

DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DE 2,5-DIIODOTIOFENO EN ACETONITRILLO Y METANOL.

Florencia González¹, Adelaida J. Ávila¹, Marta S. Díaz¹, Olga S. Herrera¹, Jorge D. Nieto² y Silvia I. Lane²

¹Departamento de Química, F.C.N., U.N.P.S.J.B. Km 4, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. (susanah@unpata.edu.ar).

²Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Centro Laser de Ciencias Moleculares, Departamento de Físicoquímica, U.N.C. Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

Introducción

Si bien la fotoquímica de los compuestos aromáticos y heteroaromáticos halosustituídos ha recibido considerable importancia durante los últimos años, es escasa la información cinética existente sobre las reacciones del tiofeno y sus derivados.

En este trabajo se estudia descomposición fotoquímica de 2,5-diidotiofeno en acetonitrilo y metanol y se determina el coeficiente de velocidad de pseudo-primer-orden a temperatura ambiente.

Experimental

La concentración inicial de las soluciones de 2,5-diidotiofeno en acetonitrilo y metanol fue variada entre $8,0 \times 10^{-5}$ – $1,2 \times 10^{-4}$ M.

La fotólisis se realizó a temperatura ambiente hasta un 25,0 % de conversión, utilizando la radiación proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda=254$ nm) de 6 W de potencia, ubicada a 6 cm de distancia de la celda. Se colocó una malla ennegrecida en la trayectoria del haz para atenuar la radiación a efectos de obtener baja conversión.

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

Los experimentos se realizaron en presencia y ausencia de oxígeno y los cambios de la concentración de 2,5-diidotiofeno, durante la fotólisis, fueron determinados por espectrofotometría UV-visible.

Resultados

Los espectros de absorción de 2,5-diidotiofeno en metanol y acetonitrilo presentan un máximo a 265 nm.

La fotólisis de soluciones de 2,5-diidotiofeno, a 254 nm, produjo cambios en los espectros de absorción que pueden ser atribuidos a la disminución en la concentración de 2,5-diidotiofeno y a la formación de 2-iodotiofeno, iodo y tiofeno.

Se observó un decaimiento exponencial de primer-orden en la concentración de 2,5-diidotiofeno con el tiempo de fotólisis, en los solventes estudiados, hasta una conversión del 25,0 %. No se encontró diferencia en los resultados obtenidos en experimentos con soluciones aireadas o aquellos realizados en atmósfera de N₂.

A partir de los experimentos realizados, se determinó el coeficiente de velocidad de pseudo-primer-orden en esos solventes. Se comparan los coeficientes de velocidad de pseudo-primer-orden de la reacción fotoinducida de 2,5-diidotiofeno en metanol y acetonitrilo, obtenidos en este trabajo, con los que corresponden a otros halotiofenos estudiados en este laboratorio. Los resultados se muestran a continuación:

Halotiofeno	2,5-diiodotiofeno		2-iodotiofeno		2-bromotiofeno	
	Metanol	Acetonitrilo	Metanol	Acetonitrilo	Metanol	Acetonitrilo
$k \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,8±0,1	1,9±0,2	1,9±0,5 [1]	2,1±0,4 [2]	0,51±0,06 [3]	0,49±0,06 [4]

Conclusiones

La determinación de la concentración de 2,5-diiodotiofeno por espectrofotometría UV-visible resultó adecuada en experimentos realizados a conversión inferior a 25,0 % en los solventes estudiados.

La representación del ln de la concentración de 2,5-diiodotiofeno en función del tiempo de fotólisis permitió la determinación del coeficiente de velocidad de pseudo-primero orden para la reacción fotoinducida de 2,5-diiodotiofeno en acetonitrilo y metanol.

No se encontró diferencia en los valores del coeficiente de velocidad obtenidos en soluciones aireadas y en los estudiados en atmósfera de N₂.

Referencias

- [1] Herrera O. S., Nieto J. D., Olleta A.C., Lane S. I. (2011). *J. Phys. Org. Chem.*, 24, 398-406.
- [2] Ylitch I., Herrera O. S., Díaz M. S., Aranguren Abrate J. P., Nieto J. D. y Lane S. I. (2013). XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. AAIFQ. Rosario. Argentina.
- [3] Herrera O.S., Rementería N.R., Nieto J.D. y Lane S.I. (2011). *XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Qca. Inorgánica*. AAIFQ. Córdoba. Argentina
- [4] A. Alís, M. Gutiérrez, O. Herrera, J. Nieto, S. Lane. (2010). *XXVIII Congreso Argentino de Química y 4to. Workshop de Química Medicinal*. AQA Lanús, Argentina