



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

**“Estudio del Comportamiento Fotoquímico del
complejo $[P,N\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPRe(CO)_3Br]$,
RePNN”**

Unidad de Investigación para optar al grado académico de Licenciado en
Química
Departamento de Ciencias Químicas
Universidad Andrés Bello

Juan Carlos Palma Pizarro.

Dra. Nancy Pizarro

DIRECTORA

Santiago de Chile, mayo, 2017.



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

**“Estudio del Comportamiento Fotoquímico del
complejo $[P,N\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPre(CO)_3Br], RePNN$ ”**

Juan Carlos Palma Pizarro.

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Andrés Vega.

Prof. Dr. Pablo Jaque.



Universidad
Andrés Bello

ACTA DE CALIFICACIONES
NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 26 de abril de 2017, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por el alumno **JUAN CARLOS PALMA PIZARRO**, RUT: **16.629.548-3** titulada “**Estudio del Comportamiento Fotoquímico del complejo[P,N{(C₆H₅)₂(C₅H₄N)NHPre(CO)₃Br], RePNN**”

Las calificaciones obtenidas por el **Sr. Juan Carlos Palma Pizarro** en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Andres Vega.

Prof. Dr. Pablo Jaque.

Nota Final Escrito:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química



ACTA DE CALIFICACIONES
NOTA DE PRESENTACIÓN ORAL Y DEFENSA DE
UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 26 de abril del 2017, se realiza la presentación y defensa de la Unidad de Investigación del alumno **JUAN CARLOS PALMA PIZARRO**, RUT: **16.629.548-3** titulada “**Estudio del Comportamiento Fotoquímico del complejo $[P,N\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPre(CO)_3Br], RePNN$ ”**”

Las calificaciones obtenidas por el **Sr. JUAN CARLOS PALMA PIZARRO** en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:		Exposición Oral
Defensa		
Prof. Dr. Andrés Vega.
Prof. Dr. Pablo Jaque.

Nota Final Presentación y Defensa:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química

A mis queridos padres, Juan Carlos y Rossana.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a Jehova Dios por darme salud y la posibilidad de estar aquí en el término de este proceso en la culmine de mi unidad de investigación.

Agradezco a mi familia, mis padres Juan Carlos y Rossana los cuales han sido un apoyo fundamental a lo largo de mi vida, dándome la posibilidad de ingresar a la educación superior, apoyándome en todo momento y en los difíciles dándome una mano y ayudándome a levantarme, porque sin su presencia no hubiese sido posible este termino de proceso, a mi hermana Claudia que en todo momento estuvo pendiente de mí y con su consejo me ayudo en momentos en que lo necesite.

Quiero Agradecer a la Dra. Nancy Pizarro por darme la posibilidad de trabajar junto a ella, la cual siempre tuvo una buena disposición a la hora de enseñar y entregarme las herramientas necesarias para el desarrollo de mi unidad. Dar gracias a Allison Acosta por su tiempo y buena disposición dentro del laboratorio.

Por último, me gustaría agradecer a la Dra. Verónica Paredes, la cual me apoyo aconsejo y guio en el término de este proceso, gracias a ella pude dar termino con éxito este proceso.

*Agradezco al proyecto FONDECYT 1160749 por aportar con el financiamiento y
al proyecto UNAB DI-1253-16/R.*

Índice Paginas	General
Resumen.....	17
Introducción.....	18
Marco teórico.....	20
Contexto.....	20
Fotoquímica.....	20
Primera ley de la fotoquímica.....	21
Segunda ley de la fotoquímica.....	21
Rendimiento cuántico de fotodegradación.....	21
Espectrofotometría UV-Vis.....	22
Ley de Lambert-Beer.....	22
Cinética química.....	23
Velocidad de reacción.....	23
Método de las Ecuaciones Integradas.....	24
Reacción de orden cero.....	24
Reacción de primer orden.....	26
Reacción de segundo orden.....	27
Método de la propiedad.....	28
Expresión de Svante Arrhenius.....	29
Hipótesis.....	31
Objetivo general.....	31
Objetivos específicos.....	31
Trabajo a desarrollar.....	31
Síntesis.....	32
Fotoquímica.....	32
Desarrollo experimental.....	32
Instrumentación.....	33
Métodos.....	33

Resultados y discusiones.....	34
Cinética de las fotolisis.....	34
Solventes poco polares.....	35
Benceno.....	35
Diclorometano.....	38
Cloroformo.....	40
Solventes Polares.....	48
Acetonitrilo.....	48
Etanol.....	50
N,N-Dimetilformamida	52
Discusiones generales.....	63
Conclusiones.....	64
Referencias.....	65

Índice de figuras	Paginas
Figura 1: Representación de tabla periódica de elemento Renio.	18
Figura 2: N,N-imina-renio(I) tricarbonilo.	18
Figura3: [P,N-((C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₄ N)PRe(CO) ₃ Br], RePNBr.	19
Figura 4: Estructura molecular del complejo [P, N-((C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₄ N)NHPre(CO) ₃ Br], determinada mediante R-X. ²	19
Figura 5: Espectro electromagnético.	20
Figura 6: En la figura se muestra el funcionamiento básico de un espectrofotómetro.	22
Figura 7: Representación de [A] en función del tiempo.	25
Figura 8: Representación de Ln[A] en función del tiempo.	27
Figura 9: Representación de una reacción de segundo orden $\frac{1}{[A]}$ respecto al tiempo.	28
Figura 10: Representación gráfica del lnk vs $\frac{1}{T}$ para la determinación de la E_a .	30
Figura 11: complejo [P, N-((C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₄ N)NHPre(CO) ₃ Br].	31
Figura12: Esquema de síntesis del complejo [P, N-((C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₄ N)NHPre(CO) ₃ Br].	32
Figura 13: Espectro RePNN BZN saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	35
Figura 14: Espectro RePNN BZN saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	35
Figura 15: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en BZN saturado en aire a 20° a una $\lambda = 280$ nm.	36
Figura 16: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en BZN saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	37

Figura 17: Espectro RePNN en DCM Saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	38
Figura 18: Espectro RePNN DCM saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	38
Figura 19: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DCM saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	39
Figura 20: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DCM en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	39
Figura 21: Espectro RePNN en CLF saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	40
Figura 22: Espectro RePNN en CLF saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	40
Figura 23: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en CLF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	41
Figura 24: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en CLF saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	41
Figura 25: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en aire, las cuales corresponden a la primera medición.	43
Figura 26: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en argón, las cuales corresponden a la primera medición.	43
Figura 27: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en aire, las cuales corresponden a la segunda medición.	45

Figura 28: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en argón, las cuales corresponden a la segunda medición.	46
Figura 29: Espectro RePNN en ACN saturado aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	48
Figura 30: Espectro RePNN en ACN saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	48
Figura 31: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en ACN saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	49
Figura 32: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en ACN saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	49
Figura 33: Espectro RePNN en EtOH saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	50
Figura 34: Espectro RePNN en EtOH saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	50
Figura 35: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en EtOH saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	51
Figura 36: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en EtOH saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	51
Figura 37: Espectro RePNN en DMF saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	52
Figura 38: Espectro RePNN en DMF saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.	52
Figura 39: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DMF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	53
Figura 40: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DMF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.	53

Figura 41: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en aire, las cuales corresponden a la primera toma de muestras.	55
Figura 42: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en argón, las cuales corresponden a la primera medición.	56
Figura 43: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en aire, las cuales corresponden a la segunda medición.	57
Figura 44: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en argón, las cuales corresponden a la segunda medición.	57
Figura 45: En la figura se observa la pendiente que corresponde a $\frac{-E_a}{R}$ con la cual se puede determinar la E_a .	62

Índice de tablas	Paginas
Tabla 1: Tabla de abreviaciones.	14
Tabla 2: Tabla que muestra los solventes, polares y apolares respectivamente.	32
Tabla 3: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la primera toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes poco polares BZN, DCM, y CLF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.	42
Tabla 4: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en aire, primera medición.	42
Tabla 5: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en argón, primera medición.	43
Tabla 6: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la segunda toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes poco polares BZN, DCM, y CLF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.	44
Tabla 7: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en aire, segunda medición.	44
Tabla 8: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en argón, segunda medición.	45
Tabla 9: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la primera toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes polares ACN, EtOH y DMF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.	54
Tabla 10: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en aire, primera medición.	54

Tabla 11: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en argón, primera medición.	55
Tabla 12: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la segunda toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes polares ACN, EtOH y DMF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.	56
Tabla 13: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en aire, segunda medición.	56
Tabla 14: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en argón, segunda medición.	57
Tabla 15: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes poco polares saturados en aire.	59
Tabla 16: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes poco polares saturados en argón.	60
Tabla 17: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes polares saturados en aire.	60
Tabla 18: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes polares saturados en argón.	61
Tabla 19: En la tabla se observan los datos de constantes de velocidad, su \ln y $\frac{1}{T}$ para la posterior determinación del grafico de Arrhenius.	61

Tabla 1: Tabla de abreviaciones

RePNN	$[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPre(CO)_3Br]$
RePNBr	$[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)PRe(CO)_3Br]$
TDDFT	Cálculos teóricos
MLCT	Transferencia de carga de tipo metal-ligando
CLF	Cloroformo
DCM	Diclorometano
BNZ	Benceno
DMF	Dimetilformamida
EtOH	Etanol
ACN	Acetonitrilo

Resumen

La fotofísica de los complejos de Renio(I) tricarbonilo, durante los recientes años las ha estudiado con gran interés debido a que estos complejos poseen ligandos heterocíclicos, que les confieren interesantes propiedades luminiscentes en la región visible. En general poseen estabilidad y resistencia a la fotodescomposición. Sin embargo, esto depende de la naturaleza de los ligandos que tengan.

