3).

$$-\frac{d[BME\cdot]}{dt} = \left(2k_{BB}[BME\cdot]^2 + k_{AB}[BME\cdot][t-Bu\cdot]\right)\times f_{caja} \qquad \textbf{Ecuación 4.1.2}$$

$$-\frac{1}{[\mathrm{BME}\cdot]^2}\frac{d[\mathrm{BME}\cdot]}{dt}\Big)_{\mathrm{diazeno}} = \left(2k_{\mathrm{BB}} + k_{\mathrm{AB}}\frac{[t-\mathrm{Bu}\cdot]}{[\mathrm{BME}\cdot]}\right)\times f_{caja} \cong 3k_{BB}\times f_{caja}$$

Ecuación 4.1.3

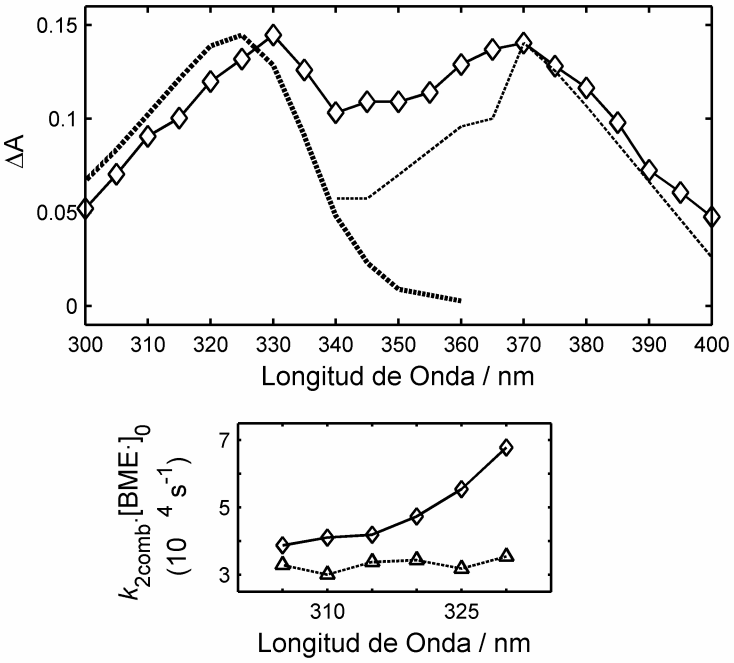


Figura 4.1.3: Arriba: espectro de diferencia de absorción de una solución de cetona 4×10^{-5} M en *n*-hexano (burbujeada con N_2) inmediatamente luego del pulso láser de ns a 266 nm (rombos). Las líneas gruesa y fina de trazos son los espectros de diferencia de la Figura 4.1.1 normalizados al valor máximo de cada banda. Abajo: gráfico del producto $k_{2comb}\times[BME\cdot]_0$, de los gráficos cinéticos de segundo orden para el diazeno (curva inferior, triángulos hacia arriba) y la cetona (curva superior, rombos) en función de la longitud de onda de análisis.

En el sistema de la cetona, hay pérdida de CO del radical acilo (BME-CO·) y formación de dos radicales BME· que pueden reaccionar. En este caso, la pendiente de los gráficos de segundo orden es $2k_{\mathrm{BB}}$ (Ecuación 4.1.4).

$$-\frac{1}{[\mathrm{BME}\cdot]^2}\frac{d[\mathrm{BME}\cdot]}{dt}\Big)_{\mathrm{cetona}} = 2k_{\mathrm{BB}}\times f_{caja}$$

Ecuación 4.1.4

La diferencia con el sistema del diazeno surge porque el radical BME· desaparece mediante otros procesos además de la reacción consigo mismo, o visto desde otra perspectiva, la concentración de radicales BME· usada para obtener la pendiente de segundo orden no representa toda la concentración activa de radicales para lograr la desaparición de los mismos. Los radicales *t*-Bu· no son observados espectroscópicamente en los experimentos cinéticos. La discusión previa tiene como consecuencia que las pendientes en el caso del diazeno den un valor de $k_{\mathrm{BB}} / \varepsilon_{325\ \mathrm{nm}} = 1{,}93\times10^5$ cm s^{-1} y un valor de $2{,}7\times10^5$ cm s^{-1} para la cetona. Este mayor valor para la cetona puede deberse a la superposición con la banda de absorción del triplete como fue mencionado previamente.

La banda a 370 nm es asignada al $^3\pi,\pi^*$ centrado en la funcionalidad bifenilo por sus semejanzas cinéticas y espectroscópicas con el estado excitado puro del triplete del bifenilo. El rendimiento cuántico para la producción de este estado, así como para los radicales

BME· libres para el diazeno y la cetona, se midieron por el método comparativo usando el triplete del naftaleno como actinómetro por excitación a 266 nm de soluciones en *n*-hexano burbujeadas con Ar con absorbancias equiparadas de 0,20 [Carmichael, 1986]. Los resultados son graficados en la Figura 4.1.4.

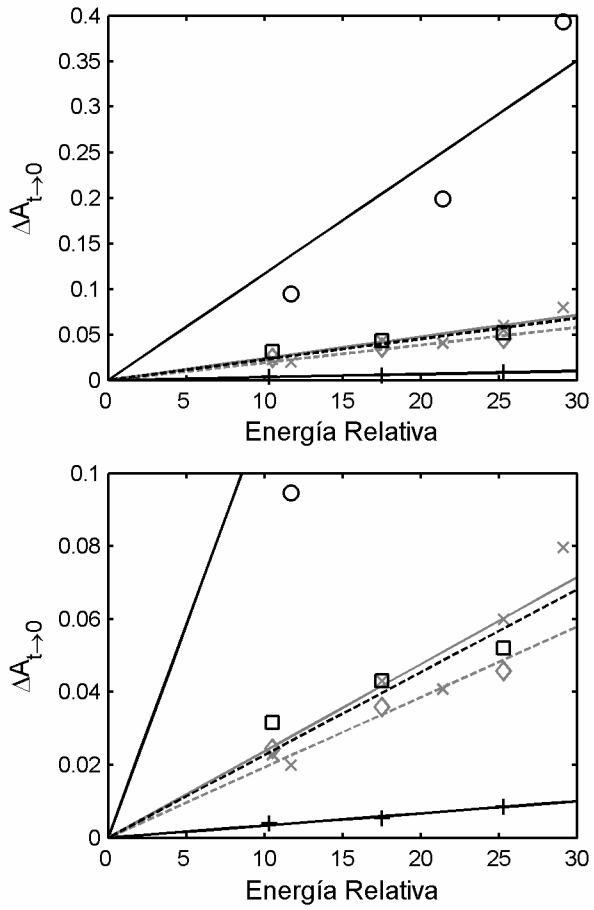


Figura 4.1.4: Arriba: absorbancia diferencial extrapolada inmediatamente luego del pulso de láser de ns de 266 nm en función de la energía del pulso. Soluciones en *n*-hexano burbujeadas con N_2 con absorbancias equiparadas de 0,200 a la longitud de onda de excitación. Los símbolos y regresiones lineales corresponden a: triplete del naftaleno monitoreado a 422 nm (círculos, línea sólida negra); diazeno monitoreado a 320 nm (cruces, línea sólida gris); diazeno monitoreado a 370 nm (signo de adición, línea negra sólida); cetona monitoreada a 320 nm (rombos, línea de trazos gris); cetona monitoreada a 370 nm (cuadrados, línea de trazos negra). Abajo: magnificación en el eje de las ordenandas para poder apreciar el detalle de los datos del diazeno y la cetona. Los otros puntos experimentales para el triplete del naftaleno están fuera de escala.

Aumentando la energía del pulso de excitación se consigue un aumento de la señal de respuesta en forma lineal a energías bajas, llegándose luego a una saturación cuando se aumenta la energía del láser. Es por ello que atenuando la energía del láser con soluciones de K_2CrO_4, de varias concentraciones, como filtro se pueden obtener los decaimientos a diferentes energías relativas y trabajar con aquellos que se encuentran en la región lineal de la curva de conversión. El valor de interés es la absorbancia instantánea, luego del pulso láser ($\Delta A_{t\to 0}$). Graficando estos valores en función de la energía relativa del láser se obtienen entonces rectas para la respuesta del triplete de naftaleno y los rendimientos cuánticos a determinar.

La relación entre las pendientes de dos dados intermediarios está dada por la Ecuación 4.1.5, donde el subíndice “ref” indica el triplete del naftaleno y “X” es cualquiera de las otras incógnitas.

$$\frac{(\text{pendiente})_X}{(\text{pendiente})_{ref}} = \frac{\varepsilon_X \times \phi_X}{\varepsilon_{ref} \times \phi_{ref}}$$ **Ecuación 4.1.5**

La Ecuación 4.1.5 da el producto $\varepsilon_X \times \phi_X$, por lo que es necesario conocer uno de ellos para obtener el otro. En el caso de $^3\pi,\pi^*$, se supuso que para este transiente el coeficiente de absorción a 370 nm es igual al del triplete del bifenilo $\varepsilon = 4{,}3\times10^4$ M^{-1} cm^{-1} [Bensasson, 1971]. En el caso del radical BME·, se calculó antes $\phi_{BME\cdot,libre}$ para el diazeno y con este valor se obtuvo $\varepsilon_{BME\cdot}$. A partir del mismo, se calculó el valor de $\phi_{BME\cdot,libre}$ para la cetona. Tomando para el triplete del naftaleno $\varepsilon = 2{,}45\times10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$ [Bensasson, 1971] y $\phi_T = 0{,}75$ [Amand, 1975], los rendimientos cuánticos de formación de triplete calculados son de 0,016 y 0,11 para el diazeno y la cetona respectivamente. Más adelante en la discusión de los resultados de este capítulo (sección 4.3) se usará el valor de $\varepsilon_{BME\cdot}$ y los obtenidos en las experiencias de decaimiento de dicho radical en el régimen del microsegundo para calcular k_{2comb} y las constantes cinéticas del Esquema 3.2.3.1. En la Tabla 4.1.1 pueden verse los valores conocidos y los calculados (en negrita) por medio de la Ecuación 4.1.5.

Tabla 4.1.1: Cálculo del coeficiente de absorción molar del radical BME· y cálculos de los rendimientos cuánticos de formación de radical BME· libre para la cetona y de formación de triplete para el diazeno y la cetona.

	^{3}Naftaleno	*Diazeno BME· libre (320 nm)*	*Cetona BME· libre (320 nm)*	*Diazeno $^3\pi,\pi^*$ (370 nm)*	*Cetona $^3\pi,\pi^*$ (370 nm)*
Pendiente×10^3	9,027	2,4	1,9	0,33	2,3
ε / 10^4 $M^{-1}cm^{-1}$	2,45	**2,27**	**2,27**	4,3	4,3
ϕ	0,75	0,213	**0,173**	**0,016**	**0,11**

2.2 Fotólisis en el subpicosegundo

La Figura 4.2.1 muestra el espectro de diferencia de absorción luego de 200 fs del pulso de fotólisis (a 275 nm y a 387 nm) para una solución de diazeno en ciclohexano previamente burbujeada con N_2. El espectro diferencial es distinto si la excitación se realiza en la banda π,π^* (estado excitado centrado en el bifenilo, 275 nm) que si se realiza excitando al diazeno en la banda n,π^* centrada en el grupo diazo (387 nm). Después de *ca*. 45 ps ambos espectros diferenciales se parecen entre sí, y son además similares al obtenido inmediatamente luego de la fotólisis del diazeno por excitación con pulso de ns, según se ve en el gráfico inferior de la Figura 4.2.1.

El espectro superior (triángulos hacia la izquierda) de la Figura 4.2.1 muestra las bandas típicas del estado excitado singlete del bifenilo a 410 y 670 nm [Kato, 1985], mientras que el espectro correspondiente al último tiempo luego de la fotólisis en la Figura 4.2.1 es similar al obtenido luego de la excitación de ns para azocumeno [Boate, 1989].

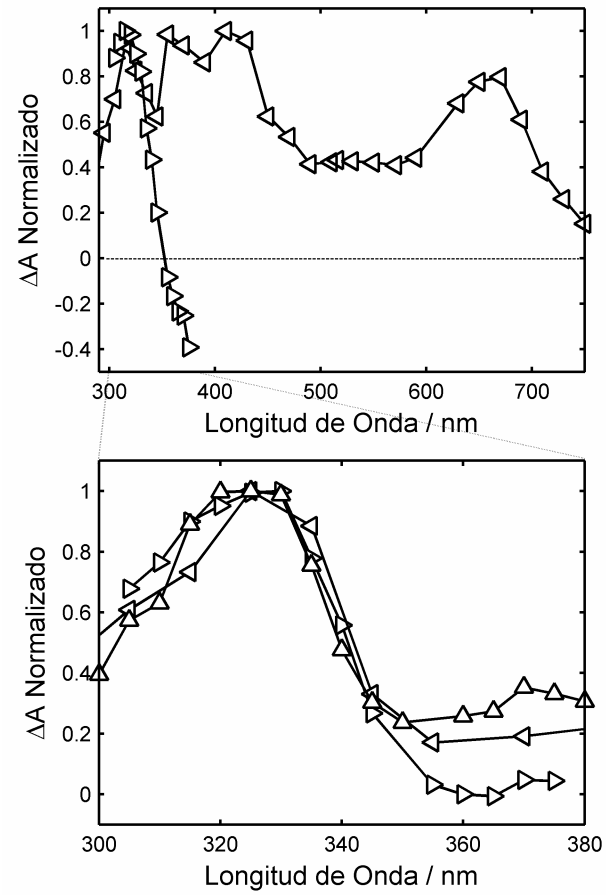


Figura 4.2.1: Arriba: espectros de diferencia de absorción de una solución de diazeno en ciclohexano burbujeada con N_2 0,75 ps después del pulso de láser de 200 fs a 275 nm (triángulo hacia la izquierda) y a 387 nm (triángulo hacia la derecha). Abajo: espectros de diferencia de absorción luego de la fotólisis de una solución de diazeno en ciclohexano burbujeada con N_2. Triángulos hacia la izquierda, 45 ps luego de la excitación con pulso de 200 fs de 275 nm; triángulos hacia la derecha, 45 ps luego de la excitación con pulso de 200 fs de 387 nm; y triángulos hacia arriba, inmediatamente después de la excitación a 266 nm con pulso láser de ns. Los tres espectros se normalizaron a su señal a 325 nm.

La Figura 4.2.2 muestra los decaimientos de absorción diferencial a diferentes longitudes de onda de excitación y análisis. La característica más prominente es que luego de la excitación a 387 nm, se observa una señal que crece a 330 nm con un tiempo de vida de 0,7 ps, correspondiente a la formación del radical BME·. La formación de este radical es responsable de la banda de absorción remanente luego de 45 ps en las muestras excitadas a 275 nm y por el desplazamiento en el máximo de absorción observado en esa región en estas últimas condiciones. El decaimiento de primer orden con un tiempo característico de *ca*. 3,5 ps observado a 450 y 670 nm luego de las excitaciones a ambas longitudes de onda (275 y 387 nm) corresponde al decaimiento del estado excitado $^1\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo. Incluso a 387 nm parece haber una excitación residual de la absorción centrada en el bifenilo, como se ve reflejada en las pequeñas señales en la fila inferior de la Figura 4.2.2, en las trazas analizadas a 450 y 670 nm (centro y la derecha).

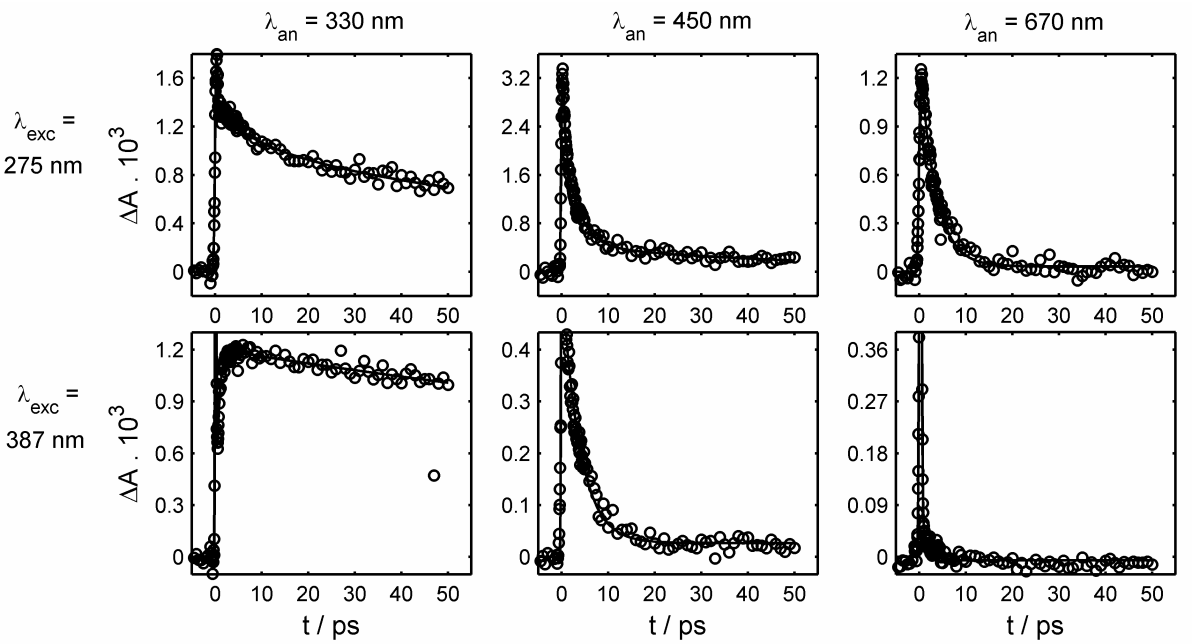


Figura 4.2.2: Transientes de diferencia de absorción luego de la fotólisis de fs de una solución de diazeno en ciclohexano burbujeada con N_2. Las tres curvas superiores con longitud de onda de excitación de 275 nm. Las tres inferiores, excitación a 387 nm. Las dos curvas de la izquierda con análisis a 330 nm; las dos del medio, a 450 nm; y las dos de la derecha, a 670 nm.

El decaimiento más lento observado en esta ventana de tiempo, con un tiempo de vida de 20 ps y evidenciada en las curvas monitoreadas a 330 nm, es asignado a la reacción dentro y fuera de caja de los radicales BME·. El Esquema 4.3.1 resume el esquema de reacción para el diazeno. El $^3\pi,\pi^*$ se comprueba que proviene del $^1\pi,\pi^*$ (notar la ausencia de la banda a 370 nm en el espectro de la Figura 4.2.1 cuando se excita la muestra a 387 nm).

Nuestros resultados sugieren que la disociación proviene desde el estado $^1n,\pi^*$. No tenemos evidencias de la existencia del fotoisómero *cis* como intermediario en la disociación ni de la existencia de algún estado triplete de vida muy corta. La discusión anterior también implica que el bajo rendimiento cuántico de triplete del diazeno se debe enteramente a la transferencia de energía desde el estado excitado $^1\pi,\pi^*$ al $^1n,\pi^*$.

La Figura 4.2.3 muestra los espectros para el diazeno irradiado con pulso láser de 200 fs con longitud de onda de excitación a 387 nm (irradiación en la banda n,π^*), y a 275 nm (irradiación en la banda π,π^*), a diferentes tiempos después del pulso en experiencias de 50 ps de tiempo final.

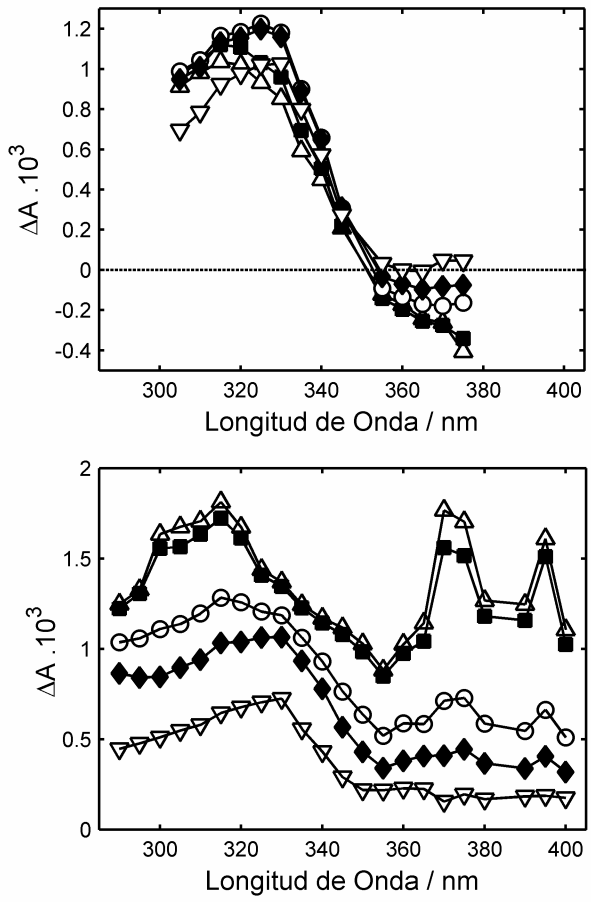


Figura 4.2.3: Espectros de diferencia de absorción a diferentes tiempos luego de la fotólisis con pulso láser de 200 fs de una solución de diazeno en ciclohexano burbujeado con N_2 a 387 nm (arriba) y 275 nm (abajo). Las curvas corresponden a tiempos de 0,75, 1, 5, 10 y 45 ps para triángulo hacia arriba, cuadrado negro, círculo, rombo negro y triángulo hacia abajo, respectivamente.