Durante esta unidad de investigación se estudió la velocidad de fotodegradación del complejo $[P,N\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPre(CO)_3Br]$, $RePNN$. Para ello se realizó la fotólisis del complejo en solventes con diferentes polaridades, para ver si afectaba de una u otra manera el valor de las constantes de velocidad de primer orden.

Luego se analizaron los espectros de absorción con el equipo UV-Vis para determinar las zonas donde se desplazaban bandas de absorción y determinar así la existencia de fotoproducto o una foto descomposición.

Finalmente se realizaron estudios donde se aplicó una variación de la temperatura (20, 30 y 40°C) para poder determinar si esta tenía relación directa con la ecuación de Arrhenius, y así luego poder determinar las energías de activación para cada solvente.

Introducción.

El renio, de Rhenus, nombre latino del Rin, es un elemento químico, de número atómico 75, que se encuentra en el grupo 7 de la tabla periódica de los elementos y cuyo símbolo es Re, pertenece a la serie química de los metales de transición, el cual corresponde al último elemento natural de la tabla periódica descubierto hasta el momento.

75	186,2 2,4,6,7
5900 3180 21,0	Re
(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	
Renio	

Figura 1: Representación de tabla periódica de elemento Renio.¹

Durante el último tiempo se ha estudiado con gran interés los complejos de Renio (I) tricarbonilo, específicamente los complejos que tienen ligandos bidentados heterocíclicos ya que son capaces de dar intensa luminiscencia en la región visible y son muy estables o resistentes a la fotodescomposición, entre otras características que los hacen muy llamativos.²

En general la emisión luminiscente de los complejos Renio (I) tricarbonilo se asocia con transiciones de transferencia de carga del tipo metal-ligando (MLCT). Se ha estudiado que las variaciones en la estructura de los ligandos que no son carbonilos producen efectos considerables en las energías de la transición y rendimiento cuántico de emisión.³ A diferencia de los ligandos bidentados N,N que han sido estudiado con más énfasis en este último tiempo, han sido menos estudiados los ligandos P, N los cuales pueden conferir diferentes propiedades, debido a su efecto trans-[1,7].

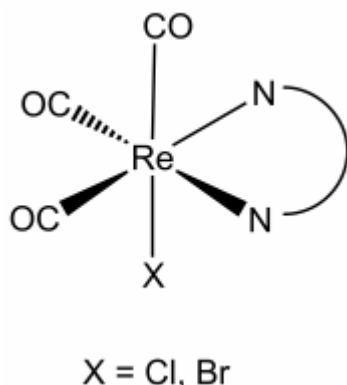


Figura 2: N,N-imina-Renio(I) Tricarbonilo.²

En contraste con los complejos con ligandos N,N-bidentados, que presentan intensa luminiscencia con rendimientos cuánticos de emisión orden de (0.01-0.3) y tiempos de vida de emisión del orden de los cientos de nanosegundos, los complejos con ligandos P,N como $[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)PRe(CO)_3Br\}]$, $RePNBr$ (Figura 3), muestran un bajo rendimiento cuántico de emisión de menos (del orden 0.001), y también poseen cortos tiempos de vida del orden de los nanosegundos.

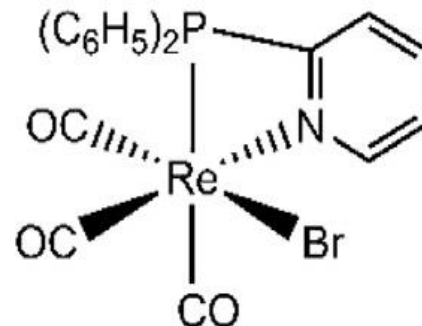


Figura 3: $[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)PRe(CO)_3Br\}]_2$, $RePNBr$.²

En el desarrollo de esta unidad se quiere poner a prueba la resistencia a la fotodescomposición el cual se llevara a cabo con el objetivo de estudiar el comportamiento fotocinético del complejo $[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPRe(CO)_3Br\}]$, ($RePNN$) (figura 4), teniendo en cuenta que la caracterización fotofísica de este ya ha sido realizada mediante técnicas espectroscópicas, y a diferencia de su homólogo $RePNBr$, el estado excitado responsable de la emisión es de tipo intraligando $\pi \pi^*$.

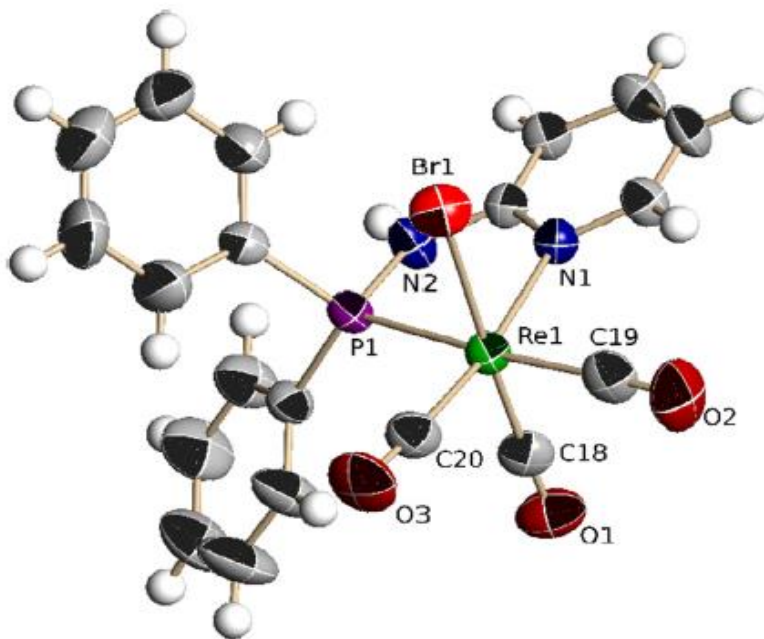


Figura 4: Estructura cristalina del complejo $[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPRe(CO)_3Br\}]_4$.⁴

Marco teórico

Contexto

Con el fin de que se entiendan los tópicos que se desarrollarán durante esta unidad de investigación es necesario explicar algunos conceptos básicos para una mayor comprensión de los temas a tratar.

En primer lugar, la **fotoquímica** corresponde a una de las ramas de la química, que está encargada de estudiar las transformaciones químicas que son provocadas por la absorción de luz visible (radiación electromagnética). Una molécula en su estado basal (no excitada) puede llegar a absorber un quantum (cantidad de energía mínima) de energía lumínica, lo que produce una transición electrónica y pasa de un estado basal a un estado excitado.^{4,5,6}

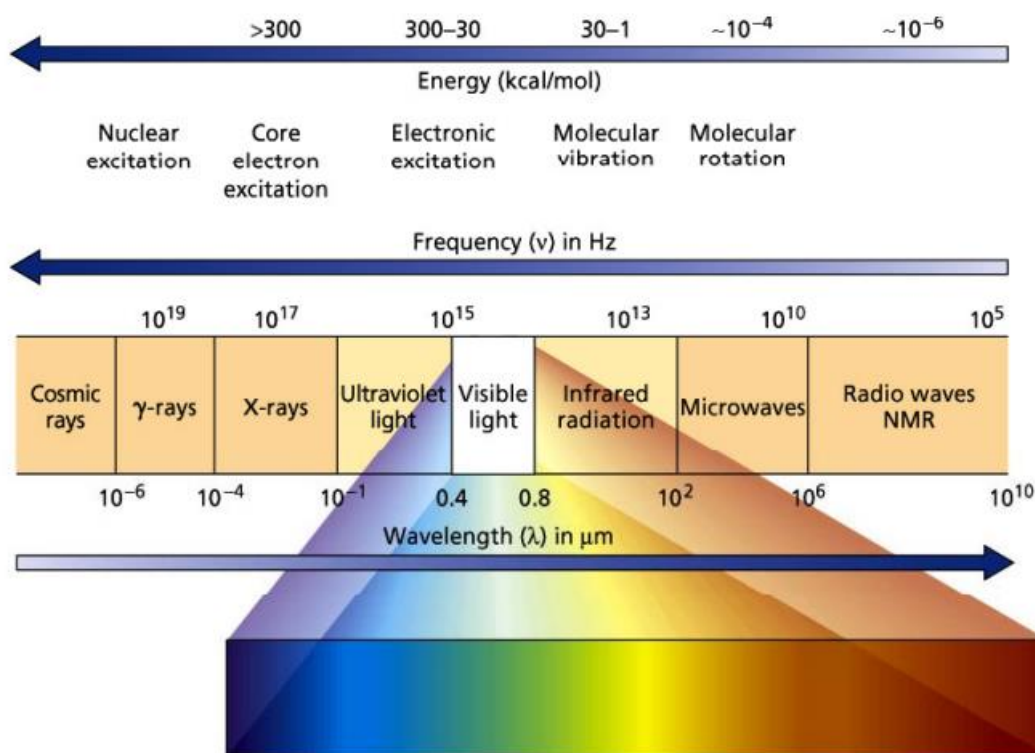
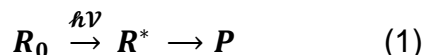


Figura 5: Espectro electromagnético.⁸

La fotoquímica está regida por 3 reglas, que describiremos brevemente ya que serán de suma importancia en el desarrollo de nuestro trabajo. La **primera ley de la fotoquímica**, que corresponde a la Ley de Grotthuss – Draper, establece que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que dé a lugar a una reacción fotoquímica, expresándose de la siguiente forma (Ec.1):



Donde:

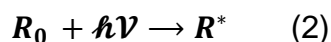
R_0 : Estado basal.