La disociación de la cetona es más lenta. No se pudo irradiar dicho compuesto en la banda n,π^* por cuestiones de solubilidad. La Figura 4.2.4 muestra el espectro de diferencia de absorción luego de la fotólisis de la cetona con pulso láser de fs excitando a 275 nm. El espectro muestra dos bandas que aparecen en forma instantánea en este intervalo de tiempos y tienen muy poca variación hasta los 45 ps luego del pulso. No hay evidencia de absorción debido al estado $^1\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo, implicando que este estado muy rápidamente (< 0,5 ps) decae al estado ^{1}n,π^* centrado en la cetona y al estado $^3\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo. El primero es responsable de la absorción entre 290 y 350 nm, que se asemeja fuertemente al espectro del diazeno luego de la excitación a 387 nm. El estado $^3\pi,\pi^*$ se corresponde con la banda centrada alrededor de 370 nm. Pequeñas variaciones en la absorción, que tienen lugar en el intervalo de tiempos mencionada, se deben a relajación vibracional.

La disociación desde el estado ^{1}n,π^* de la cetona para dar los radicales BME· y BME-CO· (acilo) ocurre con aproximadamente 1 ns de tiempo de vida (recordar que el tiempo de vida para la emisión de fluorescencia medido fue de 1,1 ns), más alla del tiempo máximo de observación del presente experimento y muy rápido para ser observado en los experimentos cuyo intervalo de tiempos está en los microsegundos.

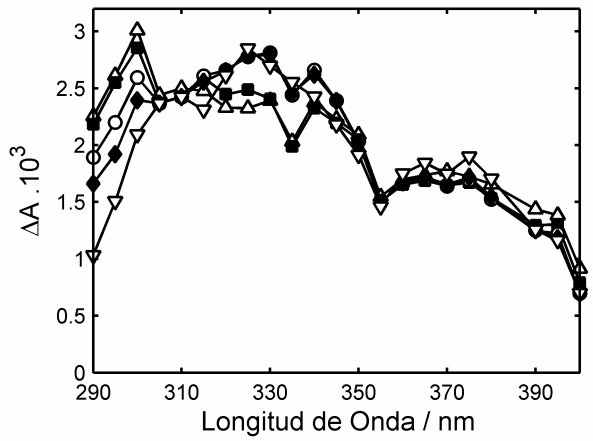
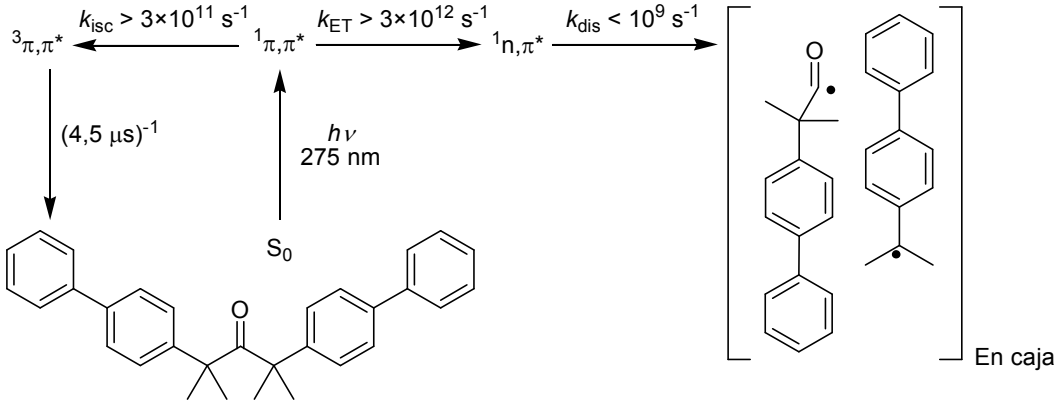


Figura 4.2.4: Espectro de diferencia de absorción a diferentes tiempos de retardo luego de la fotólisis pulsada de la cetona a 275 nm en una solución de ciclohexano burbujeada con gas N_2. Las curvas corresponden a tiempos de 0,75, 1, 5, 10 y 45 ps para triángulos hacia arriba, cuadrado, círculo, rombo y triángulo hacia abajo, respectivamente.

En la Figura VII.1 (Apéndice, sección VII) se puede ver el espectro infrarrojo estacionario medido y calculado para la cetona en la región de la huella digital junto con el espectro transiente de diferencia de absorbancia obtenido en *n*-heptano con un tiempo de retardo de 1,3 ns luego de la excitación a 267 nm. Las características que más sobresalen son el blanqueo de la intensa banda de la cetona a 1685 cm^{-1} y la aparición de dos nuevas bandas intensas a 1570 y 1295 cm^{-1}. El blanqueo visible a 1600 cm^{-1} corresponde a una impureza aun no identificada. La intensa banda principal a 1685 cm^{-1} corresponde principalmente al estiramiento del enlace CO. Concordantemente, la alta intensidad de las dos bandas con desplazamiento batocrómico a 1570 y 1295 cm^{-1} sugieren contribuciones dominantes también del estiramiento del enlace CO. Ninguna de las dos bandas puede ser asignada al radical BME-CO·, ya que se espera que la correspondiente banda en el IR posea un corrimiento hipsocrómico con respecto a la del compuesto original, una expectativa también creada por el espectro calculado para BME-CO·. El hecho que el radical BME· aparentemente no posee bandas de absorción de intensidad comparable, nos lleva a concluir que las bandas a 1570 y 1295 cm^{-1} tienen que ser asignadas a modos de estiramiento del enlace CO en estados electrónicos excitados de la cetona. Más aun, no hay absorción detectada para la molécula de CO en sí misma. En vista de esta evidencia asignamos las bandas a 1570 y 1295 cm^{-1} al estiramiento del enlace CO en los estados $^1n,\pi^*$ y $^3\pi,\pi^*$. Al haberse visto desplazamientos batocrómicos más grandes entre estados S_0 y $^1n,\pi^*$ que entre estados S_0 y $^3\pi,\pi^*$ [Langkilde, 1992][Silva, 1996][Srivastava, 1998][Tahara, 1987] asignamos la banda a 1295 cm^{-1} al estiramiento de CO en el estado $^1n,\pi^*$ y la de 1570 cm^{-1} al estiramiento en el estado $^3\pi,\pi^*$. La Figura VII.2 (Apéndice, sección VII) muestra la evolución temporal de estas dos bandas y del blanqueo a 1685 cm^{-1} en el dominio temporal del picosegundo. En los tres casos, la banda aparece dentro de la resolución temporal del experimento de ~0,5 ps y dentro de los límites de error experimentales permanece constante luego. La única evolución que se observa en la escala de tiempo del ps es el angostamiento de la banda y un leve desplazamiento hipsocrómico, la impronta

típica del enfriamiento vibracional. En conclusión, las mediciones de transientes de absorción en el IR confirman que la excitación de la transición $^1\pi,\pi^*$ de la cetona es seguida de una población ultrarrápida de los estados $^1n,\pi^*$ y $^3\pi,\pi^*$, que luego no decaen al menos dentro del lapso accesible en esta clase de experimentos. Estas conclusiones son compatibles con el tiempo de vida de fluorescencia de 1,1 ns y con la espectroscopía de emisión con máximo a 380 nm y muy baja eficiencia cuántica, características de estados $^1n,\pi^*$. Toda la información expuesta más arriba sobre la cetona nos conduce al esquema de reacción (Esquema 4.2.1) donde se pueden apreciar los eventos desde los distintos estados excitados.



Esquema 4.2.1: Esquema de reacción para la cetona mostrando los eventos desde los diferentes estados excitados.

Si consideramos el valor de $\phi_{BME\cdot,libre}$ = 0,21(3) ± 0,05 para el diazeno (obtenido previamente mediante la Ecuación 3.2.3.2), se calcula a partir de las actinometrías de la Figura 4.1.4 y la Ecuación 4.1.5 el valor $\varepsilon_{BME\cdot}$ = (2,3 ± 0,2)×10^4 M^{-1}cm^{-1} a 325 nm,. Este valor es coherente teniendo en cuenta el $\varepsilon_{máx}$ para el radical bencilo, (8,8 ± 0,6)×10^3 M^{-1}cm^{-1} [Shida, 1988]. Más aun, este valor proporciona k_{2comb} = 5,8×10^9 M^{-1}s^{-1} y k_{BB} = 4,4×10^9 M^{-1}s^{-1} para los radicales BME·, un valor menor, aunque cercano, a ¼ de la constante de velocidad limitada por difusión en *n*-hexano 2×10^{10} M^{-1}s^{-1} [#1 Turro]. También de las experiencias de la Figura 4.1.4 se obtiene para la cetona, $\phi_{BME\cdot,libre}$ = 0,17 ± 0,05. Teniendo en cuenta que la disociación de la cetona da dos radicales BME·, el rendimiento cuántico para la disociación primaria tiene un límite inferior de 0,09 para este compuesto.

Las consideraciones expuestas demuestran que mientras la cetona y el diazeno poseen cantidades muy similares de radicales BME· libres en solución, esto es resultado de una compensación entre factores estequiométricos favorables para la cetona y un rendimiento primario de disociación mayor para el diazeno.

2.3 Discusión

El evento fotoquímico principal es la ruptura de un enlace C-N en el diazeno. Hay dos opciones para esta ruptura de enlace. Si suponemos que la pérdida de nitrógeno es rápida comparada con cualquier reacción posible de los radicales primarios formados [Adam, 2003][Diau, 2003], entonces cualquiera de las dos rupturas van a conducir al mismo par de radicales y a nitrógeno en la caja de reacción. Bajo esta suposición, $\phi_{\text{-diazeno}}$ es igual al rendimiento cuántico de la ruptura de enlace primaria. Para este diazeno este proceso es muy eficiente, compitiendo favorablemente con 1% de rendimiento para la formación del triplete. Al no haber evidencia de fotoisomerización, podemos suponer que la conversión interna es la única vía de desactivación restante. La fotoisomerización se ve impedida por la presencia de dos sustituyentes metilos en cada átomo de C unido a los átomos de N.

No podemos discernir si la disociación completa del diazeno es un proceso secuencial o concertado. Solamente podemos apreciar un tiempo de vida para la formación del radical BME· pero esto puede ser el resultado de un proceso secuencial con un tiempo de vida cayendo por debajo de la resolución temporal de nuestros experimentos (70 fs para diazometano [Diau, 1998]) o consecuencia de que la disociación primaria del diazeno produce exclusivamente radical BME· y radical *tert*-butilazenilo, que no podemos visualizar.

El estado $^3\pi,\pi^*$ se origina desde el $^1\pi,\pi^*$, ambos centrados en el grupo bifenilo. Nuestros resultados muestran que la disociación del diazeno se origina desde el estado $^1n,\pi^*$. El $\phi_{\text{-diaz}}$ a 254 nm es 0,38 y a 365 nm es 0,50. Esto implica que la eficiencia de transferencia de energía entre $^1\pi,\pi^*$ y $^1n,\pi^*$ es ϕ_{ET} = 0,77. Una formación de un 1,6 % de triplete es muy difícil de apreciar con las incertezas experimentales de las medidas del rendimiento cuántico de consumo del diazeno.

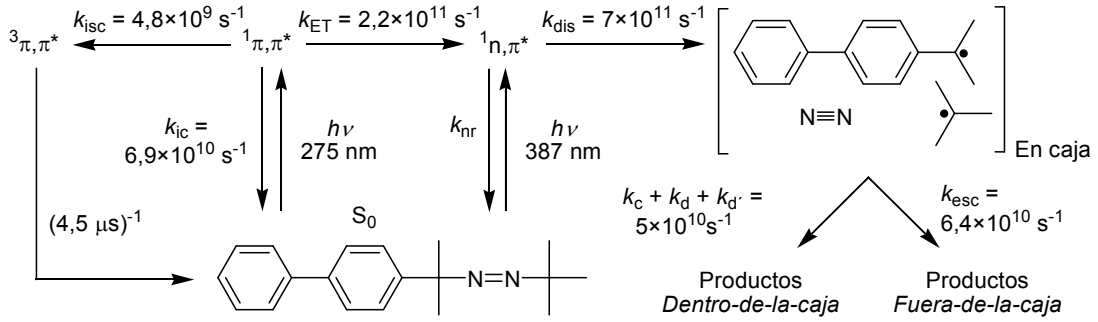
El espectro en la Figura 4.2.3 (excitación a 387 nm) muestra un desplazamiento batocrómico inicial en el espectro transiente en los primeros 3 ps desde 315 nm a 325 nm. Con la excitación a 275 nm se observa un desplazamiento muy similar, que respalda el hecho de que la vía de reacción para formar el radical BME· es similar en las dos condiciones de irradiación. Este desplazamiento no puede ser el resultado de un blanqueo (bleaching) del estado fundamental del diazeno, ya que su coeficiente de absorción molar es muy pequeño en este intervalo de longitudes de onda comparado con el que corresponde a la especie absorbente. Suponemos que es un indicativo de la existencia de una especie precursora: el estado excitado singlete Franck-Condon del diazeno, $^1\pi,\pi^*$. Eso implicaría que aun existe absorción residual para la excitación π,π^* a 387 nm (como se sugería más arriba en base a la Figura 4.2.2), y que lo que se observa con un tiempo de vida de 3,5 ps es la transferencia de energía electrónica para formar el estado $^1n,\pi^*$.

En la discusión previa y en los resultados de este capítulo se habla de transferencia de energía entre los estados $^1\pi,\pi^*$ y $^1n,\pi^*$. Si bien la misma podría también considerarse una conversión interna entre ambos estados, hay motivos para no llamarla así. Por conversión interna (y su constante k_{ic}) nos referiremos a la desactivación no emisiva del estado $^1\pi,\pi^*$ para regenerar el estado fundamental, esencialmente relajación vibracional. El paso al estado $^1n,\pi^*$ involucra transferencia de energía entre dos grupos cromóforos distintos (el bifenilo, grupo antena, y el diazo, grupo disociativo y precursor de los radicales). La eficiencia de la transferencia de energía depende de las orientaciones relativas de los momentos dipolares asociados. Esta orientación relativa puede modificarse con la rotación de los enlaces σ del carbono α al N, que forma con el N mismo y/o con el C del bifenilo. Esto hace además que dado que esta rotación presenta cierta energía de activación, la transferencia se facilite a mayores temperaturas. Como se verá más adelante, éste es un argumento esencial para el análisis de las experiencias en fluidos supercríticos cuyos resultados se muestran y discuten en el Capítulo 5.

El tiempo de vida de 3,5 ps observado para el $^1\pi,\pi^*$ del diazeno es consistente con la ausencia de emisión desde el grupo bifenilo excitado, como se había discutido en la sección 2.3 al tomar como modelo para la emisión del diazeno al *i*-PB, donde se acotó el tiempo de vida de dicho estado a un valor máximo de 5 ps. Por lo tanto, la presencia del grupo diazo en el diazeno, con su estado disociativo $^1n,\pi^*$ actuando como un embudo de energía electrónica, es responsable del corto tiempo de vida del estado $^1\pi,\pi^*$ del diazeno centrado en el bifenilo, comparado con el estado excitado $^1\pi,\pi^*$ del *i*-PB. Por otra parte, la ruptura del enlace C-N es responsable del extremadamente corto tiempo de vida del estado excitado $^1n,\pi^*$ del diazeno. Considerando el tiempo de vida del $^1\pi,\pi^*$ y el 1,6 % de rendimiento para el cruce entre sistemas, se puede calcular una constante de velocidad de $k_{isc} = 4{,}8\times10^9$ s^{-1} para dicho proceso.

Considerando que el estado $^1n,\pi^*$ posee un tiempo de vida de 0,7 ps y que se disocia con un rendimiento cuántico de 0,5, podemos calcular una constante de $k_{dis} = 7\times10^{11}$ s^{-1} para la disociación completa para dar los dos posibles pares de radicales acenilo y radicales centrados en el carbono. Más aun, considerando la constante de velocidad de reacción dentro de la caja de 5×10^{10} s^{-1} para los radicales BME· geminales (derivada del tiempo de vida de 20 ps - $\tau_{BME\cdot,gem}$ - observado en las trazas temporales de la Figura 4.2.2) y su eficiencia de escape de 56 %, se puede calcular para k_{esc} un valor de $6{,}4\times10^{10}$ s^{-1}. Este valor es comparable con los 13 ps medidos por Scott para el escape de radicales cumilo geminales en hexano [Scott, 1991].

Las constantes de velocidad para las reacciones de adición y desproporción de radicales dentro de la caja y en el seno de la solución se pueden calcular directamente teniendo en cuenta la velocidad total de consumo de los radicales BME· dentro de la caja y la distribución de productos apropiada de la Tabla 3.2.3.1. Todas las constantes de velocidad, y las ecuaciones con que fueron calculadas, se resumen en la la Tabla 4.3.1. Los valores de las constantes para la cetona en el Esquema 4.2.1 fueron acotadas de forma similar.



Esquema 4.3.1: Esquema de reacción para el diazeno mostrando los eventos desde los diferentes estados excitados y la transferencia de energía electrónica intramolecular.

Tabla 4.3.1: Constantes de velocidad de reacción calculadas para las reacciones de los Esquemas 3.2.3.1 y 4.3.1. * Suponiendo l = 10 mm.

	Diazeno	***Ecuaciones***	
$\tau(^1\pi,\pi^*)$	3,5 ps		
k_{ET}	2,2×10^{11} s^{-1}	$\phi_{ET} / \tau(^1\pi,\pi^*)$	**4.3.1**
k_{ic}	6,9×10^{10} s^{-1}	$\phi_{ic} / \tau(^1\pi,\pi^*)$	**4.3.2**
k_{isc}	4,8×10^9 s^{-1}	$\phi_{isc} / \tau(^1\pi,\pi^*)$	**4.3.3**
$1/\tau(^3\pi,\pi^*)$	2,2×10^5 s^{-1}		
k_{dis}	7×10^{11} s^{-1}	$\phi_{\text{-diaz(365 nm)}} / \tau(^1\text{n},\pi^*)$	**4.3.4**
$\tau_{BME\cdot,gem}$	20 ps		
k_{ABc}	3,0×10^{10} s^{-1}	$\alpha_{ABc}/(\tau_{BME\cdot,gem} \times f_{caja})$	**4.3.5**
k_{ABd}	1,6×10^{10} s^{-1}	$\alpha_{ABd}/(\tau_{BME\cdot,gem} \times f_{caja})$	**4.3.6**
$k_{ABd'}$	4×10^9 s^{-1}	$\alpha_{ABd'}/(\tau_{BME\cdot,gem} \times f_{caja})$	**4.3.7**
k_{esc}	6,4×10^{10} s^{-1}	$\{(1-f_{caja}) / f_{caja}\}/\tau_{BME\cdot,gem}$	**4.3.8**
k_{2comb} (ver texto)	5,8×10^9 M^{-1}s^{-1}	$(k_{2comb} / \varepsilon_{BME\cdot})\times\varepsilon_{BME\cdot}$ *	**4.3.9**

En conclusión, hemos demostrado que el diazeno tiene características muy favorables como fotoiniciador radicalario. Este absorbe luz a 365 y 254 nm, con un coeficiente de absorción en esta última banda de $2{,}05\times10^{4}$ $M^{-1}cm^{-1}$ que permite utilizarlo en concentraciones del orden de micromolar. A causa de su eficiente transferencia de energía intramolecular desde el estado absorbente al estado disociativo y su fotoisomerización dificultada por la apropiada sustitución de los carbonos α al grupo diazo, se consigue un alto rendimiento cuántico de disociación (ϕ_{diazeno} = 0,38 - 0,50 dependiendo de la longitud de onda de irradiación). Finalmente, el diazeno posee un comportamiento cinético favorable para ser una buena sonda para estudiar el efecto caja y de *clustering* en fluidos supercríticos, que fue uno de los principales objetivos al momento de sintetizar este compuesto.

Capítulo 5: Fotólisis resuelta en el tiempo en fluidos supercríticos

5.1 Resultados

Para estudiar el progreso de la reacción hemos llevado a cabo varias mediciones resueltas en el tiempo. De esta forma podemos obtener información sobre la reacción a medida que ésta progresa. El estudio de la fotólisis de este diazeno disuelto en líquidos comunes, como ciclohexano y *n*-hexano, mostró que la irradiación en la banda n,π^* provoca un aumento de la absorción de radicales de tipo bencilo alrededor de 320 nm con un tiempo característico de 0,7 ps. La Figura 5.1.1 representa la evolución temporal unos picosegundos posteriores a la fotólisis del diazeno disuelto en ciclohexano (arriba) y en CO_2 supercrítico a 308 K y 155 bar (abajo). Luego de la ruptura de los dos enlaces C-N, se observa el crecimiento correspondiente a la formación de radical BME· (también en CO_2 supercrítico con un tiempo característico de 0,7 ps). Luego de alcanzar un máximo, la cantidad de radicales decrece gradualmente, a medida que la reacción entre radicales geminales va ocurriendo dentro de la caja.

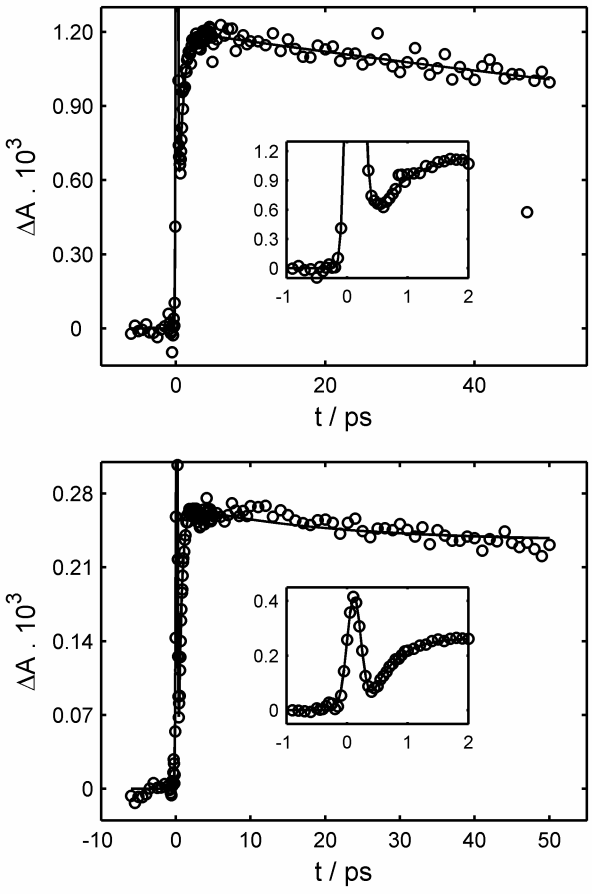


Figura 5.1.1: Transiente de diferencia de absorción para la fotólisis de fs de una solución de diazeno en ciclohexano burbujeada con N_2 (arriba) y de diazeno en dióxido de carbono supercrítico a 155 bar y 308 K (abajo) con excitación a 387 nm y análisis a 330 nm. Los detalles interiores en ambos gráficos muestran los crecimientos de la señal, que ocurren en alrededor de 0,7 ps.

Al irradiar el diazeno disuelto en CO_2 supercrítico a presiones mayores que 150 bar (y 308 K) no se observan cambios sustanciales en las trazas, evidenciándose en todos los casos la formación de los radicales BME· y luego su descenso gradual. Esto se puede ver en la Figura 5.1.2, donde se muestran los transientes de diferencia de absorción para la fotólisis de fs de diazeno en $scCO_2$ a 308 K y presiones de 150, 248, 400 y 800 bar.

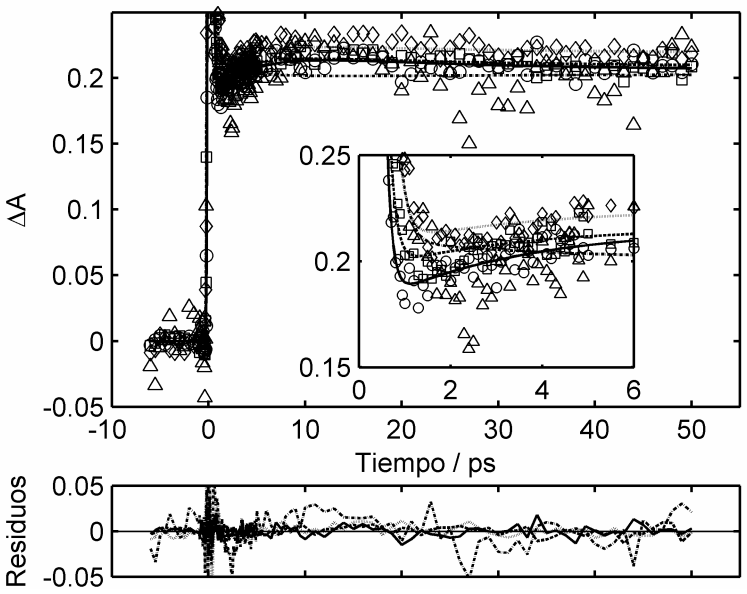


Figura 5.1.2: Transientes de diferencia de absorción para la fotólisis de fs de una solución de diazeno en dióxido de carbono supercrítico a 308 K y 150 bar (círculos y línea llena), 248 bar (cuadrados y línea de trazos), 400 bar (diamantes y línea punteada) y 800 bar (triángulos y línea de trazos y puntos alternados), con excitación a 387 nm y análisis a 330 nm. El detalle interior muestra los crecimientos de la señal.

Por otro lado, en la escala de tiempo del microsegundo la fotólisis flash del diazeno disuelto en líquidos normales mostró un crecimiento "instantáneo" de radicales BME·, seguido por el decaimiento (cinética de segundo orden) de dicho radical debido a reacciones fuera de la caja. En los gases comprimidos y FSC usados en estas experiencias sucede algo similar también en esta escala de tiempo. Esto puede verse en la Figura 5.1.3, donde se muestran las trazas para diferentes presiones del solvente, Xe, a 313 K. Entonces, una extrapolación a tiempo cero en las medidas de fotólisis flash en el microsegundo provee una vía ideal para cuantificar la cantidad de estos radicales que escapan de la caja y reaccionan luego fuera de ella. Más precisamente, la absorbancia diferencial a tiempo cero, $\Delta A_{t\to 0}$, es proporcional al rendimiento cuántico de producción de radicales, multiplicado por la probabilidad de escape de los radicales geminales, dada por la relación entre la constante de velocidad de escape, k_{esc}, y la suma de dicha constante y las constantes reactivas dentro de la caja, k_c, k_d y $k_{d'}$ (correspondiendo a las reacciones de combinación y a los dos tipos de desproporción) como se ve en la Ecuación 5.1.1.

$$\Delta A_{t\to 0} \propto \phi_{rad} \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_c + k_d + k_{d'}} \qquad \textbf{Ecuación 5.1.1}$$

La constante de proporcionalidad incluye el coeficiente de absorción del radical y la dosis de luz absorbida durante el pulso, además de factores instrumentales, como la

superposición del haz de análisis con la sección fotolizada. Como estos factores pueden variar de experimento a experimento, resulta imposible la comparación de los resultados de diferentes experimentos en forma absoluta. Para subsanar este inconveniente, las medidas se realizaron a lo largo de experiencias ("corridas"), en las cuales se modificaron la presión o la temperatura, manteniendo la geometría del arreglo y la concentración de diazeno constantes de modo de conservar invariantes estos parámetros, determinantes de la constante de proporcionalidad. Luego, las diferentes corridas fueron normalizadas asignándole arbitrariamente valores unitarios a $\Delta A_{t\to 0}$ en ciertas condiciones, de modo de permitir la comparación entre las diferentes corridas. Así, el efecto de los cambios de variables de estado en la probabilidad de escape de BME· se realiza de manera relativa.

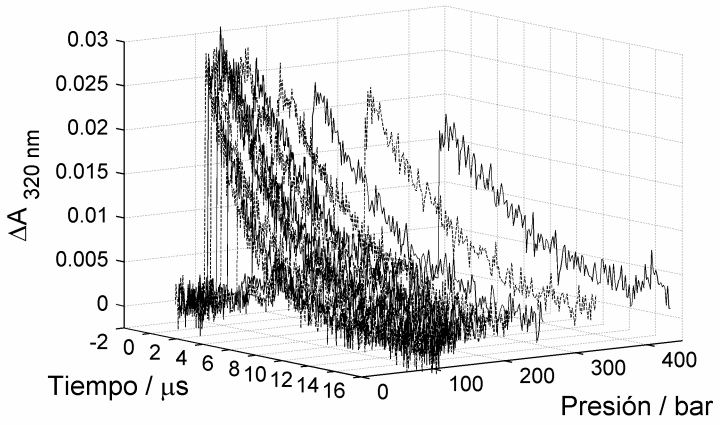


Figura 5.1.3: Absorción diferencial en los primeros 16 μs luego de la excitación de diazeno en Xe supercrítico a 313 K en función de la presión. La longitud de onda de excitación es 266 nm y la de análisis es 320 nm. Se usan estilos de línea alternados para mayor claridad visual.

La Figura 5.1.4 muestra las absorbancias diferenciales a tiempo cero, $\Delta A_{t\to 0}$, para el diazeno fotolizado en Xe, Kr y CO_2 a 313 K en función de la presión del solvente. Como puede observarse, al máximo de $\Delta A_{t\to 0}$ de cada corrida se le asignó un valor unitario, de modo de poder comparar entre diferentes corridas.

Para caracterizar microscópicamente al sistema e interpretar los resultados en términos del fenómeno de caja de solvente, la presión no es una variable relevante. En su lugar, una mejor elección es utilizar D^{-1}, la inversa del coeficiente de difusión, una propiedad que mide la frecuencia efectiva de colisión [Troe, 1986]. Para convertir los datos originales a D^{-1}, se necesitan unos pocos pasos. Primero, a partir de la presión y temperatura se obtienen la densidad ρ y la viscosidad η para cada condición del solvente, usando una ecuación de estado precisa para estas condiciones (REFPROP [Lemmon, 2007]). Luego, a partir de η y ρ, una buena aproximación para el coeficiente de difusión puede obtenerse a través de la Ecuación 5.1.2 [Otto, 1984], donde k_B es la constante de Boltzmann y σ es el diámetro de Lennard-Jones del radical BME·. Este último fue estimado a partir del volumen geométrico del radical BME·: 0.196 nm^3 [Edward, 1970] (cálculo detallado en el Apéndice,

sección VIII). Suponiendo una forma esférica para el radical se obtiene el valor de σ = 0,72 nm, que fue utilizado para los cálculos en la Ecuación 5.1.2.

$$\frac{k_B T}{\eta D} \cong 3\pi\sigma\left\{1 - exp\left(-\frac{\rho}{\rho_c}\right)\right\} \qquad \textbf{Ecuación 5.1.2}$$

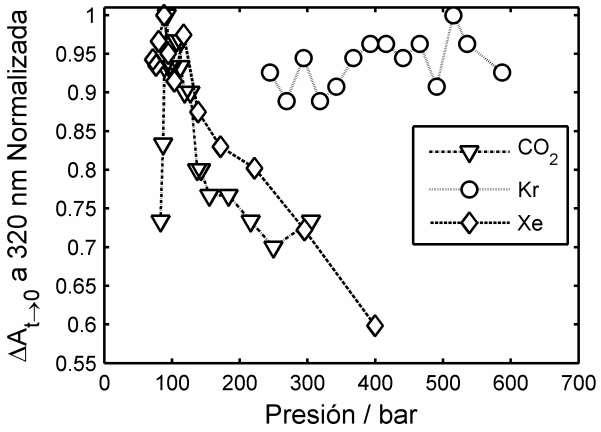


Figura 5.1.4: Extrapolación a tiempo cero (en la escala del nanosegundo) de la absorbancia diferencial ($\Delta A_{t\to 0}$) luego de la excitación del diazeno disuelto en solvente supercrítico a 313 K en función de la presión del fluido. La normalización se realiza con respecto al valor máximo de cada grupo de datos. La longitud de onda de excitación es de 266 nm y la de análisis de 320 nm. Triángulos, círculos y diamantes representan los datos para dióxido de carbono, kriptón y xenón, respectivamente.

En la Figura 5.1.5 las diferencias de absorbancia normalizadas se grafican para la fotólisis del diazeno en los mismos solventes, Xe, Kr y CO_2, versus la inversa del coeficiente de difusión (en escala logarítmica) a 313 K. Finalmente, la Figura 5.1.6 muestra las absorbancias diferenciales normalizadas a tiempo cero para el diazeno fotolizado en CO_2 a 305,5, 308, y 313 K versus la inversa del coeficiente de difusión (en escala logarítmica), con la concentración del diazeno constante en cada grupo de datos. En comparación con la Figura 5.1.4, las abscisas de las Figuras 5.1.5 y 5.1.6 muestran una escala expandida, – la variación de D^{-1} no es lineal con la presión – permitiendo la apreciación de similitudes y diferencias y facilitando el análisis.

La visualización de la Figura 5.1.6 puede conducir a una errónea interpretación si se comparan los valores de $\Delta A_{t\to 0}$ de cada isoterma a una densidad dada. Debido a la normalización, la figura no permite inferir cómo depende de la temperatura la cantidad de radicales BME· a tiempo cero. Para poder efectuar este análisis se realizó una experiencia a densidad de solvente y concentración de diazeno constantes (isopleta) variando sólo la temperatura. Para ello, primero se cargó la celda con una cantidad apropiada de diazeno y se agregó CO_2, como en los otros experimentos, hasta una densidad alrededor de 18 mol dm^{-3}. Inicialmente se termostatizó el sistema a 305,5 K y se realizaron las medidas en esas condiciones. Luego de sucesivos aumentos de temperatura, se obtuvieron datos a 307 y 312 K, aproximadamente. Una vez realizada la medición a 312 K, se agregó más CO_2 hasta una densidad de 20,6 mol dm^{-3} y se midió a la nueva densidad. Finalmente se disminuyó la temperatura para obtener datos también a las temperaturas anteriores. Como se puede ver en la Tabla 5.1.1, mientras se cambia la temperatura unos 6 K (con la viscosidad y el

coeficiente de difusión variando no más del 1%), se obtiene un claro aumento de un 30 % de la señal de absorbancia a tiempo cero en promedio.

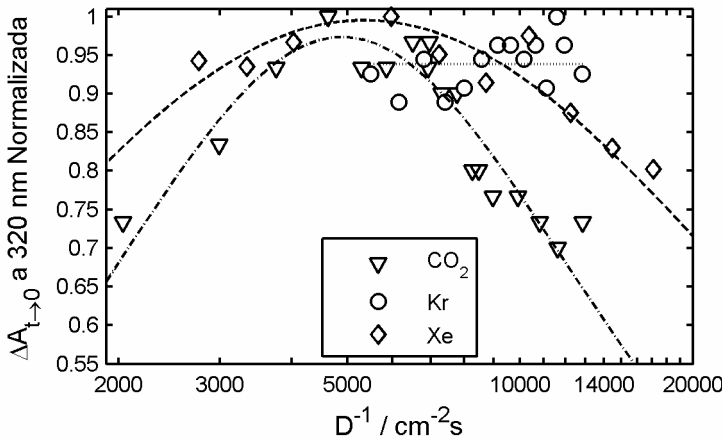
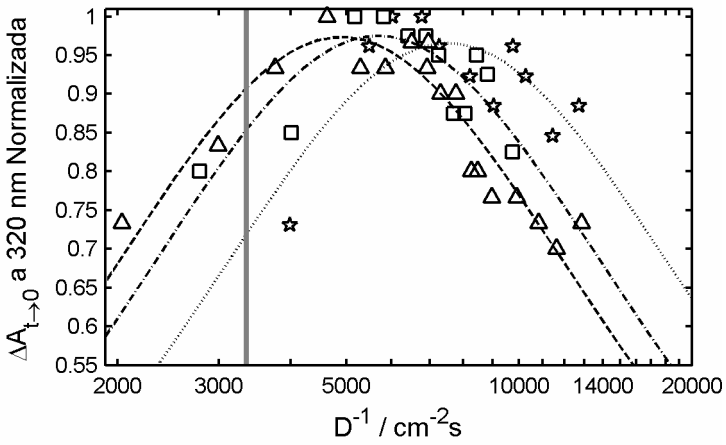


Figura 5.1.5: Mismos datos y símbolos que en la Figura 5.1.4, graficados aquí en función de la inversa del coeficiente de difusión de BME·. Las líneas representan los ajustes a la función $\Delta A_{320\text{nm}}(t \to 0) \propto \phi_{\text{BME·,libre}} \propto (\mathrm{A} \times D + \mathrm{B} + \mathrm{C}/D)^{-1}$ (ver texto). Los valores de los coeficientes están informados en la Tabla 5.2.1. Las líneas de puntos y rayas, puntos, y rayas son las líneas de ajuste para los datos de dióxido de carbono, kriptón y xenón, respectivamente.

Figura 5.1.6: Extrapolación a tiempo cero (en la escala del microsegundo) de la absorbancia diferencial ($\Delta A_{t\to 0}$) luego de la excitación del diazeno disuelto en CO_2 supercrítico a diferentes temperaturas reducidas en función de la inversa del coeficiente de difusión. Los valores están normalizados con el máximo valor de cada conjunto de datos. La longitud de onda de excitación es 266 nm y la de análisis 320 nm. Estrellas, cuadrados y triángulos son datos a $1{,}004 \times T_c$, $1{,}012 \times T_c$, y $1{,}027 \times T_c$, respectivamente. Las líneas corresponden a los ajustes de la función según la Ecuación 5.2.3, (sin el parámetro independiente, ver texto). Líneas de puntos, puntos y rayas, y rayas son las líneas de ajuste para los datos a $1{,}004 \times T_c$, $1{,}012 \times T_c$, y $1{,}027 \times T_c$, respectivamente. La línea gris vertical indica la zona correspondiente a ρ_c. Los valores de los coeficientes de los ajustes están informados en la Tabla 5.2.1.



Renormalizando la información de la Figura 5.1.6 con los datos dependientes de la temperatura obtenidos de las corridas a densidad constante, se obtienen las curvas que se

ven en la Figura 5.1.7. La renormalización se realizó de forma tal que a las densidades de trabajo se observen relaciones entre las curvas del ajuste similares a las relaciones promedio observadas en las isopletas. Se puede apreciar claramente que el aumento de la temperatura provoca un aumento en la cantidad de radicales BME· que escapan de la caja a una dada densidad, como así también un mayor valor para el máximo de cada isoterma.

Tabla 5.1.1: Formación de radicales BME· en función de la temperatura en dos experimentos realizados a composición constante.

Presión	Temperatura	Densidad	$\Delta A_{t\to 0}$ (320 nm)	Viscosidad	D^{-1}
bar	K	mol dm^{-3}		10^{-2} mPa s	10^{3} cm^{-2} s
236,6	305,4	20,6	0,013	9,26	12,8
255,8	307,5	20,6	0,014	9,33	12,8
285,6	311,5	20,6	0,019	9,34	12,6
133,9	305,6	18,4	0,0088	7,28	9,64
138,0	307,5	18,3	0,0093	7,15	9,38
148,0	312,0	17,9	0,0101	6,86	8,81

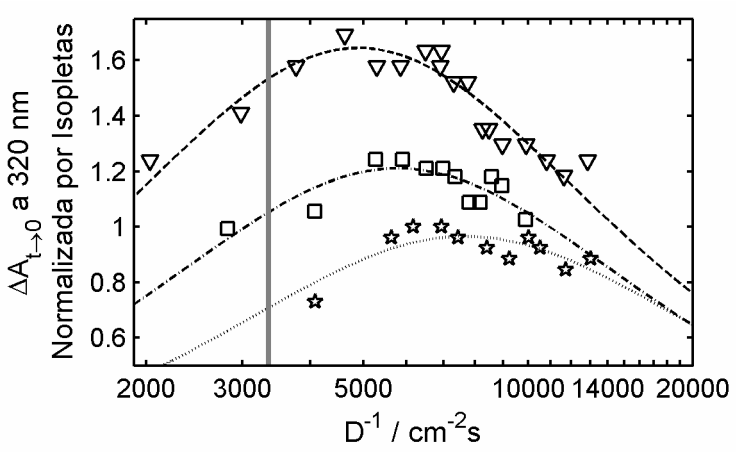


Figura 5.1.7: Extrapolación a tiempo cero (en la escala del microsegundo) de la absorbancia diferencial ($\Delta A_{t\to 0}$) luego de la excitación del diazeno disuelto en CO_2 supercrítico a diferentes temperaturas reducidas en función de la inversa del coeficiente de difusión. Los valores están normalizados con los datos de las isopletas (Tabla 5.1.1). La longitud de onda de excitación es 266 nm y la de análisis 320 nm. Estrellas, cuadrados y triángulos son datos a $1{,}004\times T_c$, $1{,}012\times T_c$, y $1{,}027\times T_c$, respectivamente. Las líneas corresponden a los ajustes de la función según la Ecuación 5.2.3, (sin el parámetro independiente, ver texto). Líneas de puntos, puntos y rayas, y rayas son las líneas de ajuste para los datos a $1{,}004\times T_c$, $1{,}012\times T_c$, y $1{,}027\times T_c$, respectivamente. La línea gris vertical indica la zona correspondiente a ρ_c.

5.2 Discusión

La Figura 5.1.1 muestra el crecimiento del transiente de absorción a 320 nm. Como ya se mencionó, esta absorción intensa corresponde a radicales de tipo bencilo [Boate, 1989]. En CO_2 a 155 bar la formación de estos radicales ocurre con un tiempo característico de 0,7 ps, que es muy similar al observado en solución de ciclohexano. El claro crecimiento de la absorción en esta banda sólo puede verse con irradiación en la banda n,π* cerca de 387 nm. Cuando se irradia la intensa banda π,π* cerca de 254 nm, el crecimiento está oculto bajo la intensa absorción del estado excitado π,π* del diazeno centrado en la funcionalidad bifenilo. Por ello, y considerando la baja absorción del estado fundamental en la banda n,π*, los experimentos en esta región del espectro sólo se pueden realizar con concentraciones de diazeno relativamente altas, que no se pueden alcanzar a densidades $\rho < 2.\rho_c$. Por lo tanto, el crecimiento del radical no puede ser monitoreado en esta forma en el intervalo de bajas presiones. El posterior aumento de la presión de CO_2 no se traduce en ningún cambio en las trazas temporales del radical BME·, como se ve en la Figura 5.1.2.

El rendimiento cuántico de producción de radicales BME· se deriva de acuerdo a la cinética descripta en el Esquema 4.3.1 y se describe por la Ecuación 5.2.1, donde k_{ET} is la constante de velocidad para la conversión del estado $^1\pi,\pi^*$ al ^{1}n,π*, k_{desac} es la suma de los procesos de conversión interna al estado fundamental y de cruce entre sistemas desde el estado inicialmente excitado $^1\pi,\pi^*$, k_{dis} es la constante de velocidad de disociación, k_{nr} es la suma de todos los procesos competitivos que degradan energía electrónica desde el estado disociativo ^{1}n,π* sin producir radicales (conversión interna), y k_{reac} es la suma de todas las constantes de velocidad de los procesos reactivos de los radicales geminales dentro de la caja luego de la pérdida de N_2.

$$\phi_{\mathrm{BME}\cdot,\mathrm{libre}} = \frac{k_{\mathrm{ET}}}{k_{\mathrm{ET}} + k_{\mathrm{desac}}} \times \frac{k_{\mathrm{dis}}}{k_{\mathrm{dis}} + k_{\mathrm{nr}}} \times \frac{k_{\mathrm{esc}}}{k_{\mathrm{esc}} + k_{\mathrm{reac}}} \qquad \textbf{Ecuación 5.2.1}$$

Los gráficos en las Figuras 5.1.5, 5.1.6 y 5.1.7 para el radical BME· muestran a todas las temperaturas un comportamiento con forma de campana en función de variables relacionadas con la densidad (o presión) o relacionadas con la fricción (viscosidad o inversa del coeficiente de difusión de BME·).