R^* : Estado excitado.

P : Producto.

$h\nu$: Fotón.

La **segunda ley de la fotoquímica** está establecida por la Ley de Stark-Einstein que habla de la equivalencia fotoquímica en la forma: “Cada molécula que interviene en una reacción fotoquímica absorbe un quantum de luz “o, en otras palabras, una reacción fotoquímica es un proceso monocuántico⁹, esto puede ser representado de la siguiente forma (Ec. 2):



Entonces podemos ver que se necesita un quantum de energía para pasar de una molécula en su estado basal a su estado excitado.

De la segunda ley de la fotoquímica se desprende lo que se conoce como el **rendimiento cuántico de fotodegradación**, el cual está expresado por la siguiente ecuación:

$$\phi_{photodeg.} = \frac{N.^{\circ} \text{ de moléculas de reactivo destruidas o de producto formadas por unidad de tiempo}}{N.^{\circ} \text{ de quantum absorbidos por unidad de tiempo}}$$

ó:

$$\phi_{photodeg.} = \frac{N.^{\circ} \text{ de moléculas de reactivo destruidas o de producto formadas por unidad de tiempo}}{N.^{\circ} \text{ de einsteins absorbidos por unidad de tiempo}}$$

Cada molécula absorbe un quantum de energía y produce una molécula excitada. Si cada una de estas moléculas excitadas da lugar a una molécula de producto, el rendimiento cuántico es uno.⁹

Para entender de una manera más práctica la obtención de los datos que fueron recopilados durante el estudio que se llevó a cabo es necesario tener un conocimiento más detallado de la **Espectrofotometría UV-Vis.** Esta técnica se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para realizar este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma (Figura 6).^{10,11}

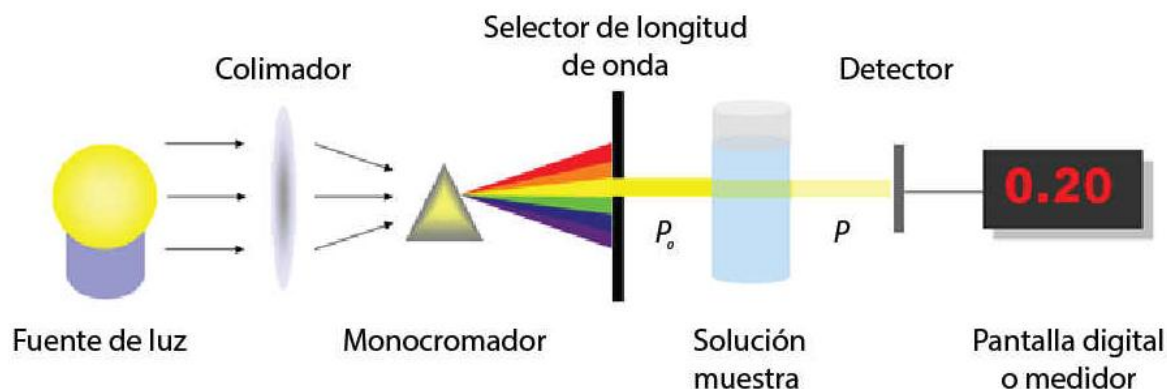


Figura 6: En la figura se muestra el funcionamiento básico de un espectrofotómetro.¹²

Para una sustancia en solución, la absorción de la luz en general sigue la **Ley de Lambert-Beer**, la cual establece una relación entre la absorción de luz y la concentración de la especie en solución.^{13,14,15}

La luz absorbida puede aumentar por tres fenómenos:

- La concentración molar del sustrato estudiado (c).
- La distancia de trayecto óptico (d).
- La capacidad o probabilidad de que un fotón a esa longitud de onda en particular pueda absorberse. Esto se conoce como la absorptividad molar o el coeficiente de extinción molar (ε).

La Ley de Lambert-Beer queda expresada de la siguiente forma:

$$A = \varepsilon c d$$

Donde:

A = Absorbancia.

Teniendo en cuenta el funcionamiento y uso del espectrofotómetro, éste se utilizó para seguir la **cinética química**, que consiste en el estudio de las velocidades de las reacciones químicas. La cinética química introduce la variable tiempo en el estudio de las reacciones químicas y estudia el cambio que siguen los reactivos para convertirse en productos.^{16,17,18}

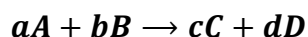
La cinética de reacciones química permite obtener las constantes de velocidad dependiendo del orden al cual pertenezcan. Para saber el orden de una reacción es necesario determinar la **velocidad de reacción**.

Existen varios factores que intervienen en la velocidad de reacción, los cuales mencionaremos a continuación:

- Concentración.
- Temperatura.
- Estado físico de los reactivos.
- Influencia de un catalizador.

Para medir el grado de avance de una reacción química, se define la velocidad de reacción; como la derivada respecto al tiempo de la concentración de alguno de los reactivos o productos que intervienen en la misma.

De esta forma para una ecuación general de la forma:



Entonces la velocidad de reacción puede expresarse respecto a cada reactivo o producto de cualquiera de las siguientes formas.¹⁹

$$V_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad V_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad V_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad V_D = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Dado esto, se cumple la siguiente igualdad:

$$V_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Como se puede apreciar las velocidades en relación con los reactivos tienen coeficientes negativos, ya que la concentración de las sustancias que participan disminuye a medida que transcurre el tiempo, lo que nos indica que están desapareciendo, a diferencia de los productos que son positivas ya que estos se están formando.

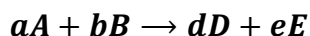
Entre los métodos para determinar orden de reacción, se encuentra el de las ecuaciones de velocidad integradas y de seguimiento de una propiedad proporcional a la concentración, que fueron los utilizados en este trabajo.

Métodos de las Ecuaciones Integradas:

Consiste en asumir un determinado orden para la reacción, se integra la ecuación diferencial de velocidad y se obtiene ecuación integrada que se prueba con los datos de la reacción estudiada.

Reacción de orden cero

Tomando una ecuación de la siguiente forma:



La reacción de orden cero (ordenes parciales y total nulos) sigue una ecuación de la forma que se representará a continuación:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

Luego separando las variables obtenemos lo siguiente:

$$d[A] = -a k dt$$

Posteriormente integrando entre los intervalos de condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a k \int_0^t dt$$

De esta forma, la ecuación integrada de una **reacción de orden cero** es la siguiente:¹⁷

$$[A] = [A]_0 - k_A t$$

Donde $k_A = ak$. Al representar $[A]$ en función del tiempo se obtiene una pendiente $-k_A$ representada a continuación.

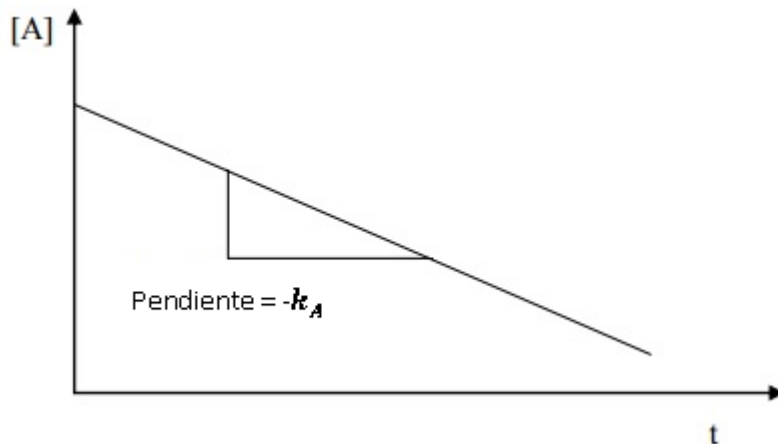
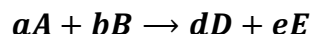


Figura 7: Representación de $[A]$ en función del tiempo.²⁰

Reacción de primer orden

De la misma forma que con el orden cero, tomamos una ecuación de la siguiente forma:



La reacción de orden uno en el reactivo A (ordenes parciales en A y total, iguales a uno) siguen una ecuación de la siguiente forma que se representa a continuación:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

Luego al separar las variables obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt$$

Integrando entre las condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$) y definiendo $k_A = ak$, obtenemos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_A \int_0^t dt$$

Integrando la ecuación de una reacción de primer orden en A queda expresada de la siguiente forma:²¹

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t$$

Al despejar el logaritmo natural podemos obtener la siguiente expresión, la cual corresponde a la **reacción de primer orden**:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

Representando $\ln[A]$ en función del tiempo se obtiene una pendiente $-k_A$ representado a continuación en la figura:

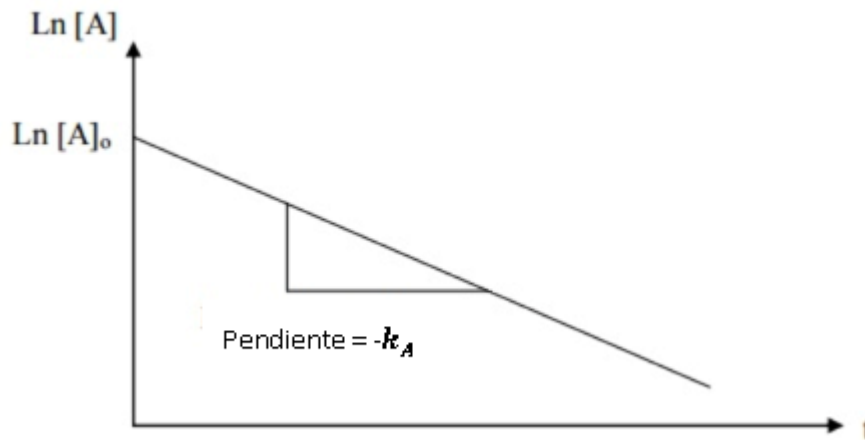
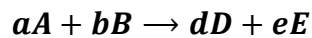


Figura 8: Representación de $\text{Ln}[A]$ en función del tiempo.²⁰

Reacción de segundo orden

Al igual que en la determinación del orden de reacción de orden cero y primer orden se toma una ecuación de la siguiente forma:



La reacción de segundo orden en el reactivo A (orden parcial en A y total igual a dos) siguen una ecuación de la siguiente forma que se representa a continuación:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Luego al separar las variables obtenemos la siguiente expresión:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = a k dt$$

Integrando entre las condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$) y definiendo $k_A = ak$, obtenemos:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_A \int_0^t dt$$

Al integrar podemos obtener que la **ecuación de segundo orden** queda expresada de la siguiente forma:¹⁷

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t$$

Si representamos $\frac{1}{[A]}$ respecto al tiempo si la reacción de segundo orden respecto a A originará una recta de pendiente k_A ($M^{-1} t^{-1}$) y la ordenada en el origen $\frac{1}{[A]_0}$, como se ve representada en la siguiente figura:

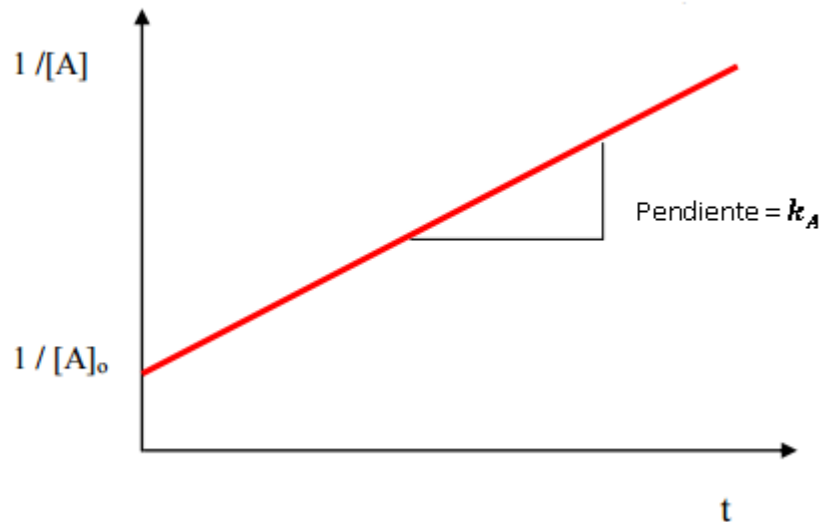


Figura 9: Representación de una reacción de segundo orden $\frac{1}{[A]}$ respecto al tiempo.²⁰

Método de la propiedad

Consiste según una propiedad, por ejemplo, la absorbancia que es proporcional a la concentración.

Se puede expresar la siguiente relación para la propiedad a una ecuación integrada de primer orden:

Asociada a

$$\ln \left(\frac{[]_{\infty} - []_0}{[]_{\infty} - []_t} \right) = k t$$

Donde cada término corresponde a:

$[\]_{\infty}$: Propiedad en el infinito.

$[\]_0$: Propiedad a tiempo $t=0$

$[\]_t$: Propiedad que varía en el tiempo.

Efecto de la temperatura, la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. La **expresión de Svante Arrhenius** relaciona la constante de velocidad k y la temperatura, esta ecuación recibe el nombre de ecuación de Arrhenius.²²

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad / \ln$$

Donde:

k : Corresponde a la constante de velocidad de la reacción. Las unidades dependerán del orden global.

A : Corresponde al factor de frecuencia o factor preexponencial. Es un índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos y sus unidades dependerán de las de k .

E_a : Corresponde a la energía de activación de la reacción, normalmente dada en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

R : Corresponde a la constante de los gases ideales. Si E_a viene dada en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, su valor es $8,31\cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$

T : Corresponde a la temperatura, en grados kelvin

Si se tiene una E_a alta la constante de velocidad será pequeña. La expresión lineal para la ecuación Arrhenius se puede obtener aplicando el logaritmo natural:

$$\ln k = \ln \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} \right)$$
$$\ln k = \ln A + \ln \left(e^{\frac{-E_a}{RT}} \right)$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Esta forma de expresar la ecuación de Arrhenius es útil para determinar la energía de activación de una reacción, ya que, si se determina experimentalmente el valor de la constante de velocidad a distintas temperaturas, la representación de $\ln k$ (y) frente a $\frac{1}{T}$ (x), nos da una línea recta cuya pendiente es $\frac{-E_a}{R}$ y su ordenada en el origen es $\ln A$.^{23,24,25}

Al graficar $\ln k$ vs $\frac{1}{T}$ se obtiene lo siguiente:

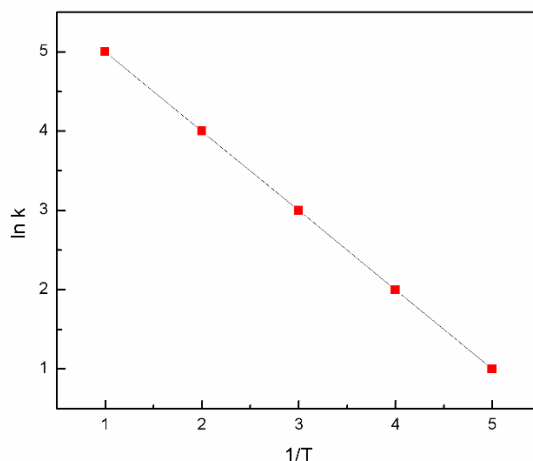


Figura 10: Representación gráfica del $\ln k$ vs $\frac{1}{T}$ para la determinación de la E_a .

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$$y = m x + b$$

Sabiendo que la pendiente es $\frac{-E_a}{R}$ podemos despejar la energía de activación haciendo el siguiente arreglo matemático:

$$-m = \frac{-E_a}{R}$$

$$E_a = m \times R$$

Hipótesis

Dado que la naturaleza de los estados excitados accesibles para el complejo de renio (I) son diferentes debido a la presencia del ligando $(C_6H_5)_2P-NH(C_5H_4N)$, se espera que la velocidad de fotodegradación en el comportamiento fotoquímico, sea más lento que la de su homólogo $RePNBr$.

Objetivo General

- Estudiar el comportamiento fotoquímico del complejo de Renio (I): $[P,N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHRe(CO)_3Br]$ en solventes de diferentes polaridades.

Objetivo Específicos

- Fotoquímica del complejo través de la fotólisis en diferentes solventes y a diferentes temperaturas.
- Determinar las constantes cinéticas de primer orden de fotodegradación.
- Determinar los rendimientos cuánticos de fotodegradación.
- Aislar y caracterizar los fotoproductos de reacción.

De estos objetivos específicos solo se cumplieron los dos primeros ya que fueron los que nos consumieron gran parte del tiempo de esta unidad.

Trabajo a desarrollar

La unidad de investigación se llevó a cabo en el marco del proyecto científico de la Dra. Nancy Pizarro, el cual consiste en sintetizar el complejo de Renio (I) para realizar los estudios fotoquímicos descritos anteriormente.