La disminución de la cantidad de radicales BME· con el aumento de la densidad (o de D^{-1}) es fácilmente explicable en términos de una menor probabilidad de escape de estos radicales por el confinamiento (disminución del tercer factor multiplicativo de la Ecuación 5.2.1 con el aumento de la densidad), es decir, mayor probabilidad de reacción dentro de la caja de solvente. La pregunta fundamental de este trabajo es cuál es el origen del

comportamiento a baja densidad, por qué a partir de cierta densidad (fricción) la concentración de radicales disminuye al disminuir la densidad. Los fenómenos responsables de este comportamiento de baja densidad podrían ser el frecuentemente invocado efecto caja, asociado al fenómeno crítico, que reduzca la *probabilidad de escape* (una disminución del tercer factor multiplicativo de la Ecuación 5.2.1 cerca del punto crítico) o un efecto que afecte la *producción* de BME·, como la frecuencia de colisiones que, al disminuir, reduzca ya sea la transferencia de energía (primer factor multiplicativo de la Ecuación 5.2.1) o la disociación del estado excitado electrónicamente del diazeno (segundo factor multiplicativo de la Ecuación 5.2.1).

En el primer caso, el fenómeno crítico podría *reducir la probabilidad de* escape de radicales por un aumento de la frecuencia de colisiones alrededor de los reactivos, comparado con el existente en el seno de la solución. Frecuentemente esta posibilidad ha sido relacionada con el aumento local de densidad, observado en estudios espectroscópicos (corrimientos solvatocrómicos [Johnston, 1987][Kim, 1987][Ikushima, 1992][Zhang, 1997][Schwarzer, 1997], frecuencias de vibración en el IR [Urdahl, 1996] [Urdahl, 1997], emisión de fluorescencia [Heitz, 1997][Lewis, 2001][Sun, 1992] o espectroscopía EPR [Carlier, 1993]). Estos estudios indicaron que, a temperaturas cercanas a la crítica del solvente, existe un ámbito de densidades en el cual las propiedades del soluto son prácticamente independientes de la densidad, es decir que, en función de ésta, muchas propiedades muestran un plateau. El ancho de esta región, centrada en densidades menores que la densidad crítica, disminuye muy fuertemente con el aumento de la temperatura (es decir, a mayor distancia del punto crítico). La interpretación de este comportamiento es que la densidad *local* de un solvente supercrítico alrededor del soluto difiere de la densidad *promedio* del solvente en el seno de la solución, alcanzando valores importantes, de hasta un 300% [Tucker, 1999][Song, 2000][Kajimoto, 1999][Brennecke, 1999]. El aumento de densidad local de solvente alrededor del soluto ocurre por acoplamiento entre la alta susceptibilidad mecánica del solvente y la fuerte atracción de éste para con el soluto. Resultados de simulación computacional [Egorov, 2000] y de teorías integrales de fluidos inhomogéneos [Fernández-Prini, 2002] confirman que la densidad local de solvente alrededor de un soluto atractivo es mayor que la densidad promedio. Sin embargo, estos cálculos indican que, para potenciales de interacción realistas, el número de moléculas de solvente en la primera capa de solvatación (la más afectada por las interacciones) es una función monótona de la densidad promedio. Por ello, resulta difícil asociar el efecto exacerbado de caja, es decir, la disminución de $\phi_{BME\cdot,libre}$ al disminuir la densidad, con el fenómeno de aumento de densidad local.

Sin embargo, el aumento de la frecuencia de colisiones alrededor de los reactivos puede tener otro origen, también asociado al fenómeno crítico: a medida que el sistema se acerca al punto crítico, la correlación entre moléculas de solvente aumenta y se crean espontáneamente dominios de densidad distinta de la densidad promedio. El tamaño de estos dominios de moléculas correlacionadas, llamado longitud de correlación ξ, diverge en el punto crítico ya que ξ^2 es proporcional a la compresibilidad (ver Figura 1.3). La divergencia de la longitud de correlación, junto con la interacción atractiva solvente-soluto, darían lugar a un aumento de densidad de solvente alrededor de la prueba. Entonces, la magnitud del efecto crítico debe estar determinada por los valores de ξ.

Al igual que la compresibilidad, la longitud de correlación ξ depende fuertemente de la densidad y la temperatura. A $\rho = \rho_c$ la dependencia de ξ con la distancia al punto crítico, medida por el valor $t = (T-T_c)/T_c$, está dada por la ecuación escalada $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$, donde ν es un exponente crítico universal, $\nu = 0{,}63$ y ξ_0 es una amplitud dependiente del sistema [Sengers, 1986]. Para CO_2 (ξ_0 = 0,149 nm, [Sengers, 1986] y T_c = 304,13 K) las longitudes de correlación ξ a la densidad crítica y a las diferentes isotermas investigadas en este trabajo son: 4,8 nm o $10\sigma_{CO_2}$ (305,5 K), 2,4 nm o $5\sigma_{CO_2}$ (307 K) y 1,45 nm o $3\sigma_{CO_2}$ (313 K), donde σ_{CO_2} representa el diámetro de Lennard-Jones de la molécula de CO_2. En cuánto al efecto de la densidad a temperatura constante, los valores de ξ son máximos a la densidad crítica. A T_c, ξ decae como $|\rho - \rho_c|^{(1-\delta)/2}$ donde δ es otro exponente crítico universal cuyo valor es δ = 4,8. A temperaturas mayores que T_c, ξ presenta un pico a la densidad crítica y un ancho a mitad del máximo (FWHM) que, para CO_2 es *ca*. 4 $dm^3\ mol^{-1}$.

En resumen, para CO_2 estos valores de ξ indican que a $\rho = \rho_c$, en promedio la sonda está rodeada por 3 capas de moléculas de solvente a 313 K y por 10 capas a 305,5 K, y que a cada temperatura y a $\rho = \rho_c \pm 2\ dm^3\ mol^{-1}$ estos valores se reducen a la mitad del valor correspondiente a $\rho = \rho_c$. La hipótesis del efecto crítico de caja es que este fuerte aumento del tamaño de la esfera de solvatación (*clustering crítico*) generaría un mayor confinamiento a 305,5 K y $\rho = \rho_c$, comparado con las otras condiciones de densidad y temperatura investigadas.

A ello se suma otro efecto: la mayor correlación entre moléculas de solvente cerca del punto crítico provoca que los movimientos moleculares posean un creciente carácter colectivo, ralentizando así los procesos macroscópicos asociados a la difusión, fenómeno conocido como *critical slowing-down*. Ello redunda en una mayor persistencia del entorno molecular alrededor de la prueba, una mayor probabilidad de encuentro entre los radicales geminales y una menor concentración de radicales que difunden. Nuevamente, este

fenómeno adquiere mayor importancia a medida que el sistema se acerca al punto crítico, ya que el tiempo de relajación de las fluctuaciones (o de persistencia de la caja) τ depende de ξ, $\tau = 6\pi\eta\xi^3/(k_B T)$. Como ejemplo, para CO_2 a la densidad crítica, los valores de τ para 305,5, 307 y 313 K (las 3 isotermas investigadas) son 15, 2 y 0,4 ns respectivamente.

Considerando estos dos motivos por los cuáles el fenómeno crítico afectaría la probabilidad de escape de los radicales geminales cabe esperar que su manifestación decrezca fuertemente al alejarse de T_c y ρ_c, es decir al disminuir ξ. El efecto global que debería observarse en este caso es entonces una disminución monótona de $\phi_{BME\cdot,libre}$ suficientemente lejos del punto crítico (comportamiento libre de incidencia crítica) mientras que cerca de T_c y ρ_c a esta variación se le superpondría un descenso adicional, no-monótono, centrado en ρ_c, cuya profundidad aumentaría al acercarse a T_c.

Una inspección de la Fig. 5.1.7 muestra que la forma de las curvas esencialmente se mantiene al variar la temperatura. No se observa que el comportamiento de baja presión pierda importancia a la máxima temperatura, pese a que tanto el número de moléculas de solvente en la esfera de solvatación como el tiempo de relajación de la misma decrecen en un factor 30-40 entre la mínima y la máxima temperatura. Por ello, los resultados indicarían que el comportamiento observado a baja densidad no posee un origen crítico.

La otra posible causa de comportamiento observado a baja densidad, el efecto de las colisiones en la producción de radicales, implicaría una modificación monótona con la densidad, y su importancia también disminuiría con el aumento de temperatura. Analizaremos entonces la relación entre el aumento de la frecuencia de colisiones y la disociación del estado excitado electrónicamente del diazeno.

Una conclusión obvia sería suponer que la disociación es un proceso controlado por una barrera de activación. La absorción de un fotón de 266 nm para excitar al diazeno al estado $^1\pi,\pi^*$ implica una contribución de energía de *ca*. 470 kJ mol^{-1}. Por otro lado, el estado disociativo $^1n,\pi^*$ está ~330 kJ mol^{-1} por encima del estado fundamental (correspondiente a un fotón absorbido de 365 nm). Suponiendo que hay una barrera finita en el estado disociativo $^1n,\pi^*$ a causa de la transferencia de un electrón a un orbital σ^* centrado en el C, esta barrera de energía sería del orden de unos 10 kJ mol^{-1}. La liberación de 140 kJ mol^{-1} de energía por la conversión interna harían pasar esta barrera de energía prácticamente inadvertida para un estado excitado que vive 0,7 ps. Durante este tiempo, el estado excitado experimenta 1 a 4 colisiones, que no son suficientes para disipar esta cantidad de energía hacia el solvente. Por lo tanto, no se espera una dependencia con la presión de procesos que tienen lugar desde el estado $^1n,\pi^*$ luego de la excitación al estado $^1\pi,\pi^*$.

Como consecuencia, sugerimos que la transferencia de energía de $^1\pi,\pi^*$ a $^1n,\pi^*$ debe ser el paso dependiente de la densidad y el responsable por el incremento observado del rendimiento de producción de radicales con la presión. Puede bien ser inducción por colisiones o ser causada por un desplazamiento relativo de las dos superficies de potencial como consecuencia del aumento en la polarizabilidad del medio (índice de refracción). Esto puede cambiar el punto de cruce de las dos superficies contribuyendo a la dependencia con la temperatura de la transferencia de energía.

Si k_{ET} es promovida por colisiones, entonces $k_{ET} = a \times D^{-1}$. Por otro lado, k_{esc} es impedida por la fricción, conduciendo a $k_{esc} = b \times D$. La constante de velocidad reactiva, k_{reac}, es la suma de dos procesos, combinación (k_c) y desproporción (k_d), con *ca*. 50 % de participación de cada uno. La combinación de radicales tiene una mayor influencia de la fricción dado sus mayores requerimientos estéricos que en el caso de la abstracción de H de un grupo isopropilo [Tanko, 2001]. Formalmente: $k_{reac} = k_d + k_c = \alpha + \beta \times D$. Suponiendo que k_{desac} no es afectada por la fricción y que, como fue discutido arriba, no hay procesos del estado $^1n,\pi^*$ que estén afectados por la densidad, de la Ecuación 5.2.1 se puede obtener la Ecuación 5.2.2. La Ecuación 5.2.2 tiene la forma funcional de un proceso que es promovido por colisiones a bajas presiones y que a altas presiones es obstaculizado por la fricción [Troe, 1986].

$$\phi_{BME\cdot,libre} \propto \frac{a \times D^{-1}}{a \times D^{-1} + k_{desac}} \times \frac{b \times D}{\alpha + (b + \beta) \times D} = \frac{a \times b}{a \times \alpha \times D^{-1} + (b + \beta) \times k_{desac} \times D + (a \times (b + \beta) + k_{desac} \times \alpha)}$$

Ecuación 5.2.2

Las curvas con forma de campana en la Figura 5.1.5, Figura 5.1.6 y Figura 5.1.7 corresponden a un ajuste de los datos experimentales con una función de la forma de la Ecuación 5.2.3, donde la constante ajustable A es responsable del comportamiento a valores de fricción altos, C tiene en cuenta el comportamiento a valores de fricción bajos, y B describe la contribución independiente de la fricción. En CO_2, este último término probó ser irrelevante, significando esto que los valores se encuentran lejos del límite superior independiente de la fricción. Por lo tanto la ecuación simplificada de la Ecuación 5.2.3, que no contiene un término independiente de la fricción, ha sido utilizada para el CO_2, resultando en constantes de ajuste más significativas. Los datos de Xe sólo pudieron ser ajustados adecuadamente con la ecuación con 3 parámetros. Los parámetros obtenidos del ajuste pueden ser utilizados para calcular $(D^{-1})_{máx}$ (Ecuación 5.2.4), la inversa del coeficiente de difusión que corresponde al máximo de las curvas donde los dos términos dependientes de la fricción en la Ecuación 5.2.3 son iguales.

$$\Delta A_{320nm}(t \to 0) \propto \phi_{BME\cdot,libre} \propto (A \times D + B + C/D)^{-1} \qquad \textbf{Ecuación 5.2.3}$$

$$(D^{-1})_{máx} = \sqrt{A/C}$$ **Ecuación 5.2.4**

En CO_2, $(D^{-1})_{máx}$ se desplaza a valores menores (la fricción decrece) con un incremento de la temperatura como se puede ver en la Figura 5.1.6 o 5.1.7. Esto indica un aumento de la constante de velocidad de transferencia de energía con la temperatura – dando la impresión de una aparente barrera de activación (ver abajo) – que es un muy conocido efecto de la densidad de estados [Klessinger, 1995]. Esta conclusión es también compatible con el aumento en la señal de radicales BME· libres con la temperatura en la experiencia a composición constante (en Tabla 5.1.1).

El aumento en el valor de fricción necesario para obtener un máximo de eficiencia de producción de radicales libres fuera de la caja a medida que el sistema se acerca a la isoterma crítica (desde temperaturas mayores) es contrario a lo que se esperaría de un realzamiento de *clustering* alrededor de la sonda causado por susceptibilidad crítica. Si el *clustering* impide a los radicales escapar de la caja, el comienzo del decrecimiento en la producción de radicales libres que difunden debería tener lugar a menores fricciones masivas.

Los valores de $D^{-1}_{máx}$ mostrados en la Tabla 5.2.1 corresponden a densidades de 1,56×ρ_c; 1,36×ρ_c; y 1,25×ρ_c a 305,5; 307; y 313 K, respectivamente. Bajo estas condiciones, una fracción considerable del volumen alrededor de la sonda esta vacío, considerando un valor de 2×ρ_c como el correspondiente a un fluido denso.

Los resultados en la Tabla 5.1.1 muestran que un incremento en temperatura favorece la producción de radicales BME· que difunden libremente. El intervalo de temperaturas es sin embargo demasiado pequeño para poder obtener parámetros de activación útiles. Los datos son compatibles con una barrera de activación de 20 ± 10 kJ mol^{-1} para la transferencia de energía, mientras que la variación de la viscosidad contribuye con un valor mucho menor (*ca*. 1 kJ mol^{-1} para CO_2).

Tabla 5.2.1: Valores de los parámetros ajustados de la Ecuación 5.2.3 para los datos en Xe en la Figura 5.1.5 y CO_2 en las Figura 5.1.6 y Figura 5.1.7, y el valor la fricción equivalente en el máximo, $D^{-1}_{máx}$, (Ecuación 5.2.4)

	A 10^3 s cm^{-2}	B	C 10^{-5} cm^2 s^{-1}	$D^{-1}_{máx}$ 10^3 s cm^{-2}
CO_2 305,5 K	4,0 ± 0,5	-	6,7 ± 0,8	7,7 ± 1,0
CO_2 307 K	3,0 ± 0,3	-	8,9 ± 0,8	5,8 ± 0,6
CO_2 313 K	2,5 ± 0,2	-	10,5 ± 0,6	4,9 ± 0,3
Xe 313 K	1,0 ± 0,6	0,6 ± 0,2	3,7 ± 1,0	5,3 ± 2,2

A la densidad crítica en CO_2, la producción de radicales BME· aun es promovida por colisiones en el intervalo de temperaturas estudiado (ver Figuras 5.1.6 y/o 5.1.7). El volumen vacío es de alrededor del 50 % y un descenso por un factor 3 en la longitud de correlación desde 305,5 a 313 K implica un descenso en un factor 30 en el número de moléculas de solvente implicadas en el volumen de correlación y por ende en el tiempo de relajación de las fluctuaciones. Si el *clustering* crítico fuera de gran importancia en la disociación del diazeno, un aumento en la temperatura reducida de un factor 7 (desde 305,5 a 313 K) debería reducir su participación drásticamente. No hay evidencia de esto en las experiencias en CO_2, de hecho las tres isotermas se parecen mucho entre ellas.

El rendimiento relativo de producción de radicales BME· en CO_2, Xe, y Kr en función de D^{-1} muestra tendencias diferentes a 313 K. Por un lado, el *plateau* es mayor en Xe, y más agudo en CO_2, siguiendo el decremento en temperatura reducida. El declive en el rendimiento en el intervalo de altas presiones es más abrupto para CO_2. El comportamiento del rendimiento de radicales en Kr es constante en el intervalo de presiones estudiado. Aunque el límite inferior de este intervalo de presiones es establecido por la absorbancia necesaria para poder apreciar las señales del experimento (que exige un valor mínimo de solubilidad del diazeno en el gas), el intervalo completo de presiones en Kr (240 a 590 bar) no es menor que el de los otros gases (70 a 400 bar para Xe y 67 a 305 bar para CO_2). La dependencia con la presión en el coeficiente de difusión es más suave para Kr que para los otros gases, en los respectivos intervalos de densidad medidos, porque el Kr está a una temperatura reducida mucho mayor a 313 K, comparado con los otros gases. El aumento en el rendimiento es prácticamente igual para Xe y CO_2, implicando que la frecuencia de colisión influye de igual forma sobre el paso de transferencia de energía en ambos medios.

Capítulo 6: Conclusiones generales

Con el objeto de evaluar la influencia del fenómeno crítico sobre el efecto caja de solvente en fluidos supercríticos y gases comprimidos, se sintetizó y caracterizó un diazeno sustituido asimétricamente para ser utilizado como precursor de los radicales que actuaron como sonda en los medios mencionados. La comparación entre el comportamiento en gases comprimidos y en fluidos supercríticos cerca del punto crítico permitió evaluar la influencia, sobre el efecto de caja de solvente, del fenómeno crítico en sí, por sobre el efecto del simple incremento de la densidad del gas sobre el aumento en el confinamiento.

Se sintetizó el diazeno asimétricamente sustituido (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno, precursor de los radicales BME· y *t*-Bu·. El diazeno tiene grupos voluminosos unidos a los carbonos en α a los átomos de nitrógeno que dificultan la isomerización, favoreciendo por ende el proceso de fotodisociación. La absorción de luz UV está dada por un grupo bifenilo que actúa como antena. Más aun, el grupo aromático por fotoexcitación forma estados excitados e intermediarios de reacción de fácil detección por absorción diferencial en el UV-visible: el estado excitado $^1\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo, de fácil detección en la escala de picosegundos; el $^3\pi,\pi^*$ centrado en el bifenilo, con tiempo de vida en los microsegundos; y finalmente la formación de un radical tipo bencilo terciario (BME·), de alta estabilidad, con el fin de monitorear su formación y decaimiento. El compuesto preparado es un sólido relativamente volátil, posee estabilidad térmica hasta 353 K, y se disuelve adecuadamente en FSC, permitiendo realizar experiencias fotoquímicas a menos de 2 K sobre la T_c (en el caso de CO_2 como FSC) e incluso a densidades menores al valor crítico. El diazeno posee una banda π,π^* altamente absorbente centrada a 254 nm y una banda n,π^* débil, centrada a 365 nm.

Fue altamente valiosa la síntesis de un compuesto de referencia para los radicales a generar, es decir, la cetona simétrica precursora de dos radicales BME· fomados por fotólisis de la misma. Para llegar a las conclusiones mencionadas fue necesario realizar un exhaustivo estudio de la fotofísica del diazeno sintetizado como sonda, como así también de la cetona de referencia. Los estudios realizados contienen experiencias de fotólisis resueltas en el tiempo, tanto en el régimen del subpicosegundo como del microsegundo, y en el estado estacionario.

En las experiencias resueltas en el tiempo, se identificaron las bandas correspondientes a la absorción del estado excitado singlete π,π^*, del triplete centrado en el bifenilo y del radical BME·. También se determinaron las constantes cinéticas de los

procesos que ocurren en los diferentes estados excitados del diazeno (se acotaron las correspondientes a la cetona), y se determinaron rendimientos cuánticos de disociación, de transferencia de energía intramolecular, de formación de estado triplete, de cruce entre sistemas, de conversión interna, de desaparición del diazeno y de formación de radicales libres BME·.

En las medidas de fotólisis estacionaria, se realizó la determinación de la distribución de productos que contienen la funcionalidad bifenilo en la fotólisis de ambos compuestos. En solución de ciclohexano esto permitió la determinación del efecto de caja de solvente y de la selectividad en la formación de productos de combinación y de desproporción. En la fase sólida cristalina, se determinó también la selectividad en la formación de productos y la exclusividad de reacción dentro de la caja rígida del cristal. En el caso de la fotólisis del diazeno en ciclohexano fue posible, a partir de la medida de la mencionada distribución de productos, determinar el valor del efecto de caja de solvente (C.E. o f_{caja}), y a partir del mismo y mediciones actinométricas, determinar un valor para el coeficiente de absorción molar del radical BME·.