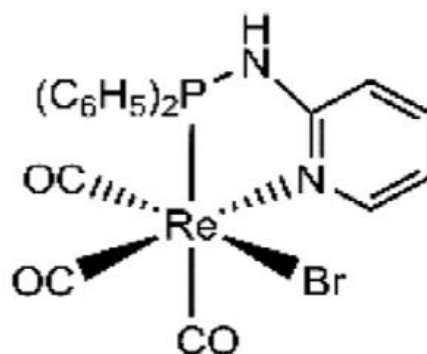
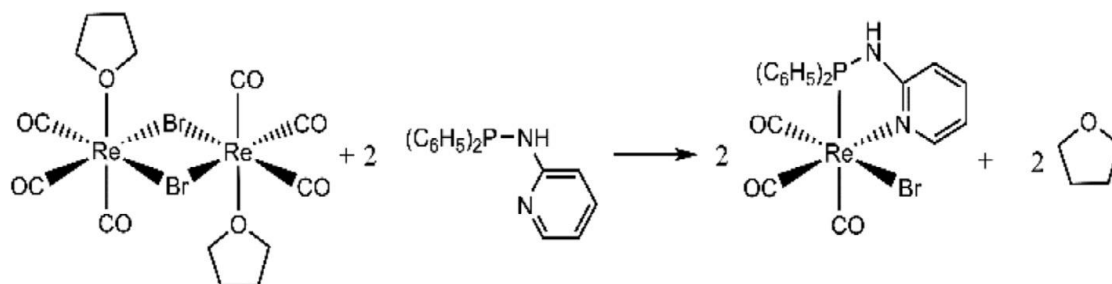


Figura 11: complejo $[P, N-\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHRe(CO)_3Br]$.⁴

Síntesis

La unidad necesitará de la síntesis del complejo [P,N- $\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N)NHPRe(CO)_3Br\}$] a partir de $(Re(CO)_3(OC_4H_8)Br)_2$ y el ligando $(C_6H_5)_2P-NH(C_5H_4N)$ según el esquema descrito a continuación:



Esta síntesis está caracterizada y publicada en la revista Polyhedron 2016 ⁴, donde se observan cada y una de las propiedades de dicho complejo, en esta unidad de investigación se trabajó con el complejo ya sintetizado.

Figura 12: Esquema de síntesis del complejo [P, N- $\{(C_6H_5)_2(C_5H_4N) NHPRe(CO)_3Br\}$].⁴

Fotoquímica

Se estudiará la fotodescomposición del complejo en seis solventes con diferentes polaridades y a diferentes temperaturas, recordando que éste complejo se entregó sintetizado como se mencionó anteriormente.

Desarrollo experimental

Para el desarrollo de esta unidad de investigación se utilizaron los siguientes solventes descritos a continuación:

Tabla 2: Tabla que muestra los solventes poco polares y apolares respectivamente junto al valor de su polaridad, los cuales están ordenados de menor a mayor respecto a su polaridad.

Solventes de baja polaridad	Polaridad	Solventes de alta polaridad	Polaridad
Benceno. (BZN)	2.7	Etanol. (EtOH)	5.2
Diclorometano. (DCM)	3.1	Acetonitrilo. (ACN)	5.8
Cloroformo. (CLF)	4.1	N,N-Dimetilformamida. (DMF)	6.4

Instrumentación

Espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent 8453, para obtener espectros de absorción en el rango de los 250- 500 nm.

Ultrasonic cleaner digital heated, más conocido en el laboratorio como *sonicador*, el cual cumple la importante función de homogenizar las soluciones para un mejor estudio y análisis de cada disolución.

Baño Termorregulador de temperatura el que llevará a cada cubeta a la temperatura requerida ya que consta con un sistema de circulación de agua, LAUDA ALPHA RA 8

Otros materiales que se utilizaron en el proceso de los análisis fueron los siguientes:

- Gradilla para cubetas.
- Espátula de laboratorio.
- Papel parafilm.
- Matraz de aforo de 10 ml.
- Septum para cubeta.
- Pizeta de laboratorio con acetona para lavar.
- Papel ultra suave.
- Cubeta 1 cm de paso óptico estándar
- Cubeta 1cm de paso óptico para purgar.
- Papel aluminio.
- Cilindro de argón.

Métodos

Con la ayuda de una espátula previamente lavada con acetona y luego secada, se tomó una pequeña punta de espátula del complejo RePNN en un matraz de aforo de 10 ml seco y limpio, el cual se enraso con el solvente específico para cada análisis y se llevó a un equipo Ultrasonic cleaner digital heated más conocido como sonicador, para homogenizar de mejor forma la solución, todo matraz fue llevado al sonicador por 5 minutos.

En una segunda etapa, ya homogenizada la solución a análisis, se preparó una cubeta de 1 cm de paso óptico estándar la cual se limpió con acetona y secada adecuadamente, se adicionaron 2 ml de solución. Antes de llevarlo al equipo UV-Vis, se limpiaron las paredes externas de la cubeta con un poco de acetona técnica y la ayuda de un pañuelo de papel ultra suave, para evitar la mayor cantidad de partículas o suciedad que pudiese encontrarse en las paredes de la cubeta. Se tomó otra cubeta para purgar, se realizaron los mismos pasos de limpieza, pero antes de llevarla al equipo UV-Vis, se colocó un septum en la boca de la cubeta y se llevó a un periodo de purga para saturar con argón la cubeta. Antes del proceso se limpió muy bien la aguja del equipo con acetona y luego con la solución que esta disuelto el complejo, luego se coloca la aguja limpia dentro de la cubeta hasta un nivel en el cual pueda burbujear suave y continuamente con argón, empleando una segunda aguja con la finalidad de dejar salir el oxígeno de la cubeta. Este proceso dura 30 minutos, por último se cubrió con papel aluminio la cubeta para que no tuviera contacto con luz y evitar la foto descomposición del complejo. Al terminar el tiempo de purgado se limpia las paredes de la cubeta al igual que la cubeta sin purgar y se coloca en el equipo UV-Vis para el análisis.

En una tercera etapa, se realizó en el equipo UV-Vis y usando un baño regulador de temperatura, el que usando agua que circulando en un circuito para equilibrar la temperatura de la cubeta a 20, 30 y 40 ° C. Para llegar a esta temperatura se dejó cada muestra en reposo por 5 minutos hasta alcanzar equilibrio térmico monitoreándose con un termómetro.

En una cuarta etapa es donde se irradia la cubeta (la cual contiene la muestra) con luz ultravioleta por medio de una lampara UV 366 nm.²⁵ Este proceso se realiza por un periodo de tiempo de 600 segundos (10 minutos). Este procedimiento se llevó a cabo para cada una de las muestras tanto purgadas como no purgadas y por duplicado.

Resultados y Discusiones

Cinética de las fotólisis.

Usando el equipo espectrofotométrico se obtuvo los espectros de absorción del complejo.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de absorción antes y después de irradiar las soluciones en cloroformo a determinada temperatura.

Solventes poco polares.

Solvente: *Benceno*.

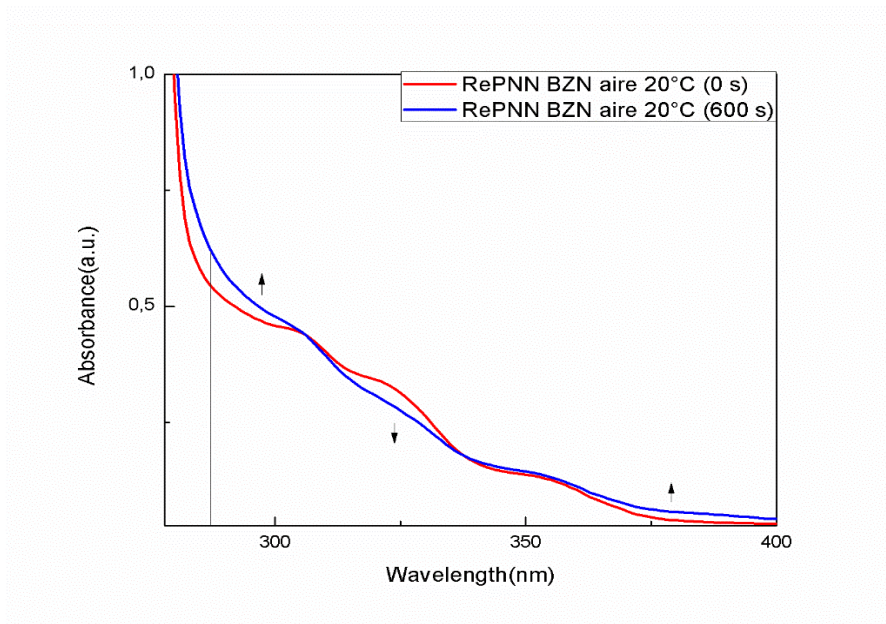


Figura 13: Espectro RePNN BZN saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

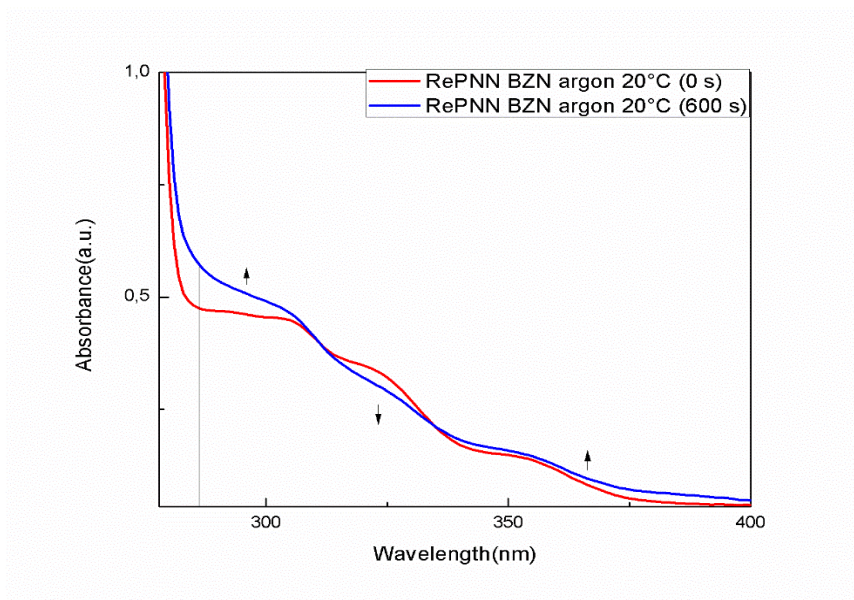


Figura 14: Espectro RePNN BZN saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