El factor de caja (f_{caja}) se calculó conociendo las fracciones molares de los productos de la fotólisis del diazeno y de la fotólisis de la cetona, y suponiendo: i) igualdad en los valores de las constantes reactivas de los radicales involucrados, de forma que se obtiene una distribución estadística para los productos formados por radicales difusivos; ii) igualdad en la selectividad para la formación de productos en cajas de solvente geminales y difusivas para los mismos pares de radicales; y iii) igualdad en la selectividad para la formación de productos a partir de dos radicales BME·, independientemente de cual fuera el precursor de los mismos.

Para abordar el objetivo planteado, evaluar la influencia del fenómeno crítico sobre el efecto de caja de solvente, se realizaron medidas en CO_2 con T_r entre 1,004 y 1,027, en Xe a T_r = 1,08 y finalmente en Kr a T_r = 1,5. Para ello, se midió la cantidad de radical BME· (producido por la fotólisis del diazeno) que escapa de la caja de solvente luego de la fotólisis-flash del diazeno en la escala de microsegundos en diferentes isotermas cercanas al punto crítico del CO_2 incrementando la densidad del solvente en cuestión. Para complementar el estudio y obtener información dependiente de la temperatura se midieron en CO_2 dos isopletas, variando la temperatura mientras se mantenía la composición constante dentro de la celda de alta presión.

La evaluación final del efecto de caja se interpretó en base a un modelo simple de cinética en fase gaseosa, para el cual se pudo describir el comportamiento global de formación de radicales dentro de la caja y escape de la caja de solvente, con una

componente que depende linealmente de la fricción (correspondiente al régimen de transferencia de energía del solvente al soluto o de activación por colisiones) y una segunda componente en la cual la dependencia es inversa con el aumento de la fricción (correspondiente al régimen de control viscoso). El comportamiento del tipo aumento-descenso en el escape de los radicales de la caja es típico para la transición entre los dos regímenes mencionados. Los siguientes hechos experimentales:

i) que el comportamiento del tipo aumento-descenso (forma de campana) sea similar en los casos de CO_2 y Xe,

ii) que al acercarse a la T_c del CO_2, el valor correspondiente al máximo de la campana ($D^{-1}_{máx}$) ocurriese a mayores densidades que la correspondiente a la densidad crítica,

iii) que en CO_2 en el valor de densidad crítica el sistema aun se encuentre dentro del régimen de activación promovida por colisiones,

llevan a concluir que para las reacciones radicalarias estudiadas no existe un realzamiento del efecto de caja de solvente cerca del punto crítico promovido por el fenómeno crítico en sí.

Parte del estudio de la fotofísica del diazeno, es esencial para la descripción del comportamiento del sistema en fluidos supercríticos. La etapa de transferencia intramolecular de energía electrónica justifica la existencia de un paso activado previo a la disociación y que se refleja en el incremento de la señal correspondiente al radical BME· al aumentar la densidad del gas a una dada temperatura o al aumentar la temperatura para condiciones de fricción equivalentes. También fue imprescindible la caracterización completa del diazeno para confirmar que se adecuaba a las condiciones experimentales necesarias para la determinación del efecto de caja de solvente en fluidos supercríticos y gases comprimidos.

En conclusión, como ya fuera mencionado, a pesar de los casos nombrados en la Introducción de éste trabajo de tesis donde los autores pueden confirmar por métodos espectroscópicos un realzamiento de la densidad alrededor de solutos no volátiles en las cercanías del punto crítico (con máximos en ρ_r alrededor de 2/3), los resultados de este trabajo muestran que dicho realzamiento no produce, para el caso de la reacción de fotodisociación estudiada, un realzamiento del efecto de caja de solvente por el fenómeno crítico mismo y por ende, una disminución singular en la eficiencia de formación de radicales libres. Todo lo contrario, se observa un máximo en dicha eficiencia a densidades algo mayores que la densidad crítica en los gases utilizados (salvo en Kr donde se tiene un valor constante). La energía de cohesión de estos conglomerados se ve fácilmente superada por la cantidad de energía liberada en la reacción de fotodisociación y no así en la

detección espectroscópica donde la absorción es previa a la liberación de la energía y la fluorescencia elimina del medio la mayoría de la energía absorbida. Los resultados son compatibles con las mediciones espectroscópicas mencionadas.

Bibliografía

Adam, W.; Oppenlander, T., 185 nm Photochemistry of olefins, strained hydrocarbons, and azoalkanes in solution. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1986**, 25, (8), 661-672.

Adam, W.; Trofimov, A. V., Viscosity as an experimental tool in studying the mechanism of stereoselective and product-selective chemical transformations through frictional impositions. *Accounts of Chemical Research* **2003**, 36, (8), 571-579.

Aizawa, T.; Kanakubo, M.; Hiejima, Y.; Ikushima, Y.; Smith, R. L., Temperature dependence of local density augmentation for acetophenone N,N,N´,N´-tetramethylbenzidine exciplex in supercritical water. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (33), 7353-7358.

Amand, B.; Bensasson, R., Determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1975**, 34, (1), 44-48.

Andrew, D.; Islet, B. T. D.; Margaritis, A.; Weedon, A. C., Photo-Fries rearrangement of naphthyl acetate in supercritical carbon-dioxide - chemical evidence for solvent-solute clustering. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (22), 6132-6133.

Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Physical Review A* **1988**, 38, (6), 3098-3100.

Bensasson, R.; Land, E. J., Triplet-triplet extinction coefficients via energy transfer. *Transactions of the Faraday Society* **1971**, 67, 1904-1915.

Bergamini, G.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Villavieja, M. del M.; Kandre, R.; Zhun, I.; Lukin O., A photophysical study of terphenyl core oligosulfonimide dendrimers exhibiting high steady-state anisotropy, *ChemPhysChem* **2006**, 7, (9), 1980-1984.

Bertolotti, S. G.; Previtali, C. M., The excited states quenching of safranine T by *p*-benzoquinones in polar solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1997**, 103, (1-2), 115-119.

Beuermann, S.; Buback, M.; El Rezzi, V.; Jurgens, M.; Nelke, D., Influence of monomer structure on the propagation kinetics of acrylate and methacrylate homopolymerizations studied via PLP-SEC in fluid CO_2. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (7), 876-883.

Beuermann, S.; Buback, M.; Gadermann, M.; Jurgens, M.; Saggu, D. P., Tubular reactor synthesis of styrene-methacrylate copolymers in solution with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* **2006**, 39, (2), 246-252.

Bhandari, S.; Ray, S., A novel synthesis of bisbenzyl ketones by DCC induced condensation of phenylacetic acid. *Synthetic Communications* **1998**, 28, (5), 765-771.

Boate, D. R.; Scaiano, J. C., Transient phenomena in the photochemistry of trans-azocumene. *Tetrahedron Letters* **1989**, 30, (35), 4633-4636.

Bondi, A., van der Waals volumes and radii. *Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, (3), 441-451.

Brennecke, J. F.; Chateauneuf, J. E., Homogeneous organic reactions as mechanistic probes in supercritical fluids. *Chemical Reviews* **1999**, 99, (2), 433-452.

Bridgman, P. W., Effect of pressure upon melting and transition points; volume change on melting and transition; directly measured compressibility -and thermal expansion- differences. In *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, Washburn, E. W., Ed. McGraw-Hill: New York, **1928**; Vol. IV, p 12.

Bunyard, W. C.; Kadla, J. F.; DeSimone, J. M., Viscosity effects on the thermal decomposition of bis(perfluoro-2-N-propoxypropionyl) peroxide in dense carbon dioxide and fluorinated solvents. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (30), 7199-7206. Addendum: *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (38), 11772-11772.

Cabaço, M. I.; Longelin, S.; Danten, Y.; Besnard, M., Local density enhancement in supercritical carbon dioxide studied by Raman

spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, (50), 12966-12971.

Cao, L. Q.; Chen, L. P.; Jiao, J. Q.; Zhang, S. Y.; Gao, W., Synthesis of cross-linked poly (N-isopropylacrylamide) microparticles in supercritical carbon dioxide. *Colloid and Polymer Science* **2007**, 285, (11), 1229-1236.

Carlier, C.; Randolph, T. W., Dense-gas solvent-solute clusters at near-infinite dilution: EPR spectroscopic evidence, *AIChE J* **1993**, 39, (5), 876-884.

Carmichael, I.; Hug, G. L., Triplet-triplet absorption-spectra of organic-molecules in condensed phases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, 15, (1), 1-250.

Chatgilialoglu, C.; Ingold, K. U.; Lusztyk, J.; Nazran, A. S.; Scaiano, J. C., Formation, decay, and spectral characterization of some alkyl-substituted carbon-centered, silicon-centered, germanium-centered, and tin-centered radicals. *Organometallics* **1983**, 2, (10), 1332-1335.

Chesta, C. A.; Mohanty, J.; Nau, W. M.; Bhattacharjee, U.; Weiss, R. G., New insights into the mechanism of triplet radical-pair combinations. The persistent radical effect masks the distinction between in-cage and out-of-cage processes. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (16), 5012-5022.

Ciganek, E., Tertiary Carbinamines by addition of organocerium reagents to nitriles and ketimines. *Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57, (16), 4521-4527.

Cramer, W. A., Radical reactions in liquid cyclohexane. I. The photolysis of solutions of diphenylmercury in cyclohexane. *Journal of Physical Chemistry* **1967**, 71, (5), 1171-1174.

Danek, S. K.; Kelly, D. P.; Serelis, A. K., A stereospecific synthesis of azo nitriles. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, (13), 2911-2919.

DeSimone, J. M.; Maury, E. E.; Menceloglu, Y. Z.; McClain, J. B.; Romack, T. J.; Combes, J. R., Dispersion polymerizations in supercritical sarbon-dioxide. *Science* **1994**, 265, (5170), 356-359.

Diau, E. W. G.; Abou-Zied, O. K.; Scala, A. A.; Zewail, A. H., Femtosecond dynamics of transition states and the concept of concertedness: nitrogen extrusion of azomethane reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (13), 3245-3246.

Diau, E. W. G.; Zewail, A. H., Femtochemistry of trans-azomethane: A combined experimental and theoretical study. *Chemphyschem* **2003,** 4, (5), 445-456.

Edward, J. T., Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. *Journal of Chemical Education* **1970,** 47, (4), 261.

Egerton, A. C.; Edmonson, W., Vapor pressure of chemical compounds in the crystalline state. in *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, Washburn, E. W., Ed. McGraw-Hill: New York, **1928**; Vol. III, p 207.

Egorov, S. A., Preferential solvation in supercritical fluids: an integral equation study, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, (17), 7502-7510.

Eichkorn, K.; Treutler, O.; Ohm, H.; Haser, M.; Ahlrichs, R., Auxiliary basis-sets to approximate coulomb potentials. *Chemical Physics Letters* **1995**, 240, (4), 283-289.

Engel, P. S., Mechanism of the thermal and photochemical decomposition of azoalkanes. *Chemical Reviews* **1980**, 80, (2), 99-150.

Engel, P. S.; Pan, L.; Ying, Y. M.; Alemany, L. B., Thermolysis of free-radical initiators: tert-butylazocumene and its 1,3-and 1,4-bisazo and 1,3,5-trisazo analogues. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (16), 3706-3715.

Engel, P. S.; Wang, C.; Chen, Y.-Q.; He, S.-L.; Andrews, B. K.; Weisman, R. B., Thermolysis of geminal bisazoalkanes. Stabilization of a carbon-centered radical by the azo substituent. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 59, (21), 6257-6261.

Engel, P. S.; Ying, Y. M.; He, S. L., An aliphatic bifunctional free radical initiator. Synthesis of a block copolymer from an azoperester by

sequential thermal and photochemical initiation. *Macromolecules* **2003**, 36, (11), 3821-3825.

Fernández-Prini, R., Study of local density enhancement in near-critical solutions of attractive solutes using hydrostatic hypernetted chain theory, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3217-3225.

Fernández-Prini, R.; Japas, M. L., Chemistry in near-critical fluids. *Chemical Society Reviews* **1994**, 23, (3), 155-163.

Fletcher, B.; Suleman, N. K.; Tanko, J. M., Free radical chlorination of alkanes in supercritical carbon dioxide: the chlorine atom cage effect as a probe for enhanced cage effects in supercritical fluid solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (46), 11839-11844.

Fogel, L. D.; Steel, C., Photochemistry of azoisopropane. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, (16), 4859-4867.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

Gauglitz, G., Azobenzene as a convenient actinometer for determination of quantum yields of photoreactions. *Journal of Photochemistry* **1976**, 5, (1), 41-47.

Gauglitz, G.; Hubig, S., Azobenzene as a convenient actinometer - evaluation values for UV mercury lines and for the N_2 laser line. *Journal of Photochemistry* **1981**, 15, (3), 255-257.

Gauglitz, G.; Hubig, S., Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated-solution - a convenient method. *Journal of Photochemistry* **1985**, 30, (2), 121-125.

Gibian, M. J.; Corley, R. C., Organic radical-radical reactions. Disproportionation vs. combination. *Chemical Reviews* **1973**, 73, (5), 441-464.

Gould, I. R.; Baretz, B. H.; Turro, N. J., Primary processes in the Type-I photocleavage of dibenzyl ketones - a pulsed laser and photochemically induced dynamic nuclear-polarization study. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, (4), 925-929.

Gould, I. R.; Zimmt, M. B.; Turro, N. J.; Baretz, B. H.; Lehr, G. F., Dynamics of radical pair reactions in micelles. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, (16), 4607-4612.

Grimm, C.; Kandratsenka, A.; Wagener, P.; Zerbs, J.; Schroeder, J., Photoinduced isomerization kinetics of diiodomethane in supercritical fluid solution: local density effects. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, (9), 3320-3329.

Grimm, C.; Kling, G.; Schroeder, J.; Troe, J.; Zerbs, J., Photodissociation and isomerization of diiodomethane. *Israel J. Chem.* **2003**, 43, 305-317.

Grovenstein, E.; Lu, P. C., Carbanions .21. Reactions of 2-*p*-biphenylylalkyl and 3-*p*-biphenylylalkyl chlorides with alkali-metals - preparation of labile spiro anions. *Journal of Organic Chemistry* **1982**, 47, (15), 2928-2939.

Heitz, M. P.; Maroncelli, M., Rotation of aromatic solutes in supercritical CO_2: are rotation times anomalously slow in the near critical regime?, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (33), 5852–5868.

Hrovat, D. A.; Liu, J. H.; Turro, N. J.; Weiss, R. G., Liquid-crystalline solvents as mechanistic probes .14. Type-II photochemistry of ketones in liquid-

crystalline solvents - the influence of ordered media on biradical dynamics. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, (23), 7033-7037.

Ikushima, Y.; Saito, N. , Supercritical carbon dioxide as reaction medium: examination of its solvent effects in the near-critical region, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, (5), 2293–2297.

#1 Jaffe, A. B.; Skinner, K. J.; McBride, J. M., Solvent steric effects. II. Free-radical chemistry of azobisisobutyronitrile and azobis-3-cyano-3-pentane in viscous and crystalline media. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, (24), 8510-8515.

#2 Jaffe, A. B.; Malament, D. S.; Slisz, E. P.; McBride, J. M., Solvent steric effects. III. Molecular and crystal structures of azobisisobutyronitrile and azobis-3-cyano-3-pentane. Structural deuterium isotope effect. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, (24), 8515-8521.

Johnston, K. P.; Haynes, C., Extreme solvent effects on reaction rate constants at supercritical fluid conditions, *AIChE J* **1987**,33, (12), 2017-2026.

Kajimoto, O., Solvation in supercritical fluids: its effects on energy transfer and chemical reactions, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 355-389.

Kaiser, C. S.; Rompp, H.; Schmidt, P. C., Pharmaceutical applications of supercritical carbon dioxide. *Pharmazie* **2001**, 56, (12), 907-926.

Kalyanasundaram, K., Photophysical probes for microenvironments. In *Photochemistry in organized and constrained media*, Ramamurthy, V., Ed. VCH: **1991**; pp 2-38.

Kato, C.; Hamaguchi, H. O.; Tasumi, M., Transient absorption and Raman-spectra of the S_1 state and the cation radical of biphenyl in solution. *Chemical Physics Letters* **1985**, 120, (2), 183-187.

Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J., Electron-affinities of the 1st-row atoms revisited - systematic basis-sets and wave-functions. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, (9), 6796-6806.

Keyes, F. G., Vapor pressures and orthobaric volumes for H_2O, NH_3, CO_2 and SO_2 above one atmosphere. In *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, Washburn, E. W., Ed. McGraw-Hill: New York, **1928**; Vol. III, p 235.

Kim, S.; Johnston K. P., Molecular interactions in dilute supercritical fluid solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, (6), 1206–1213.

Klessinger, M.; Michl, J., Excited states and photochemistry of organic molecules. VCH: New York, **1995**.

Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R., Chemical actinometry. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76, (12), 2105-2146.

Langkilde, F. W.; Bajdor, K.; Wilbrandt, R., Resonance Raman-study of the benzyl radical. *Chemical Physics Letters* **1992**, 193, (1-3), 169-175.

Lee, M. Y.; Holtom, G. R.; Hochstrasser, R. M., Observation of the Kramers turnover region in the isomerism of trans-stilbene in fluid ethane. *Chemical Physics Letters* **1985**, 118, (4), 359-363.

Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. *REFPROP Reference fluid thermodynamic and transport properties, NIST Standard Reference Database 23*, 8.0; Physical and Chemical Properties Division, NIST: Boulder.

Lewis, L. E.; Biswas, R.; Robinson, A. G.; Maroncelli, M., Local density augmentation in supercritical solvents: electronic shifts of anthracene derivatives, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (16), 3306–3318.

Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., *Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press: San Diego, **1991**.

Millard, A. A.; Rathke, M. W., Procedure for permethylation of ketones using potassium hydride and methyl-iodide. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43, (9), 1834-1835.

Neese, F., An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, 24, (14), 1740-1747.

Neese, F. ORCA, An ab initio, density functional and semiempirical program package, University of Bonn: Bonn, **2007**.

Nelsen, S. F.; Bartlett, P. D., Azocumene. I. Preparation and decomposition of azocumene. Unsymmetrical coupling products of the cumyl radical. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88, (1), 137-143.

Neugebauer, J.; Hess, B. A., Fundamental vibrational frequencies of small polyatomic molecules from density-functional calculations and vibrational perturbation theory. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, (16), 7215-7225.

Okamoto, M.; Nagashima, H.; Tanaka, F., Contribution of local density augmentation in the vicinity of 9-cyanoanthracene and dynamic fluorescence quenching by oxygen in liquid and supercritical carbon dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, (22), 5627-5633.

O'Shea, K. E.; Combes, J. R.; Fox, M. A.; Johnston, K. P., Photolysis of dibenzylketones in supercritical ethane and carbon-dioxide. *Photochemistry and Photobiology* **1991**, 54, (4), 571-576.

Otto, B.; Schroeder, J.; Troe, J., Photolytic cage effect and atom recombination of iodine in compressed gases and liquids - experiments and simple-models. *Journal of Chemical Physics* **1984**, 81, (1), 202-213.

Perdew, J. P., Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas. *Physical Review B* **1986**, 33, (12), 8822-8824.

Rabek, J. F., Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers. Wiley & Sons: New York, **1987**.

Rao, B. N.; Syamala, M. S.; Turro, N. J.; Ramamurthy, V., Modification of photochemical reactivity by cyclodextrin complexation - a remarkable effect on the photobehavior of α-alkyldibenzyl ketones. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, (25), 5517-5521.

Resendiz, M. J. E. and García-Garibay, M. A., Hammett analysis of photodecarbonylation in crystalline 1,3-diarylacetones. *Org. Lett.* **2005**, 7, (3), 371-374.

Rivarola, C. R.; Bertolotti, S. G.; Previtali, C. M., Polymerization of acrylamide photoinitiated by tris(2,2´-bipyridine) ruthenium(II)-amine in aqueous solution: effect of the amine structure. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, 39, (24), 4265-4273.

Rohr, W.; Hamprecht, G. Sulfamidsäurehalogenide und Verfahren zu ihrer Herstellung. Deutsche Bundes-Patent, 2401819, **1975**.

Sauriat-Dorizon, N.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Enright, G. D., Molecular tectonics. Construction of porous hydrogen-bonded networks from bisketals of pentaerythritol. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, (2), 240-246.

Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R., Fully optimized contracted gaussian-basis sets for atoms Li to Kr. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, (4), 2571-2577.

Schwarzer, S.; Troe, J.; Zerezke, M., The role of local density in the collisional deactivation of vibrationally highly excited azulene in supercritical fluids, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, (20), 8380.

Sciaini, G.; Marceca, E.; Fernandez-Prini, R., Solubility of crystalline alkali metal iodides in supercritical ammonia. *Journal of Supercritical Fluids* **2005**, 35, (2), 106-110.

Scott, T. W.; Doubleday, C., Picosecond photolysis of azo-compounds in liquid alkanes - geminate recombination kinetics for polyatomic free-radical pairs. *Chemical Physics Letters* **1991**, 178, (1), 9-18.

Sengers, J. V.; Levelt Sengers, J. M. H., Thermodynamic behavior of fluids near the critical point, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 189-222.

Sheldon, R. A.; Kochi, J. K., Pair production and cage reactions of alkyl radicals in solution. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, (14), 4395-4404.

Shida, T., Electronic absorption spectra of radical ions. Elsevier: Amsterdam, **1998**.

Silva, C. R.; Reilly, J. P., Theoretical calculations on excited electronic states of benzaldehyde and observation of the $S_2 \leftarrow S_0$ jet-cooled spectrum. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (43), 17111-17123.

Skinner, K. J.; Blaskiewicz, R. J.; McBride, J. M., Solid-state photolysis of azobis-3-phenyl-3-pentane. Crystal-lattice control of the stereochemistry of radical disproportionation. *Israel Journal of Chemistry* **1972**, 10, 457-470.

Skinner, K. J.; Hochster, H. S.; McBride, J. M., *o*- and *p*-Semibenzene dimers of benzylic radicals. Autoxidation of quinoid dimers. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, (13), 4301-4306.

Song, W.; Biswas, R.; Maroncelli, M., Intermolecular interactions and local density augmentation in supercritical solvation: a survey of simulation and experimental results. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, (30), 6924-6939.

Srivastava, S.; Yourd, E.; Toscano, J. P., Structural differences between π,π^* and n,π^* acetophenone triplet excited states as revealed by time-resolved IR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (24), 6173-6174.

Stille, J. K.; Noren, G. K., Catenation and kinetics of the Diels-Alder step-growth reaction in the synthesis of phenylated polyphenylenes. *Macromolecules* **1972**, 5, (1), 49-55.

Stumpe, J.; Selbmann, C.; Kreysig, D., Photoreactions in liquid-crystals .2. Photo-Fries rearrangement of aromatic esters in liquid-crystalline matrices. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1991**, 58, (1), 15-30.

Sun, Y. P.; Fox, M. A.; Johnston, K. P., Spectroscopic studies of *p*-(N,N-dimethylamino)benzonitrile and ethyl *p*-(N,N-dimethylamino)benzoate in supercritical trifluoromethane, carbon dioxide, and ethane, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (4), 1187–1194.

Tahara, T.; Hamaguchi, H.; Tasumi, M., Transient resonance Raman-spectra of benzophenone and its 4 isotopic analogs in the lowest excited triplet-state. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, (23), 5875-5880.

Tanko, J. M.; Pacut, R., Enhanced cage effects in supercritical fluid solvents. The behavior of diffusive and geminate caged-pairs in supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (24), 5703-5709.

Troe, J., Elementary reactions in compressed gases and liquids - from collisional energy-transfer to diffusion control. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (3), 357-365.

Tucker, S. C., Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 391-418.

#1 Turro, N. J., Modern molecular photochemistry. Univ Science Books: **1991**.

#2 Turro, N. J.; García-Garibay, M. A., Thinking topologically about photochemistry in restricted spaces. In *Photochemistry in organized and constrained media*, Ramamurthy, V., Ed. VCH: **1991**; pp 1-38.

Urdahl, R. S.; Rector, K.D.; Myers, D.J.; Davis, P.H.; Fayer, M.D., Vibrational relaxation of a polyatomic solute in a polyatomic supercritical fluid near the critical point , *J. Chem. Phys*. **1996**, 105, (19), 8973.

Urdahl, R.S.; Myers, D.J.; Rector, K.D.; Davis, P.H.; Cherayil, B.J.; Fayer, M.D., Vibrational lifetimes and vibrational line positions in polyatomic supercritical fluids near the critical point, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, (10), 3747.

Wetzler, D. E.; Fernandez-Prini, R.; Aramendia, P. F., Fluorescence of 4-aminophthalimide in supercritical CO_2-ethanol mixtures. *Chemical Physics* **2004**, 305, (1-3), 27-36.

Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet-state of molecular-oxygen in solution - an expanded and revised compilation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1995**, 24, (2), 663-1021.

Zhang, J. ; Roek, D. P.; Chateauneuf, J. E. ; Brennecke, J. F., A steady-state and time-resolved fluorescence study of quenching reactions of anthracene and 1,2-benzanthracene by carbon tetrabromide and bromoethane in supercritical carbon dioxide, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (42), 9980–9991.

Apéndice

Los números de los compuestos se encuentran en los Esquemas 2.1.1, 2.1.2 y 2.1.3 y en el Esquema desplegable al final de esta Tesis.

*I- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil diazeno (5)*

I-a- Síntesis de 1-bifenil-4-il-1-metil-etilamina (2)

La amina fue sintetizada a partir de 4-bifenilcarbonitrilo (6,11g, 34,1 mmol, Aldrich) por adición de $(CH_3)CeCl_2$ preparado *in situ* por mezcla de 75 mL de metil-litio 1,4 M en diclorometano (105 mmol, Aldrich) y 40 g de $CeCl_3$ anhidro (162 mmol, a partir de $CeCl_3.7H_2O$, Aldrich, deshidratado por calor y vacío) en THF anhidro (Aldrich, destilado) [Ciganek, 1992]. El residuo obtenido luego de la remoción de CH_2Cl_2 de los extractos secos ($MgSO_4$) fue purificado por columna de cromatografía sobre sílica con CH_2Cl_2 como eluyente hasta que la imina (subproducto de metilación única) fuera completamente removida y finalmente se eluyó con 5 % CH_3OH en CH_2Cl_2 para obtener **2** (4,8 g, 66 %) después de remover el solvente.

Datos espectroscópicos del producto: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,54 (6 H, s, 2 × C*H*$_3$), 7,3-7,64 (9 H, m, Ph-Ph); *m*/*z* (EI) 211,1366 (M^+, $C_{15}H_{17}N$ requiere 211,1361).

I-b- Síntesis de cloruro de *tert*-butilsulfamoilo (3)

Se adicionaron gota a gota 10,15 g de clorosulfonil isocianato (70mmol, Aldrich) en 21 mL de hexano a 5,25 g (70 mmol) de *tert*-butanol (*1*) (Aldrich) en 42 mL de hexano (Fisher Chemicals, destilado) [Rohr, 1975]. El agregado se realizó en aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se calentó la mezcla a 50 °C durante 20 minutos de tal manera de terminar la descarboxilación. Esta etapa se repitió para acumular producto. El solvente fue evaporado para dejar un líquido como mezcla de producto.

Datos espectroscópicos del producto: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,48 (9 H, s, 3 × C*H*$_3$).

I-c- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-sulfamida (4)

Se agregaron, gota a gota, 4,8 g de 1-bifenil-4-il-1-metil-etilamina (*2*) (22,7 mmol) y 2,935 g de diisopropiletilamina (22,7 mmol, Aldrich) en 12,3 mL de éter anhidro, sobre 3,90 g del cloruro de *tert*-butilsulfamoilo (*3*) (22,7 mmol) preparado en I-b en 43 mL de éter anhidro (Fisher Chemicals, destilado). El agregado se realizó a 0 °C bajo Ar. La mezcla se dejó reaccionar con agitación, a temperatura ambiente durante 3 horas. La reacción se finalizó mediante el agregado de agua. Se separó la fase orgánica y el sólido obtenido se filtró y secó. Esta etapa se repitió para acumular producto. Se obtuvieron 2,65 g de sulfamida (7,66 mmol). Rendimiento: 34 %.

Datos espectroscópicos del producto: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,28 (9 H, s, 3 × C*H*$_3$), 1,77 (6 H, s, 2 × C*H*$_3$), 3,74 (1 H, s, N*H*), 4,47 (1 H, s, N*H*), 7,3-7,63 (9 H, m, Ph-Ph).

I-d- Síntesis de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno (5)

La (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butilsulfamida (*4*) obtenida en I-c (2,65 g, 7,66 mmol) se suspendió en 24 mL de una solución acuosa de NaOH al 10 % (Aldrich, aproximadamente 8 equivalentes). Se agregó un volumen similar de hexano. Sobre el sólido suspendido se agregó, gota a gota, 88 mL de una solución acuosa de NaOCl 5 % (aproximadamente 8 equivalentes). El agregado se realizó en 45 minutos, manteniendo la mezcla de reacción en un baño a 0 °C. Se dejó reaccionar durante toda la noche. El producto se extrajo con hexanos (Fisher Chemicals), se secó con $MgSO_4$ (Merck) y, luego de filtrarlo, se evaporó el solvente. El producto se purificó en una columna de sílica empleándose una mezcla de hexano-CH_2Cl_2 80:20 como eluyente. El producto obtenido, 1,01 g (3,6 mmol), es un sólido color amarillo pálido. Rendimiento: 47 %

Datos espectroscópicos del producto: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,23 (9 H, s, 3 × C*H*$_3$), 1,49 (6 H, s, 2 × C*H*$_3$), 7,27-7,65 (9 H, m, Ph-Ph); δ_C(100 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 26,59, 26,81, 66,67, 70,64, 126,56, 126,89, 127,08, 128,71, 139,30, 141,00, 145,65; $\lambda_{máx}$(ciclohexano)/nm 254 nm (ε /(dm^3 mol^{-1} cm^{-1}) = 20500) y 365 nm (75 ± 5). Análisis calculado para $C_{19}H_{24}N_2$: C, 81,4; H, 8,6; N, 10,0; encontrado: C, 81,3 ± 0,3; H, 8,7 ± 0,2; N, 9,9 ± 0,3.

Datos cristalográficos: $C_{19}H_{24}N_2$, *M* = 280,40, ortorrómbico, *a* = 5,9800(7), *b* = 8,0417(10), *c* = 33,922(4) Å, *U* = 1631,3(3) Å^3, *t* = 120(2) K, grupo espacial $P2_12_12_1$ (no. 19), *Z* = 4, 14614 reflexiones medidas, 3902 únicas (R_{int} = 0,0705) que fueron usadas en

todos los cálculos. El wR_2 final fue 0,1093 (todos los datos). Para más detalles ver Sección IV de éste Apéndice.

II- Síntesis de 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona (8)

II-a Síntesis de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (7)

La síntesis de la cetona simétricamente sustituida usando ácido 4-bifenil-acético (*6*) como material de partida fue análoga al procedimiento utilizado por Bhandari y Ray [Bhandari, 1998], con algunas variaciones introducidas por Sauriat-Dorizon y colaboradores [Sauriat-Dorizon, 2003]. Dado que el ácido bifenil-acético no es completamente soluble en diclorometano, una suspensión del ácido bifenil acético 7,0g (33 mmol, Aldrich) en 100 mL de CH_2Cl_2 (Fisher Chemicals, destilado) fue agregada gota a gota a una solución de 6,8 g (33 mmol) de 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC, Aldrich) y 1,01 g (8,24 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (Aldrich) en 50 mL del mismo solvente. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente por 44 horas y luego se agregó etanol hasta que el sólido fuera disuelto a la temperatura de ebullición (se agregó más diclorometano para mejorar la solubilidad de alguna de las especies). La cristalización de esta mezcla de solventes dio el polimorfo A. Rendimiento: 61 %. La recristalización de acetato de etilo genera el polimorfo B.

Datos espectroscópicos del producto: Polimorfo A Punto de fusión 153-162°C (DSC), $\nu_{máx}$(KBr)/cm^{-1}1713;Polimorfo B Punto de fusión 152-158°C (DSC), $\nu_{máx}$(KBr)/cm^{-1} 1700; δ_H(500 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 3,79 (4 H, s, 2 × CH_2), 7,22-7,57 (18 H, m, 2 × Ph-Ph); δ_C(125,8 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 205,6, 140,7, 140,0, 132,9, 129,9, 126,8, 127,4, 127,3, 127,0;

Lit. [Stille, 1972] Punto de fusión 146-148 °C, IR 1720 cm^{-1}, señales no aromáticas de RMN ^{1}H a δ 3,77 (singlete)

II-b Síntesis de 2,4-bis-bifenil-4-il-2,4-dimetil-pentan-3-ona (8)

La permetilación de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (*7*) fue llevada a cabo en base al trabajo de Millard y Rathke [Millard, 1978] en finales de la década de 1970. A causa de la diferencia de solubilidades de la cetona en cuestión y las publicadas, se utilizó más tetrahidrofurano (THF, Aldrich, destilado) para preparar la solución de cetona (1,00 g, 2,76 mmol) y ésta se agrega a una suspensión de 1,0 g de KH (25 mmol, Aldrich) en THF, siendo el volumen final de unos 15 mL de THF. Luego de 5 minutos de la adición de la cetona, se agregaron 3,5 equivalentes de ioduro de metilo (0,9 mL, 14,5 mmol, Aldrich) gota a gota. La

mezcla de reacción se deja 15 a 20 minutos a temperatura ambiente y luego se calienta a reflujo por una hora. Después de enfriar la mezcla de reacción en un baño de hielo y agua, se agregan unos 1,5 equivalentes de ioduro de metilo (0,3 mL, 4,8 mmol). La mezcla se deja a temperatura ambiente durante una hora y luego la reacción se interrumpe con el agregado de agua. La suspensión se filtra y el sólido se lava con metanol frío. Se extrae dos veces la fase acuosa con porciones de éter etílico y las fases orgánicas se combinan para obtener el producto luego de secar con carbonato de potasio anhidro y evaporar el solvente. Dado que se observa desaparición del material de partida y dos productos presentes (por CGL y CCL) se procede a permetilar el sólido obtenido (mezcla de cetona tri- y tetrametilada). Para ello se repite el procedimiento con otros 0,28 g de KH (0,07 mmol) y 0,4 mL de ioduro de metilo (6,4 mmol) obteniendo finalmente un único producto (1,10 g, 2,6 mmol). Rendimiento: 96 %.

Datos espectroscópicos del producto: Punto de fusión: 201,5-207,6 °C (DSC); $\nu_{máx}$(KBr)/cm^{-1} 1686; δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,37 (12 H, s, 4 × CH_3), 7,19-7,56 (18 H, m, 2 × Ph-Ph); δ_C(100 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 28,0, 52,9, 126,4, 126,8(5), 126,9(4), 127,2, 128,8, 139,1, 140,5, 143,3, 213,4; DEPT (100,6 MHz, $CDCl_3$; Me_4Si) 128,8, 127,3, 127,0, 126,9, 126,4, 27,9.

Datos Cristalográficos: $C_{31}H_{30}O$, M = 418,57, monoclínico, a = 8,1279(9), b = 6,3065(7), c = 22,035(2) Å, β = 97,416(2), U = 1120,0(2) Å^3, t = 120(2) K, grupo espacial $P2/n$ (no. 13), Z = 2, 9614 reflexiones medidas, 2720 únicas (R_{int} = 0,0529) que fueron usadas en todos los cálculos. El wR_2 final fue 0,1108 (todos los datos). Para más detalles ver Sección V de éste Apéndice.

III- Síntesis de los productos de fotólisis del diazeno

III-a Síntesis de 1,1´-bi(1-bifenil-4-il-1-metil-etilo) (9)

Una muestra sólida de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (*8*) fue irradiada por 50 horas con una lámpara de mercurio de presión media Hannovia de 400 W. El espectro de RMN de ^{1}H muestra una conversión del 50 % al producto decarbonilado. El producto fue purificado por cromatografía de columna sobre sílica usando hexanos (Fisher Chemicals) como eluyente hasta que el primer compuesto fuera eluído. Luego la cetona que no había reaccionado se recuperó eluyendo con acetato de etilo. Se obtuvo un sólido amarillo luego de evaporar a presión reducida el solvente de las fracciones apropiadas.

Datos espectroscópicos del producto: δ_C(125,8 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 25,2, 43,6, 125,2, 126,9, 127,0, 128,7, 129,1, 138,2, 150,9, 146,0; δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 1,36 (12 H, s, 4 × C*H*$_3$), 7,14-7,61 (18 H, m, 2 × Ph-Ph); *m*/*z* (FAB) 195,1 (100 %, M - $C_{15}H_{15}$), 237,4 (36, M - $C_{12}H_9$).

Punto de fusión 220,7-223,5 ºC ; DSC: 222,5-227,0 ºC

III-b Síntesis de 4-(1,1,2,2-tetrametil-propil)-bifenilo (12)

Se disolvió una muestra de (1-bifenil-4-il-1-metil-etil)-*tert*-butil-diazeno (*5*) en 200 mL de benceno (EMD, destilado) y se irradió por 90 minutos en un tubo de inmersión con una lámpara de mercurio de presión media Hannovia de 400 W, siendo continuamente burbujeada con nitrógeno. La mezcla se purificó por cromatografía de columna sobre sílica usando hexanos (Fisher Chemicals) como eluyente obteniendo fracciones puras de los productos de desproporción y fracciones mezcladas de productos de desproporción y recombinación. Al evaporarse el solvente, aparecen láminas de *12*.

Lit. [Grovenstein, 1982] Punto de fusión 78-79 °C; UV (95 % EtOH) $\lambda_{máx}$=252 nm (ε=20500 $M^{-1}cm^{-1}$). Datos espectroscópicos del producto: $\lambda_{máx}$(ciclohexano)/nm 254 nm (ε /(dm^3 mol^{-1} cm^{-1}) = 18500); δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 0,88 (9 H, s, 3 × C*H*$_3$), 1,39 (6 H, s, 2 × C*H*$_3$), 7,30-7,63 (9 H, m, Ph-Ph).

III-c Síntesis de 4-isopropenil-bifenilo (11)

Se disolvió una muestra de 150 mg de 1,3-bis-bifenil-4-il-propan-2-ona (*8*) en 200 mL de benceno (EMD, destilado) y se irradió por 90 minutos en un tubo de inmersión con una lámpara de mercurio de presión media Hannovia de 400 W, siendo continuamente burbujeada con nitrógeno. La conversión fue completa, dando según el análisis por integración de áreas en el espectro de RMN de ^{1}H una relación de productos de 1,4 a 1 a 1 de bi-BME (*9*) a *i*-PB (*10*) a *i*-PenB (*11*). La mezcla se purificó por cromatografía en sílica usando hexanos como eluyente obteniendo fracciones puras de los productos de desproporción, fracciones con mezcla de los productos de desproporción y fracciones puras de biBME (*9*).

Datos espectroscópicos del producto: δ_H(400 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 2,20 (3 H, dd, *J* = 0,72 and 1,4, $CH_3C{=}CH_2$), 5,13 (1 H, quinteto, *J* = 1,4, $CH_3C{=}CH_AH_B$), 5,45 (1 H, cuadr., *J* = 0,72, $CH_3C{=}CH_AH_B$), 7,33-7,63 (9 H, m, Ph-Ph); δ_C(100,6 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si) 21,8, 112,4, 125,9, 126,9, 127,0, 127,2, 128,8, 140,1, 140,2, 140,7, 142,7.

IV- Datos de cristalografía de RX del diazeno

Tabla IV.1: Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el diazeno.

Fórmula Empírica	$C_{19} H_{24} N_2$
Masa Molecular	280,40
Temperatura	120(2) K
Longitud de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$
Dimensiones de la Celda Unidad	a = 5,9800(7) α = 90º
	b = 8,0417(10) β = 90º
	c = 33,922(4) γ = 90º
Volumen	1631,3(3) $Å^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1,142 Mg/m^3
Coeficiente de Absorción	0,067 mm^{-1}
F(000)	608
Tamaño del Cristal	0,40 × 0,40 × 0,001 mm
Intervalo de θ para colección de datos	2,40 a 28,29º
Índices Limitantes	$-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-42 \leq l \leq 44$
Reflexiones Colectadas	14614
Reflexiones Independientes	3902 [R(int) = 0,0705]
Completitud hasta θ = 28,29º	98,3 %
Corrección de Absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Transmisión Máx. y Mín.	0,9999 y 0,9737
Método de Refinamiento	Cuadrados Mínimos en Matriz Completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	3902 / 0 / 195
Bondad de Ajuste sobre F^2	1,004
Índices R Finales [I>2sigma(I)]	R_1 = 0,0509, wR_2 = 0,0913
Índices R (todos los datos)	R_1 = 0,1086, wR_2 = 0,1093
Parámetro Absoluto de Estructura	-1(3)
Mayor Diferencia Pico y Hoyo	0,255 y -0,225 e $Å^{-3}$

Tabla IV.2: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para el diazeno. U(eq) está definido como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U^{ij}.

	x	*y*	*z*	*U(eq)*
N(1)	4958(3)	8773(2)	913(1)	22(1)
N(2)	5939(3)	8528(2)	598(1)	25(1)
C(1)	10079(3)	8297(3)	2809(1)	27(1)
C(2)	10950(4)	8340(3)	3188(1)	32(1)
C(3)	9810(4)	7614(3)	3496(1)	31(1)
C(4)	7799(4)	6845(3)	3424(1)	30(1)
C(5)	6919(4)	6821(3)	3048(1)	26(1)
C(6)	8035(3)	7553(2)	2729(1)	21(1)
C(7)	7055(3)	7530(2)	2327(1)	19(1)
C(8)	7847(3)	8550(3)	2026(1)	23(1)
C(9)	6948(3)	8494(2)	1650(1)	24(1)
C(10)	5224(3)	7420(2)	1554(1)	20(1)
C(11)	4397(4)	6427(3)	1855(1)	29(1)
C(12)	5287(4)	6473(3)	2230(1)	29(1)
C(13)	4350(3)	7223(2)	1133(1)	21(1)
C(14)	5301(4)	5636(2)	954(1)	26(1)
C(15)	1798(3)	7211(3)	1122(1)	30(1)
C(16)	6510(3)	10071(2)	373(1)	23(1)
C(17)	5592(4)	11652(2)	556(1)	30(1)
C(18)	9047(4)	10115(3)	362(1)	40(1)
C(19)	5569(4)	9793(3)	-37(1)	39(1)

Tabla IV.3: Distancias de enlace (Å) y ángulos (º) para el diazeno.