Tal como se puede apreciar en la fig. 13 y 14, existen 3 zonas en donde se distinguen cambio de absorción. La banda a 315 nm disminuye, mientras que alrededor de los 280 y 375 nm las bandas aumentan. Esto se puede asociar con desplazamientos del complejo inicial a formaciones de productos, respectivamente. Considerando que la formación de producto se aprecia mejor siguiendo la absorbancia a 280 nm, se prefirió aplicar el método de la propiedad para determinar la k de la reacción. En los gráficos siguientes fig. 15 y fig. 16 se muestra el resultado de probar el siguiente ajuste:

$$\ln\left(\frac{Abs_{\infty} - Abs_0}{Abs_{\infty} - Abs_t}\right) = k t$$

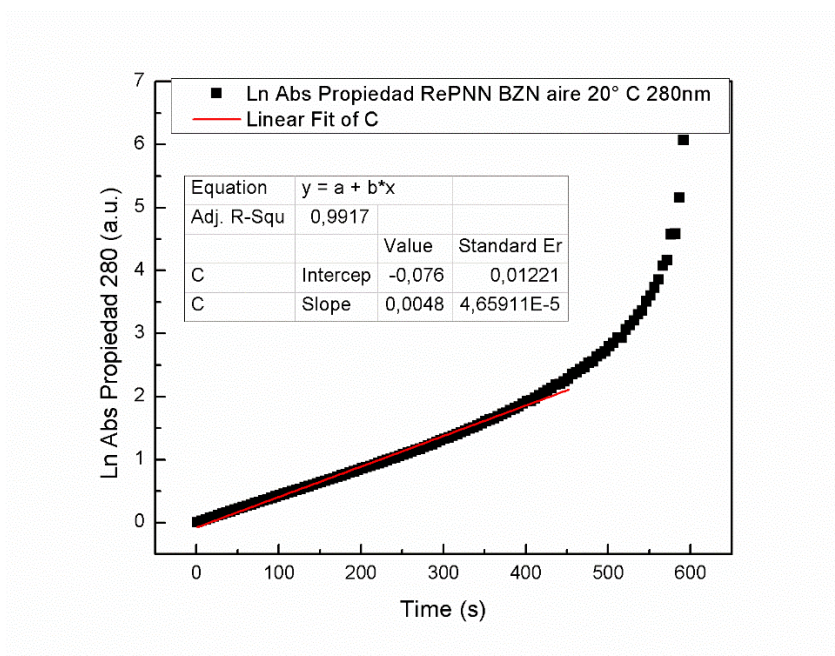


Figura 15: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en BZN saturado en aire a 20°a una $\lambda = 280$ nm.

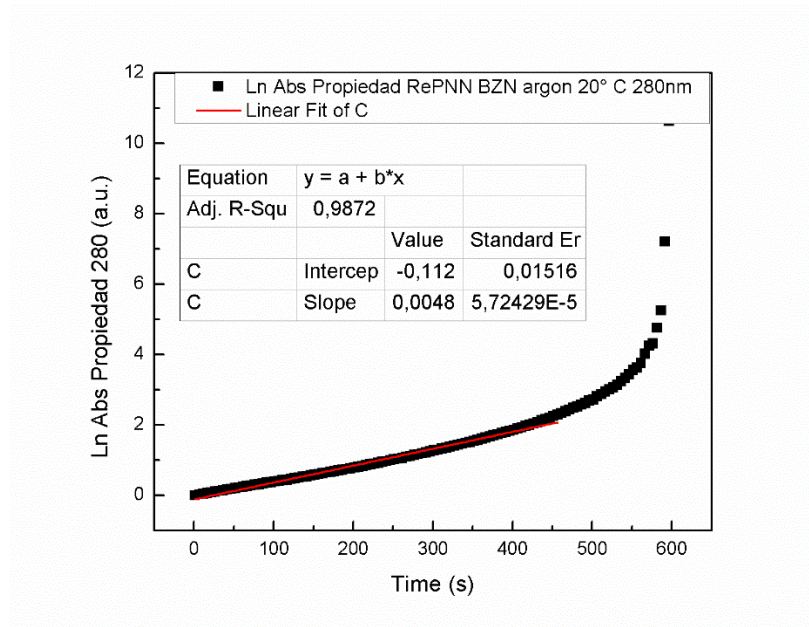


Figura 16: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en BZN saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

De la pendiente de estos gráficos se obtuvo la constante de velocidad k , tomando en cuenta que se analizaron 3 solventes poco polares saturados en aire y en argón y 3 solventes polares igualmente saturados en aire y argón, se establecieron tablas que resumen todos los datos de dichas constantes, para los solventes poco polares estos valores están expresados en las tablas 3 y tabla 6, mientras tanto que para los solventes polares los valores están reflejados en las tablas 9 y tabla 12, ya que constan con una repetición en cada solvente.

Solvente: *Diclorometano*

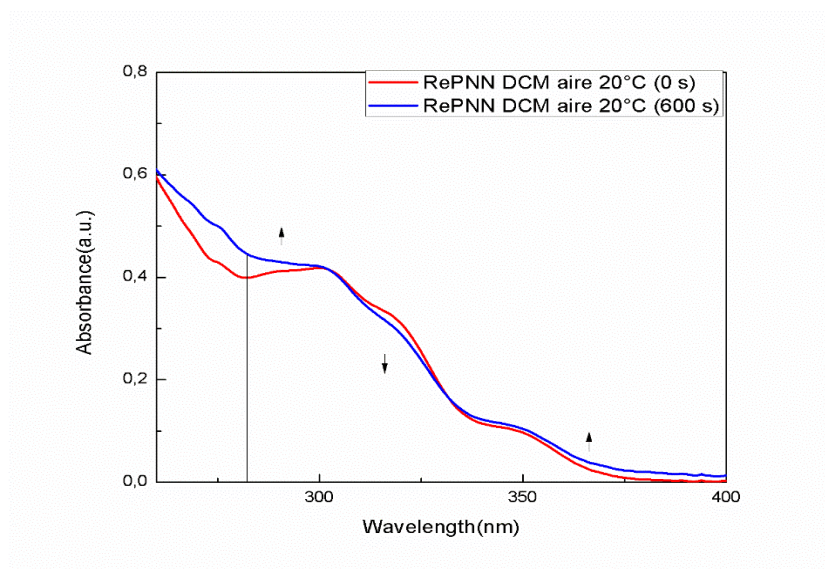


Figura 17: Espectro RePNN en DCM Saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

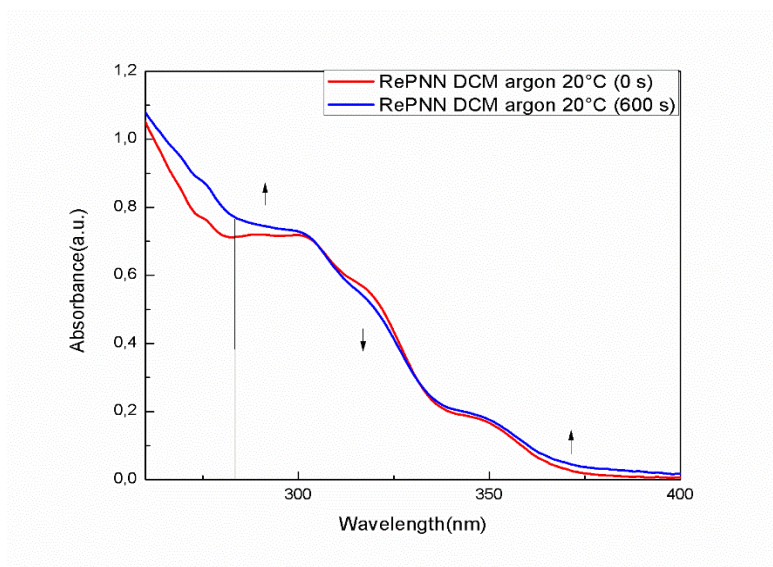


Figura 18: Espectro RePNN DCM saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

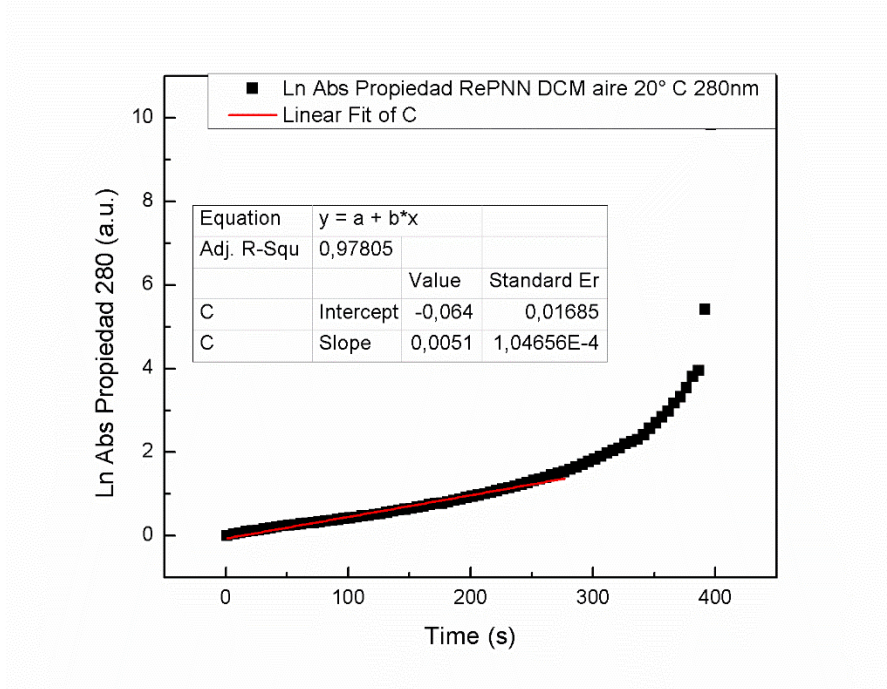


Figura 19: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DCM saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