N(1)-N(2)	1,2335(19)
N(1)-C(13)	1,498(2)
N(2)-C(16)	1,497(2)
C(1)-C(2)	1,387(3)
C(1)-C(6)	1,387(3)
C(2)-C(3)	1,378(3)
C(3)-C(4)	1,374(3)
C(4)-C(5)	1,381(3)
C(5)-C(6)	1,400(3)
C(6)-C(7)	1,485(2)
C(7)-C(8)	1,394(2)
C(7)-C(12)	1,396(3)
C(8)-C(9)	1,384(2)
C(9)-C(10)	1,384(3)
C(10)-C(11)	1,388(3)
C(10)-C(13)	1,528(3)
C(11)-C(12)	1,380(3)
C(13)-C(14)	1,524(2)
C(13)-C(15)	1,527(3)
C(16)-C(17)	1,517(3)
C(16)-C(19)	1,518(3)
C(16)-C(18)	1,518(3)
N(2)-N(1)-C(13)	114,48(15)
N(1)-N(2)-C(16)	114,67(16)
C(2)-C(1)-C(6)	121,41(19)
C(3)-C(2)-C(1)	120,5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119,29(19)
C(3)-C(4)-C(5)	120,2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121,8(2)
C(1)-C(6)-C(5)	116,84(17)
C(1)-C(6)-C(7)	122,09(17)
C(5)-C(6)-C(7)	121,07(17)
C(8)-C(7)-C(12)	116,31(17)
C(8)-C(7)-C(6)	122,18(17)

C(12)-C(7)-C(6)	121,51(17)
C(9)-C(8)-C(7)	121,63(19)
C(10)-C(9)-C(8)	121,75(18)
C(9)-C(10)-C(11)	116,85(17)
C(9)-C(10)-C(13)	122,63(17)
C(11)-C(10)-C(13)	120,38(18)
C(12)-C(11)-C(10)	121,74(19)
C(11)-C(12)-C(7)	121,68(18)
N(1)-C(13)-C(14)	114,01(15)
N(1)-C(13)-C(15)	103,64(16)
C(14)-C(13)-C(15)	110,96(18)
N(1)-C(13)-C(10)	107,29(16)
C(14)-C(13)-C(10)	109,37(15)
C(15)-C(13)-C(10)	111,45(16)
N(2)-C(16)-C(17)	113,80(15)
N(2)-C(16)-C(19)	105,14(16)
C(17)-C(16)-C(19)	111,35(17)
N(2)-C(16)-C(18)	105,10(17)
C(17)-C(16)-C(18)	110,7(2)
C(19)-C(16)-C(18)	110,50(19)

Tabla IV.4: Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para el diazeno. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2 h k a^* b^* U^{12})$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	27(1)	20(1)	18(1)	1(1)	0(1)	2(1)
N(2)	33(1)	18(1)	23(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(1)	27(1)	30(1)	25(1)	3(1)	0(1)	-5(1)
C(2)	29(1)	38(1)	30(1)	-2(1)	-5(1)	-3(1)
C(3)	36(1)	31(1)	25(1)	-2(1)	-7(1)	8(1)
C(4)	37(1)	29(1)	22(1)	3(1)	3(1)	1(1)
C(5)	28(1)	27(1)	23(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	16(1)	22(1)	0(1)	2(1))	3(1
C(7)	22(1)	17(1)	20(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(8)	22(1)	23(1)	23(1)	0(1)	1(1)	-6(1)
C(9)	26(1)	24(1)	21(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
C(10)	22(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(11)	31(1)	27(1)	28(1)	4(1)	-3(1)	-12(1)
C(12)	36(1)	30(1)	20(1)	7(1)	1(1)	-12(1)
C(13)	27(1)	18(1)	18(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(14)	37(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(15)	29(1)	34(1)	28(1)	5(1)	0(1)	0(1)
C(16)	33(1)	15(1)	21(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(17)	44(1)	17(1)	28(1)	2(1)	3(1)	3(1)
C(18)	37(1)	34(1)	49(2)	20(1)	14(1)	5(1)
C(19)	61(2)	33(1)	22(1)	4(1)	5(1)	-6(1)

Tabla IV.5: Coordenandas de hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos para el diazeno y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para el diazeno.

	x	*y*	*z*	*U(eq)*
H(1)	10901	8787	2599	33
H(2)	12341	8873	3235	39
H(3)	10408	7645	3755	37
H(4)	7012	6327	3634	35
H(5)	5519	6294	3004	32
H(8)	9034	9302	2079	27
H(9)	7530	9212	1453	28
H(11)	3188	5695	1802	34
H(12)	4680	5767	2428	34
H(14A)	4783	5528	681	38
H(14B)	4793	4675	1108	38
H(14C)	6938	5685	959	38
H(15A)	1225	8234	1243	46
H(15B)	1239	6247	1269	46
H(15C)	1290	7144	848	46
H(17A)	3955	11604	559	44
H(17B)	6077	12613	400	44
H(17C)	6152	11760	826	44
H(18A)	9541	11079	208	60
H(18B)	9607	9094	238	60
H(18C)	9631	10199	631	60
H(19A)	3934	9730	-23	58
H(19B)	6160	8751	-145	58
H(19C)	6005	10719	-209	58

Tabla IV.6: Ángulos de torsion (º) para el diazeno.

C(13)	N(1)	N(2)	C(16)	178,86(16)
C(6)	C(1)	C(2)	C(3)	1,1(3)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	0,0(3)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	0,9(3)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	0,7(3)
C(2)	C(1)	C(6)	C(5)	1,3(3)
C(2)	C(1)	C(6)	C(7)	178,58(19)
C(4)	C(5)	C(6)	C(1)	0,4(3)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	179,44(19)
C(1)	C(6)	C(7)	C(8)	14,6(3)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	165,21(19)
C(1)	C(6)	C(7)	C(12)	165,1(2)
C(5)	C(6)	C(7)	C(12)	15,1(3)
C(12)	C(7)	C(8)	C(9)	1,0(3)
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	178,75(18)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	0,2(3)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	1,5(3)
C(8)	C(9)	C(10)	C(13)	174,27(19)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	1,6(3)
C(13)	C(10)	C(11)	C(12)	174,27(19)
C(10)	C(11)	C(12)	C(7)	0,4(3)
C(8)	C(7)	C(12)	C(11)	0,9(3)
C(6)	C(7)	C(12)	C(11)	178,84(19)
N(2)	N(1)	C(13)	C(14)	7,0(2)
N(2)	N(1)	C(13)	C(15)	113,70(18)
N(2)	N(1)	C(13)	C(10)	128,29(18)
C(9)	C(10)	C(13)	N(1)	22,5(2)
C(11)	C(10)	C(13)	N(1)	161,81(18)
C(9)	C(10)	C(13)	C(14)	101,6(2)
C(11)	C(10)	C(13)	C(14)	74,0(2)
C(9)	C(10)	C(13)	C(15)	135,3(2)
C(11)	C(10)	C(13)	C(15)	49,0(3)
N(1)	N(2)	C(16)	C(17)	5,2(2)
N(1)	N(2)	C(16)	C(19)	127,27(19)
N(1)	N(2)	C(16)	C(18)	116,07(19)

V- Datos de cristalografía de RX de la cetona

Tabla V.1: Datos del cristal y refinamiento de la estructura para la cetona.

Fórmula Empírica	$C_{31}H_{30}O$	
Masa Molecular	418,57	
Temperatura	120(2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	*P*2/n	
Dimensiones de la Celda Unidad	a = 8,1279(9)	$\alpha = 90$
	b = 6,3065(7)	$\beta = 97,416(2)$
	c = 22,035(2)	$\gamma = 90$
Volumen	1120,0(2)	
Z	2	
Densidad (calculada)	1,242 Mg/m^3	
Coeficiente de Absorción	0,071 mm^{-1}	
F(000)	436	
Tamaño del Cristal	0,80 × 0,40 × 0,40 mm	
Intervalo de θ para colección de datos	1,86 a 28,27º	
Índices Limitantes	$-10 \leq h \leq 10$, $-8 \leq k \leq 8$, $-29 \leq l \leq 29$	
Reflexiones Colectadas	9614	
Reflexiones Independientes	2720 (R(int) = 0,0529)	
Completitud hasta θ = 28,27º	97,7 %	
Corrección de Absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes	
Transmisión Máx. y Mín.	0,9723 y 0,9456	
Método de Refinamiento	Cuadrados Mínimos en Matriz Completa sobre F^2	
Datos / restricciones / parámetros	2720 / 0 / 148	
Bondad de Ajuste sobre F^2	1,068	
Índices R Finales [I>2sigma(I)]	$R_1 = 0,0394$, $wR_2 = 0,1080$	
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0428$, $wR_2 = 0,1108$	
Mayor Diferencia Pico y Hoyo	0,354 y -0,223 $eÅ^{-3}$	

Tabla V.2: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para la cetona. U(eq) está definido como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U^{ij}**.**

	x	*y*	*z*	*U(eq)*
O(1)	7500	2517(2)	7500	28(1)
C(1)	3019(1)	10044(2)	9778(1)	25(1)
C(2)	2349(1)	10499(2)	10312(1)	27(1)
C(3)	1614(1)	8910(2)	10618(1)	26(1)
C(4)	1535(1)	6864(2)	10383(1)	25(1)
C(5)	2212(1)	6405(2)	9850(1)	22(1)
C(6)	2979(1)	7984(2)	9542(1)	20(1)
C(7)	3765(1)	7458(2)	8988(1)	19(1)
C(8)	4531(1)	5488(2)	8936(1)	20(1)
C(9)	5219(1)	4943(2)	8413(1)	20(1)
C(10)	5198(1)	6356(1)	7922(1)	18(1)
C(11)	4488(1)	8348(2)	7982(1)	22(1)
C(12)	3776(1)	8886(2)	8503(1)	22(1)
C(13)	5834(1)	5636(2)	7328(1)	19(1)
C(14)	7500	4443(2)	7500	19(1)
C(15)	4541(1)	4066(2)	7012(1)	25(1)
C(16)	6004(1)	7469(2)	6879(1)	22(1)

Tabla V.3: Distancias de enlace (Å) y ángulos (º) para la cetona.

O(1)-C(14)	1,2149(17)
C(1)-C(2)	1,3884(14)
C(1)-C(6)	1,3989(14)
C(1)-H(1)	0,9500
C(2)-C(3)	1,3858(15)
C(2)-H(2)	0,9500
C(3)-C(4)	1,3888(15)
C(3)-H(3)	0,9500
C(4)-C(5)	1,3914(13)
C(4)-H(4)	0,9500
C(5)-C(6)	1,3966(13)
C(5)-H(5)	0,9500
C(6)-C(7)	1,4858(13)
C(7)-C(12)	1,3973(13)
C(7)-C(8)	1,4012(13)
C(8)-C(9)	1,3877(13)
C(8)-H(8)	0,9500
C(9)-C(10)	1,3989(13)
C(9)-H(9)	0,9500
C(10)-C(11)	1,3958(13)
C(10)-C(13)	1,5372(12)
C(11)-C(12)	1,3932(13)
C(11)-H(11)	0,9500
C(12)-H(12)	0,9500
C(13)-C(16)	1,5390(13)
C(13)-C(15)	1,5430(13)
C(13)-C(14)	1,5527(11)
C(14)-C(13)#1	1,5527(11)
C(15)-H(15A)	0,9800
C(15)-H(15B)	0,9800
C(15)-H(15C)	0,9800
C(16)-H(16A)	0,9800
C(16)-H(16B)	0,9800
C(16)-H(16C)	0,9800
C(2)-C(1)-C(6)	120,95(9)
C(2)-C(1)-H(1)	119,5
C(6)-C(1)-H(1)	119,5
C(3)-C(2)-C(1)	120,31(9)
C(3)-C(2)-H(2)	119,8
C(1)-C(2)-H(2)	119,8
C(2)-C(3)-C(4)	119,47(9)
C(2)-C(3)-H(3)	120,3
C(4)-C(3)-H(3)	120,3
C(3)-C(4)-C(5)	120,27(9)
C(3)-C(4)-H(4)	119,9
C(5)-C(4)-H(4)	119,9
C(4)-C(5)-C(6)	120,84(9)
C(4)-C(5)-H(5)	119,6
C(6)-C(5)-H(5)	119,6
C(5)-C(6)-C(1)	118,14(9)
C(5)-C(6)-C(7)	120,43(9)

C(1)-C(6)-C(7)	121,41(9)
C(12)-C(7)-C(8)	117,52(8)
C(12)-C(7)-C(6)	121,98(9)
C(8)-C(7)-C(6)	120,50(8)
C(9)-C(8)-C(7)	121,24(8)
C(9)-C(8)-H(8)	119,4
C(7)-C(8)-H(8)	119,4
C(8)-C(9)-C(10)	121,17(9)
C(8)-C(9)-H(9)	119,4
C(10)-C(9)-H(9)	119,4
C(11)-C(10)-C(9)	117,69(8)
C(11)-C(10)-C(13)	122,31(8)
C(9)-C(10)-C(13)	119,86(8)
C(12)-C(11)-C(10)	121,16(9)
C(12)-C(11)-H(11)	119,4
C(10)-C(11)-H(11)	119,4
C(11)-C(12)-C(7)	121,17(9)
C(11)-C(12)-H(12)	119,4
C(7)-C(12)-H(12)	119,4
C(10)-C(13)-C(16)	113,19(8)
C(10)-C(13)-C(15)	106,85(7)
C(16)-C(13)-C(15)	107,74(8)
C(10)-C(13)-C(14)	108,27(6)
C(16)-C(13)-C(14)	111,89(7)
C(15)-C(13)-C(14)	108,71(8)
O(1)-C(14)-C(13)#1	118,98(5)
O(1)-C(14)-C(13)	118,98(6)
C(13)#1-C(14)-C(13)	122,04(11)
C(13)-C(15)-H(15A)	109,5
C(13)-C(15)-H(15B)	109,5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109,5
C(13)-C(15)-H(15C)	109,5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109,5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109,5
C(13)-C(16)-H(16A)	109,5
C(13)-C(16)-H(16B)	109,5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109,5
C(13)-C(16)-H(16C)	109,5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109,5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109,5
Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:	
#1 -x+3/2,y,-z+3/2	

Tabla V.4: Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para la cetona. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2 h k a^* b^* U^{12})$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(1)	28(1)	17(1)	40(1)	0	10(1)	0
C(1)	28(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(2)	31(1)	23(1)	27(1)	-6(1)	8(1)	-1(1)
C(3)	29(1)	29(1)	21(1)	-3(1)	9(1)	1(1)
C(4)	29(1)	26(1)	23(1)	2(1)	10(1)	-2(1)
C(5)	26(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(6)	20(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(7)	20(1)	19(1)	19(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(8)	22(1)	19(1)	19(1)	3(1)	5(1)	0(1)
C(9)	21(1)	17(1)	22(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(10)	19(1)	18(1)	19(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(11)	28(1)	19(1)	21(1)	4(1)	8(1)	2(1)
C(12)	26(1)	17(1)	24(1)	1(1)	8(1)	3(1)
C(13)	22(1)	18(1)	18(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(14)	23(1)	18(1)	17(1)	0	8(1)	0
C(15)	26(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(16)	26(1)	21(1)	19(1)	3(1)	7(1)	2(1)

Tabla V.5: Coordenandas de hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos para la cetona y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($Å^2 \times 10^3$) para la cetona.

	x	*y*	*z*	*U(eq)*
H(1)	3512	11149	9570	29
H(2)	2393	11905	10467	32
H(3)	1169	9218	10986	31
H(4)	1017	5773	10588	30
H(5)	2151	5000	9693	27
H(8)	4581	4507	9265	24
H(9)	5712	3585	8387	23
H(11)	4490	9355	7662	27
H(12)	3290	10247	8530	26
H(15A)	3469	4784	6919	37
H(15B)	4425	2864	7285	37
H(15C)	4908	3552	6632	37
H(16A)	6483	6933	6523	32
H(16B)	6730	8565	7084	32
H(16C)	4908	8076	6745	32

Tabla V.6: Ángulos de torsion (º) para la cetona.

C(6)	C(1)	C(2)	C(3)	0,45(16)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	0,82(16)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	1,04(16)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	0,01(16)
C(4)	C(5)	C(6)	C(1)	1,22(15)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	177,26(9)
C(2)	C(1)	C(6)	C(5)	1,45(15)
C(2)	C(1)	C(6)	C(7)	177,01(9)
C(5)	C(6)	C(7)	C(12)	146,49(10)
C(1)	C(6)	C(7)	C(12)	35,08(14)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	33,67(14)
C(1)	C(6)	C(7)	C(8)	144,76(10)
C(12)	C(7)	C(8)	C(9)	2,46(14)
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	177,69(9)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	1,19(14)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	1,08(14)
C(8)	C(9)	C(10)	C(13)	174,73(8)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	2,03(15)
C(13)	C(10)	C(11)	C(12)	173,67(9)
C(10)	C(11)	C(12)	C(7)	0,74(16)
C(8)	C(7)	C(12)	C(11)	1,51(15)
C(6)	C(7)	C(12)	C(11)	178,65(9)
C(11)	C(10)	C(13)	C(16)	14,15(13)
C(9)	C(10)	C(13)	C(16)	170,24(9)
C(11)	C(10)	C(13)	C(15)	104,28(10)
C(9)	C(10)	C(13)	C(15)	71,33(11)
C(11)	C(10)	C(13)	C(14)	138,79(9)
C(9)	C(10)	C(13)	C(14)	45,60(11)
C(10)	C(13)	C(14)	O(1)	99,94(6)
C(16)	C(13)	C(14)	O(1)	134,64(6)
C(15)	C(13)	C(14)	O(1)	15,78(7)
C(10)	C(13)	C(14)	C(13)#1	80,06(6)
C(16)	C(13)	C(14)	C(13)#1	45,36(6)
C(15)	C(13)	C(14)	C(13)#1	164,22(7)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+3/2,y,-z+3/2

VI- Estequiometría de las reacciones y cálculos de productos según origen

El análisis estequiométrico para inferir la fracción de reacciones de combinación y desproporción en el encuentro entre dos radicales BME· y en el encuentro entre los radicales *t*-Bu· y BME· está basado en las distribuciones de productos de la fotólisis en el estado estacionario para la cetona simétrica y para el diazeno. Los nombres de los compuestos y las reacciones en los que ellos se forman se basan en el Esquema 3.2.3.1.

La distribución de productos en la fotólisis de la cetona proporciona directamente la relación entre las reacciones de combinación y desproporción entre radicales BME·. Luego de la evaluación de varios experimentos con un 10 a 20 % de conversión de la cetona, este valor, que llamamos β, se determinó que vale 0,14 ± 0,01, significando que la combinación ocurre alrededor de unas 7 veces más que la desproporción.

También hacemos la suposición razonable que los encuentros fuera de la caja entre los radicales *t*-Bu· y BME· deben duplicar los encuentros entre radicales BME·.

Este análisis estequiométrico no tiene en cuenta los butanos producidos en la reacción del diazeno ya que no son detectados en nuestro experimento.

Para poder calcular el efecto de caja es necesario distinguir los productos formados dentro de la caja geminal, de los productos que se originan por encuentros difusivos. Los subíndices 'i' y 'o' indican que el producto fue formado dentro (del inglés *in*) o fuera (del inglés *out*) de la caja geminal. Los subíndices A o B indican la identidad de los radicales que reaccionan para formar el producto, siendo *t*-Bu· el radical A y BME· el radical B.

biBME$_{oBB}$: producido fuera-de-la-caja por combinación de dos radicales BME·

TMPB$_{iAB}$: TMPB producido dentro de la caja (in-cage)

TMPB$_{oAB}$: TMPB producido fuera de la caja por combinación luego del encuentro difusivo entre A y B

i-PB$_{iAB}$: producido dentro de la caja por desproporción entre BME· y *t*-Bu·

i-PB$_{oAB}$: producido fuera de la caja por desproporción entre BME· y *t*-Bu·

i-PB$_{oBB}$: producido fuera de la caja por desproporción entre dos radicales BME·

i-PenB$_{iAB}$: producido dentro de la caja por desproporción entre BME· y *t*-Bu·

i-PenB$_{oAB}$: producido fuera de la caja por desproporción entre BME· y *t*-Bu·

i-PenB$_{oBB}$: producido fuera de la caja por desproporción entre dos radicales BME·

Para determinar estas ocho incógnitas, contamos con las mediciones de cuatro productos (biBME, TMPB, *i*-PenB y *i*-PB) y las siguientes ocho ecuaciones:

$$i\text{-PenB} = i\text{-PenB}_{iAB} + i\text{-PenB}_{oAB} + i\text{-PenB}_{oBB} \qquad \textbf{Ecuación VI.1}$$

es la conservación de la masa de *i*-PenB,

$$i\text{-PB} = i\text{-PB}_{iAB} + i\text{-PB}_{oAB} + i\text{-PB}_{oBB} \qquad \textbf{Ecuación VI.2}$$

es la conservación de la masa de *i*-PB,

$$\text{TMPB} = \text{TMPB}_{iAB} + \text{TMPB}_{oAB} \qquad \textbf{Ecuación VI.3}$$

es la conservación de la masa de TMPB,

$$i\text{-PenB}_{oBB} + i\text{-PB}_{oBB} + 2 \times \text{biBME}_{oBB} = i\text{-PenB}_{oAB} + i\text{-PB}_{oAB} + \text{TMPB}_{oAB} \qquad \textbf{Ecuación VI.4}$$

expresa el hecho de que el total de encuentros entre los radicales BME· y *t*-Bu· duplica a los encuentros entre dos radicales BME·,

$$i\text{-PB}_{oBB} = i\text{-PenB}_{oBB} \qquad \textbf{Ecuación VI.5}$$

se deduce del hecho de que la desproporción entre dos radicales BME· genera cantidades estequiométricas de ambos productos,

$$\frac{i\text{-PenB}_{iAB}}{\text{TMPB}_{iAB}} = \frac{i\text{-PenB}_{oAB}}{\text{TMPB}_{oAB}} \qquad \textbf{Ecuación VI.6}$$

$$\frac{i\text{-PB}_{iAB}}{\text{TMPB}_{iAB}} = \frac{i\text{-PB}_{oAB}}{\text{TMPB}_{oAB}} \qquad \textbf{Ecuación VI.7}$$

expresan el hecho de que la relación de productos de los encuentros entre BME· y *t*-Bu· es igual en encuentros geminales y difusivos [Sheldon, 1970], y

$$i\text{-PenB}_{oBB} = i\text{-PB}_{oBB} = \beta \times \text{biBME}_{oBB} \qquad \textbf{Ecuación VI.8}$$

provee la relación de productos de combinación a desproporción de encuentros de radicales BME·. Esta relación se obtiene de la fotólisis de la cetona simétrica (la Ecuación VI.5 esta contenida en esta igualdad).

Estas ocho ecuaciones nos permiten calcular las ocho cantidades desconocidas *i*-PenB_{iAB}, *i*-PB_{iAB}, TMPB_{iAB}, *i*-PenB_{oAB}, *i*-PenB_{oBB} *i*-PB_{oAB}, *i*-PB_{oBB} y TMPB_{oAB} conociendo las fracciones molares (sobre el total de moles de productos) de *i*-PenB, *i*-PB, biBME y TMPB.

Para obtener las cantidades individuales reemplazamos las Ecuaciones VI.1, VI.2, VI.3, VI.5 y VI.8 en la Ecuación VI.4 para obtener:

$$(2 + 4\times\beta) \times \text{biBME}_{oBB} = \text{TMPB} + i\text{-PB} + i\text{-PenB} - (i\text{-PenB}_{iAB} + i\text{-PB}_{iAB} + \text{TMPB}_{iAB}) \qquad \textbf{Ecuación VI.9}$$

Si reemplazamos VI.2, VI.3 y VI.8 en VI.6 obtenemos:

$$\frac{i\text{-PenB}_{iAB}}{TMPB_{iAB}} = \frac{i\text{-PenB} - i\text{-PenB}_{iAB} - \beta \times biBME_{oBB}}{TMPB - TMPB_{iAB}} \qquad \textbf{Ecuación VI.10}$$

que luego da:

$$\frac{i\text{-PenB}_{iAB}}{TMPB_{iAB}} = \frac{i\text{-PenB} - \beta \times biBME_{oBB}}{TMPB} \qquad \textbf{Ecuación VI.11}$$

De manera similar, obtenemos la Ecuación VI.12 en la relación entre i-PB_{iAB} y $TMPB_{iAB}$ reemplazando las ecuaciones VI.1, VI.3, VI.5 y VI.8 en VI.7.

$$\frac{i\text{-PB}_{iAB}}{TMPB_{iAB}} = \frac{i\text{-PB} - \beta \times biBME_{oBB}}{TMPB} \qquad \textbf{Ecuación VI.12}$$

Si reemplazamos ahora VI.11 y V.I.12 en VI.9 se obtiene una ecuación donde $TMPB_{iAB}$ es la única incógnita y reagrupando se tiene:

$$TMPB_{iAB} = TMPB \times \frac{(TMPB + i\text{-PB} + i\text{-PenB}) - (2 + 4 \times \beta \times biBME_{oBB})}{(TMPB + i\text{-PB} + i\text{-PenB}) - 2 \times biBME_{oBB}}$$

Ecuación VI.13

Las ecuaciones resueltas para el resto de los valores, Ecuaciones VI.14 a VI.20, son entonces:

i-$PB_{oBB} = \beta \times biBME_{oBB}$, y **Ecuación VI.14**

i-$PenB_{oBB} = \beta \times biBME_{oBB}$ **Ecuación VI.15**

ambas ya conocidas de la Ecuación VI.8,

$$i\text{-PenB}_{iAB} = (i\text{-PenB} - \beta \times biBME_{oBB}) \times \frac{TMPB_{iAB}}{TMPB} \qquad \textbf{Ecuación VI.16}$$

$$i\text{-PB}_{iAB} = (i\text{-PB} - \beta \times biBME_{oBB}) \times \frac{TMPB_{iAB}}{TMPB} \qquad \textbf{Ecuación VI.17}$$

de las Ecuaciones VI.11 y VI.12 respectivamente, y

$TMPB_{oAB} = TMPB - TMPB_{iAB}$ **Ecuación VI.18**

i-$PB_{oAB} = i$-$PB - i$-$PB_{iAB} - i$-PB_{oBB} **Ecuación VI.19**

i-$PenB_{oAB} = i$-$PenB - i$-$PenB_{iAB} - i$-$PenB_{oBB}$ **Ecuación VI.20**

de las ecuaciones de conservación de masa.

VII- Experiencias de IR resueltas en el tiempo

Los experimentos de espectroscopía infrarroja en el picosegundo se llevaron a cabo en Alemania como parte del proyecto por Dr. Christian Reichardt y Dr. Dirk Schwarzer, del Max-Planck-Institute of Biophysical Chemistry en Göttingen. Se realizaron con un sistema láser basado en un amplificador regenerativo de Ti:Zafiro de 1 kHz (longitud de onda de 800 nm, ancho de pulso de 100 fs y energía del mismo de 700 μJ). Los pulsos de excitación de 267 nm fueron producidos triplicando la frecuencia de parte de la luz de 800 nm. La luz UV se atenuó a energías de 0,5-2 μJ/pulso y se usó para excitar la cetona disuelta en *n*-heptano. Los pulsos ajustables en longitud de onda en el infrarrojo medio se generaron a partir de mezcla de *idler* y la señal por diferencia de frecuencia en un amplificador óptico paramétrico [Hamm, 2000][Kaindl, 2000] excitado por pulsos de energía de 250 μJ de la salida del amplificador regenerativo. La luz IR se dividió en haces de análisis y referencia y se enfocó en la celda conteniendo la muestra. En la muestra el haz de análisis fue superpuesto con el haz de excitación. Para evitar contribuciones de señales provenientes de la relajación rotacional de las moléculas el plano relativo de polarización de ambos pulsos se ajustó a 54,7°. Luego de pasar por la celda, ambos haces IR fueron espectralmente dispersados en una red policromadora y sus imágenes detectadas en forma independiente sobre un detector de HgCdTe (2 × 32 elementos). Todo el sistema de excitación-análisis fue purgado con nitrógeno seco para evitar distorsiones espectrales y temporales de los pulsos de IR por las absorciones de CO_2 y agua en el aire. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de flujo de acero inoxidable equipada con gruesas ventanas CaF_2 de 1 mm de espesor (el camino óptico dentro de la celda fue de 0,6 mm).

Los espectros medidos en el IR resueltos en el tiempo para la cetona se compararon con cálculos computacionales de la cetona misma y de los radicales BME· y BME-CO·. Estos cálculos, así como las medidas, fueron realizados por los Dres. Christian Reichardt y Dirk Schwarzer, del Max-Planck-Institute of Biophysical Chemistry en Göttingen. Ellos aplicaron DFT utilizando el paquete de programa ORCA [Neese, 2003][Neese, 2007] desarrollado por Neese y colaboradores. Para aumentar la eficiencia de los cálculos se usó la aproximación de resolución-de-identidad (RI) [Neese, 2003]. Dado que este procedimiento requiere un funcional no-híbrido, se eligió el funcional de Becke-Perdew, BP86 [Becke, 1988][Perdew, 1986]. Se aplicó el set de bases de valencia triple-ζ de Ahlrichs [Schaefer, 1992], TZVPP, con tres sets de funciones de polarización en todos los átomos, a los cuales se pueden agregar funciones difusas de sets de bases de valencia triple-ζ polarizadas con consistencia de correlación de Dunning (por lo tanto, aug-TZVPP)

[Kendall, 1992]. Adicionalmente, la aproximación RI requiere una base auxiliar de ajuste de Coulomb (TZV/J) para el set de bases de valencia triple-ζ, que fue tomado de la biblioteca TURBOMOLE [Eichkorn, 1995]. Siguiendo recomendaciones de Neugebauer y Hess [Neugebauer, 2003] para cálculos al nivel de teoría RI-DFT/TZVPP, se utilizó un factor de corrección de 1,004 para la conversión de frecuencias de vibraciones harmónicas a frecuencias de vibraciones fundamentales.

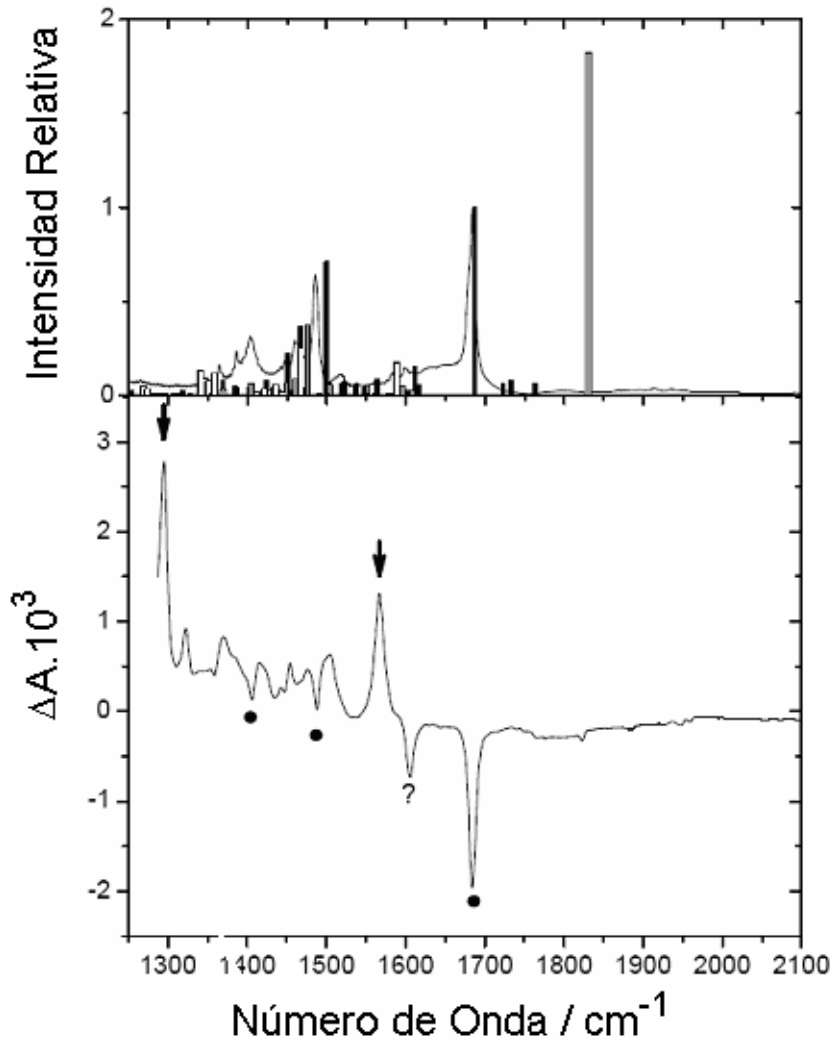


Figura VII.1: Arriba: espectro estacionario en el infrarrojo para la cetona (línea negra) junto con el espectro calculado para la misma cetona (barras negras), para el radical BME-CO· (barras grises) y para el radical BME· (barras blancas). Abajo: espectro transiente de diferencia de absorción en el IR 1,3 ns después de la excitación a 267 nm. Los círculos marcan las bandas blanqueadas del compuesto original y las flechas marcan las dos nuevas bandas de absorción principales. La banda blanqueada marcada con el signo de interrogación puede deberse a una impureza aun no identificada.

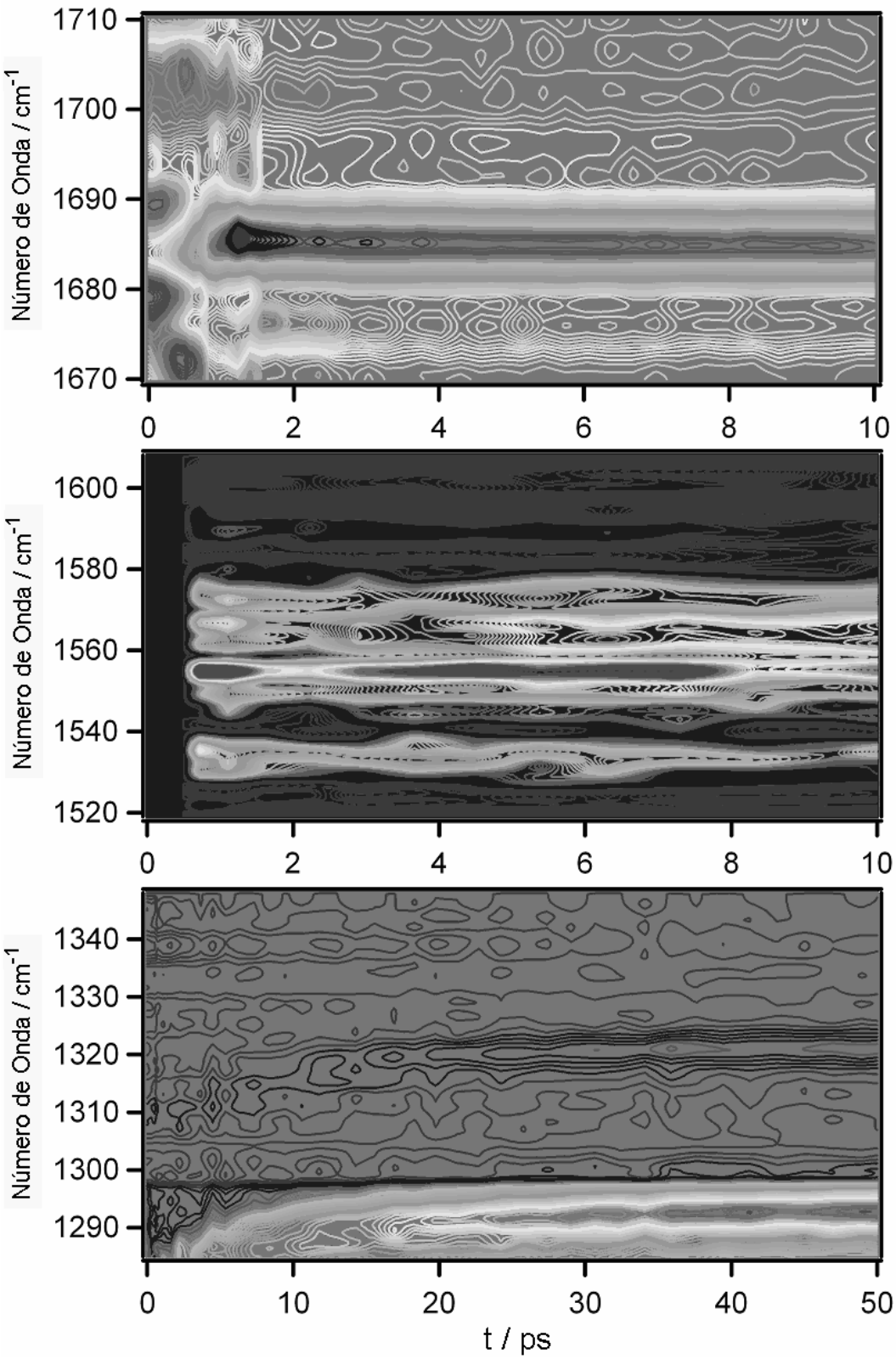


Figura VII.2: Evolución temporal de las bandas de estiramiento del enlace CO: blanque en S_0 (arriba), nuevas bandas de absorción en $^3\pi,\pi^*$ (medio), y $^1n,\pi^*$ (abajo). Al cubrirse diferentes zonas espectrales en las medidas individuales, los valores de tiempo cero no se igualan en forma exacta. En el diagrama inferior (notar la escala de tiempos mayor) la banda se desplaza hacia la ventana de observación mientras ocurre el enfriamiento vibracional en una escala de tiempo de ~10 ps.

VIII- Cálculo del radio hidrodinámico del radical (1-bifenil-4-il-1-metil-etilo (BME·)

A partir del trabajo de Edwards [Edward, 1970] puede estimarse el volumen de una molécula orgánica teniendo en cuenta los elementos que la componen y los tipos de uniones que presentan. En el caso del radical BME· se tienen 3 C de tipo alquilo, 12 C de tipo aromático, 6 H unidos a C alquílicos y 9 H unidos a C aromáticos. La Ecuación VIII.1 muestra el cálculo para el volumen hidrodinámico, teniendo en cuenta los volúmenes de cada elemento. Luego suponiendo una forma esférica para la molécula, puede calcularse el radio de van der Waals, y duplicando éste, el valor de σ (Ecuación VIII.2).

Volumen ($Å^3$) = 3 × 5,6 $Å^3$ + 12 × 8,1 $Å^3$ + 6 × 5,7 $Å^3$ + 9 × 5,3 $Å^3$ = 195,9 $Å^3$

Ecuación VIII.1

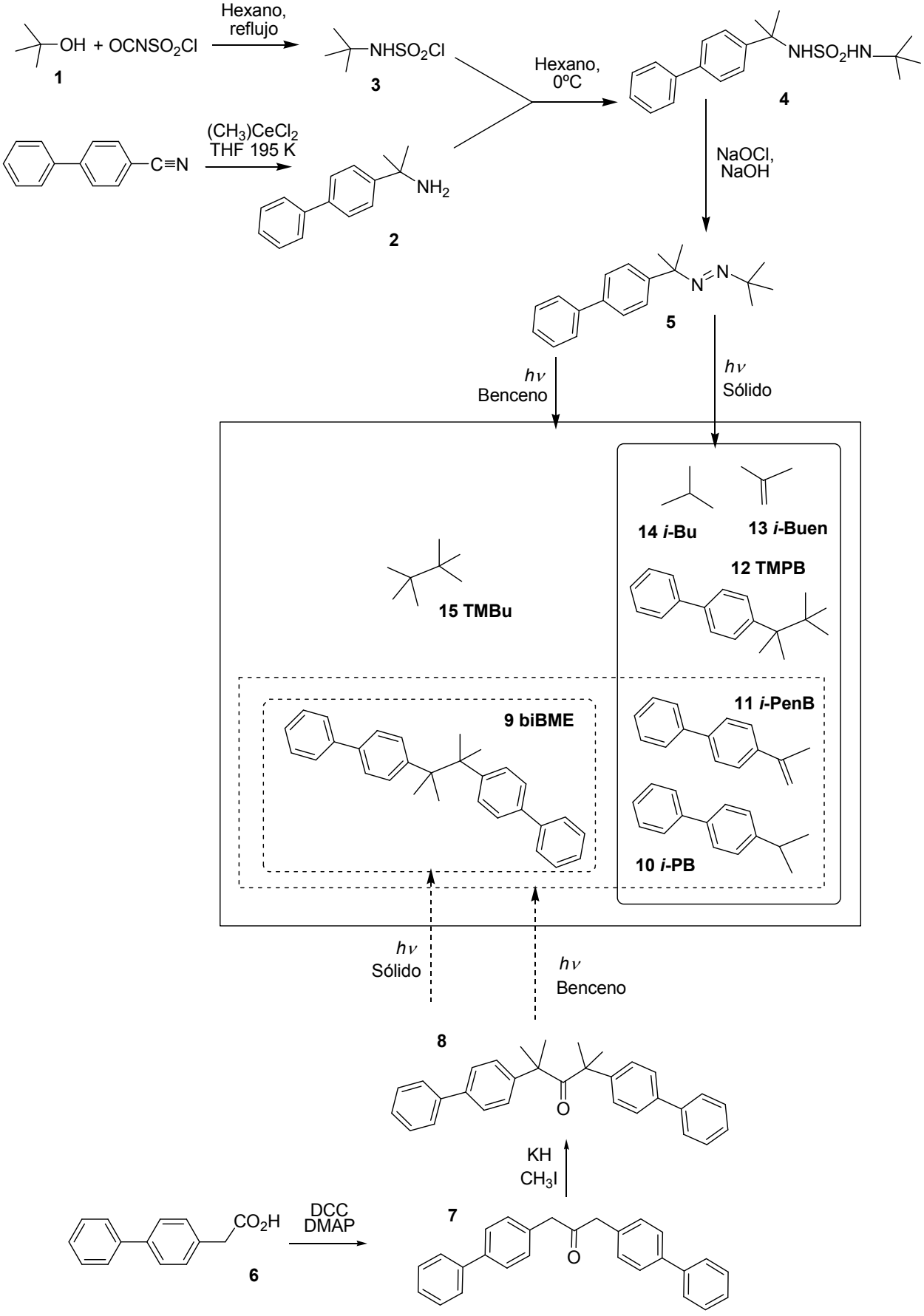
$$\sigma = 2.\sqrt[3]{\frac{Volumen.3}{4\pi}} = 7{,}2Å$$ **Ecuación VIII.2**

El trabajo de Bondi [Bondi, 1964] agrupa átomos de H y C dando volúmenes para la entidad CH_n y distingue entonces los C alifáticos según cuantos átomos de H tengan unidos y los aromáticos dependiendo a qué tipo de C estén unidos (a H, a C alquílico o a C aromático). Los volúmenes de cada entidad y la cantidad de las mismas para el radical BME· están en la Tabla VIII.1.

Tabla VIII.1: Volúmenes por unidad para el cálculo del valor de σ para el radical BME·.

Entidad	*Volumen por unidad ($Å^3$)*	*Cantidad*
C (C·)	5,53	1
CH_3	22,7	2
CH aromático	13,4	9
C aromático unido a C alquílico	9,20	1
C aromático unido a C aromático	7,88	2

El valor de σ que se obtiene en este caso es igual al anterior usando los datos del trabajo de Edward (7,2 Å), difiriendo ambos diámetros calculados en menos del 0,1 %.


Hexano,
reflujo
OH + OCNSO2Cl
1
NHSO2Cl
3
Hexano,
0ºC
NHSO2HN
4
(CH3)CeCl2
THF 195 K
C≡N
NH2
2
NaOCl,
NaOH
N=N
5
hν
Benceno
hν
Sólido
14 i-Bu
13 i-Buen
12 TMPB
15 TMBu
9 biBME
11 i-PenB
10 i-PB
hν
Sólido
hν
Benceno
8
O
KH
CH3I
7
O
CO2H
DCC
DMAP
6