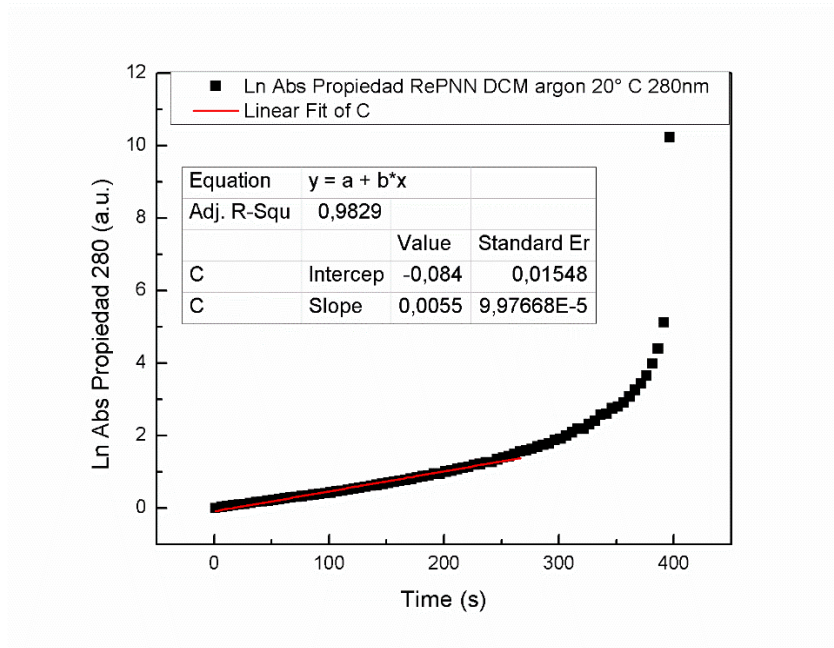


Figura 20: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DCM en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente: *Cloroformo*

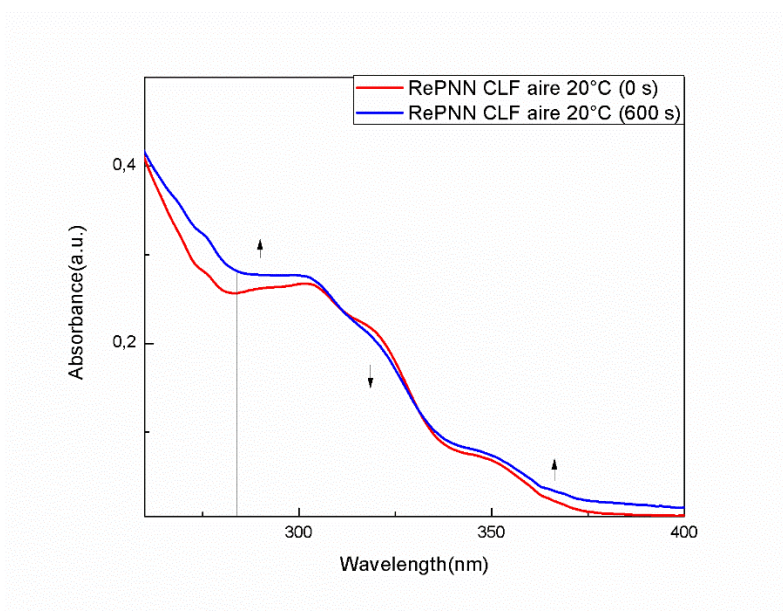


Figura 21: Espectro RePNN en CLF saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

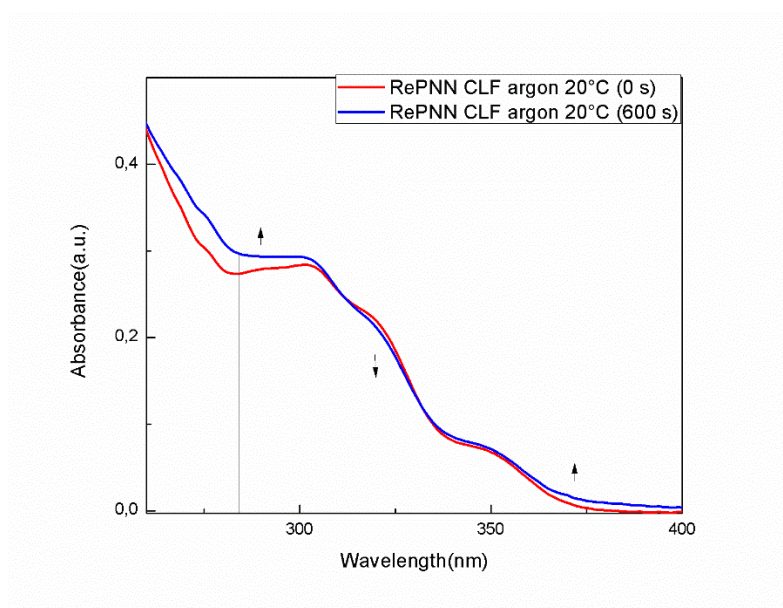


Figura 22: Espectro RePNN en CLF saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

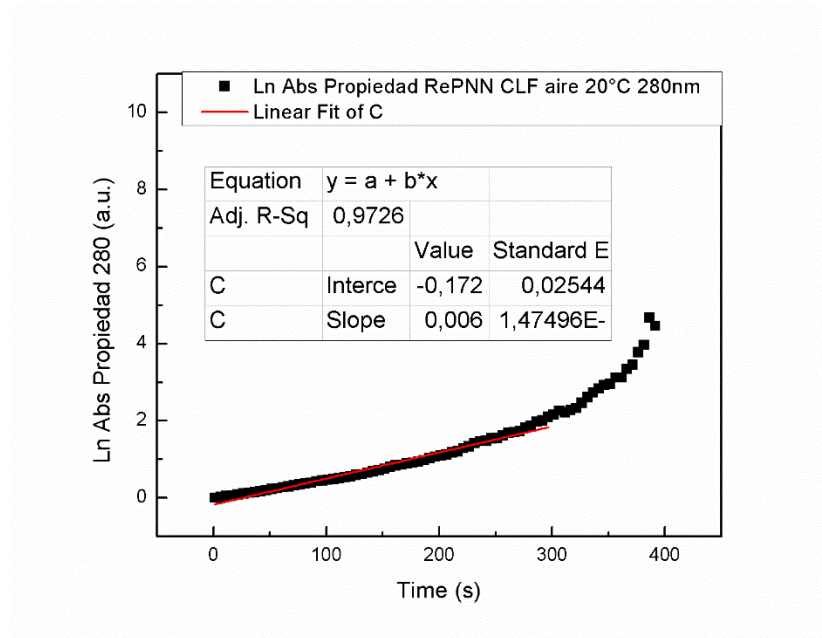


Figura 23: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en CLF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

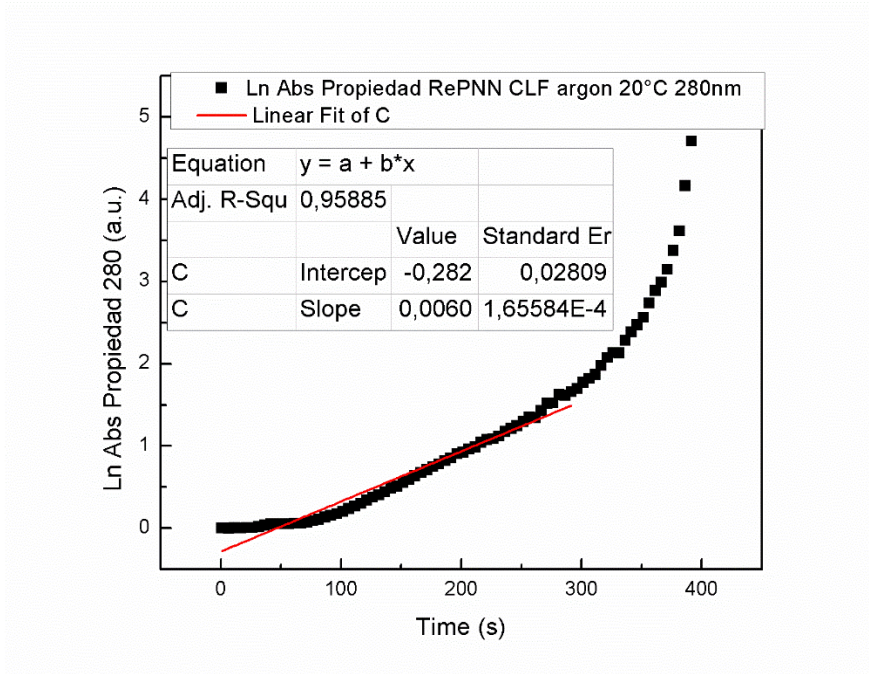






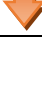




Figura 24: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en CLF saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

Tabla 3: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la primera toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes poco polares BZN, DCM, y CLF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente	Temperatura (°C)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	Δ
<i>BZN</i>	20	5.2	4.6	-0.6
	30	4.6	3.4	-1.2
	40	4.3	4.1	-0.2
<i>DCM</i>	20	3.6	5.5	+1.9
	30	5.3	5.3	0
	40	5.7	5.2	-0.5
<i>CLF</i>	20	6.8	6.0	-0.8
	30	5.4	5.4	0
	40	5.2	5.2	0

Tabla 4: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en aire, primera medición.

Solvente →	BZN	DCM	CLF
Polaridad →	2.7	3.1	4.1
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)
20	5.2 	3.6 	6.8 
30	4.6 	5.3 	5.4 
40	4.3 	5.7 	5.2 

Las flechas se mueven desde un valor alto hacia un valor más pequeño.

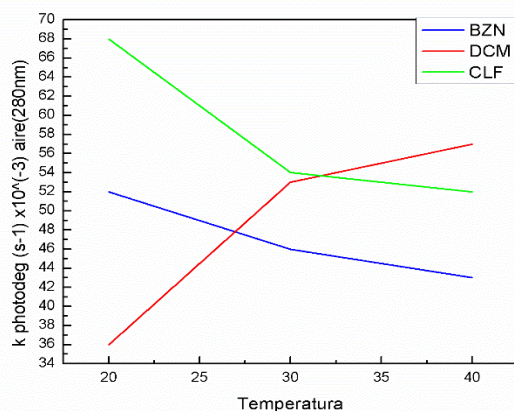


Figura 25: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en aire, las cuales corresponden a la primera medición.

Tabla 5: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en argón, primera medición.

Solvente →	BZN	DCM	CLF
Polaridad →	2.7	3.1	4.1
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)
20	4.6	5.5	6.0
30	3.4	5.3	5.4
40	4.1	5.2	5.2

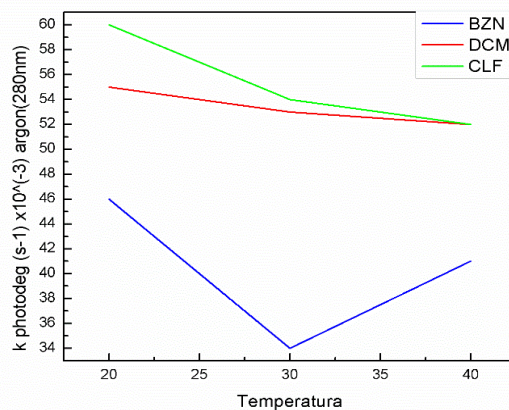


Figura 26: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en argón, las cuales corresponden a la primera medición.

Tabla 6: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la segunda toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes poco polares BZN, DCM, y CLF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente	Temperatura (°C)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	Δ
BZN	20	4.8	4.8	0
	30	4.0	4.1	+0.1
	40	4.3	4.6	+0.3
DCM	20	5.1	5.8	+0.7
	30	5.4	5.3	-0.1
	40	6.2	5.2	-1.0
CLF	20	6.7	6.3	+0.4
	30	5.8	5.5	-0.3
	40	5.4	5.4	0

Tabla 7: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en aire, segunda medición.

Solvente →	BZN	DCM	CLF
Polaridad →	2.7	3.1	4.1
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)
20	4.8	5.1	6.7
30	4.0	5.4	5.8
40	4.3	6.2	5.4

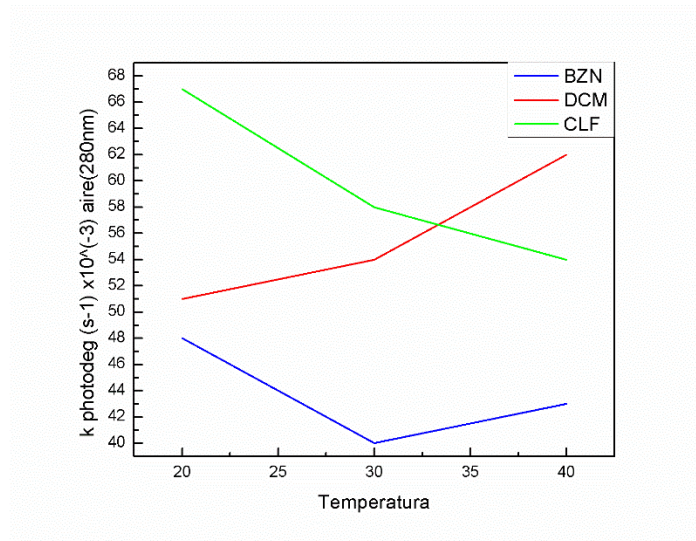


Figura 27: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradacion vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en aire, las cuales corresponden a la segunda medición.

Tabla 8: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes poco polares saturados en argón, segunda medición.

Solvente →	BZN	DCM	CLF
Polaridad →	2.7	3.1	4.1
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)
20	4.8	5.8	6.3
30	4.1	5.3	5.5
40	4.6	5.2	5.4

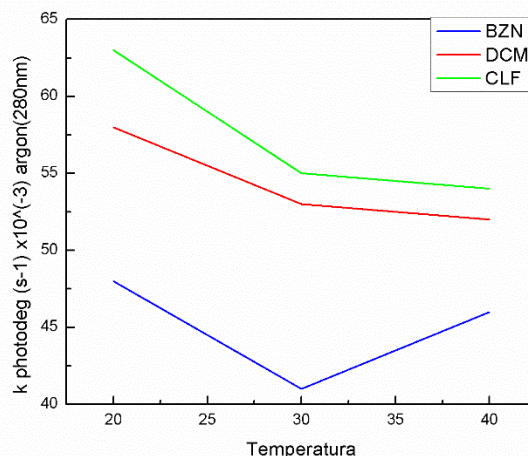


Figura 28: Figura que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes poco polares saturados en argón, las cuales corresponden a la segunda medición.

Casos de baja polaridad saturados en aire.

BZN

A diferencia del DCM, el BZN en las tablas 4 y 7 apoyándonos en las figuras 25 y 27 no se observa ninguna tendencia, ya que los valores de una tabla no son muy parecidos a los de la otra tabla en relación con que cumplan con una tendencia lineal lo que se ve reflejado en los gráficos mencionados anteriormente, al ser valores muy distintos se hace más complicado determinar posibles energías de activación, por esta razón solo podemos obtener las constantes k .

DCM

Al observar las tablas 4 y 7 sumado a lo que nos aportan las figuras 25 y 27, las cuales representan a los solventes de baja polaridad saturados en aire, podemos darnos cuenta de que las constantes de velocidad en DCM siguen un orden de aumento en los valores de k en relación con la temperatura, por lo que se podría determinar una E_a con estos valores como nos dice Arrhenius, para esto es necesario determinar un valor medio y ver si esta tendencia se ve reflejada de tal forma que se vea gráficamente dicha tendencia.

CLF

Si bien para el CLF se observa una tendencia de ir de un valor alto de k a una temperatura más bajas es decir a 20°C, hacia un valor bajo a una temperatura más alta a 40°C de manera lineal como lo indican las tablas 4 y 7, no se puede

concluir que dicha tendencia sea representativa ya que estos valores son tan próximos el uno del otro que al querer colocarlos en un gráfico solo observaríamos una línea casi recta, no obstante en las figuras 25 y 27 podría decirse que se ve una tendencia a una recta, esta será aceptada siempre y cuando la desviación de la media sea necesariamente con valores con un rango de diferencia significativo y no tan próximos, lo cual se hará mas adelante para discriminar la posibilidad de una tendencia negativa a Arrhenius, este comportamiento podría atribuirse a algún tipo de interacciones inter o intra molecular del complejo con el solvente, pero no se puede establecer a ciencia cierta puesto que para saberlo es necesario determinar los fotoproductos de reacción, los cuales como se han dicho en los objetivos no se lograron determinar.

Casos de baja polaridad saturados en argón.

BZN

Como se puede observar en las tablas 5 y 8 se aprecia se forma evidente que los valores de k en 20° y 40 °C son más altos que los de 30°C en ambas tablas por lo que se puede decir que existe una concordancia entre esos valores lo que no es muy lejano a lo observado en la tabla 7 de este solvente, esto se puede ver gráficamente en las figuras 26 y 28 donde se puede observar claramente en color azul la línea que recorre la constante k la que nos indica que no existe una recta en la que se pueda pensar en determinar una energía de activación con estos puntos, puesto que para ello se necesitaría una tendencia a subir el valor a mayor temperatura o en algunos casos de que baje, pero este no es el caso.

DCM

A diferencia con los valores obtenidos en el sistema saturado en aire, en este sistema saturado en argón se puede apreciar que la tendencia de aumentar el valor de la constante k al aumentar la temperatura se invierte, esto se puede ver claramente en los gráficos que se ven invertidos en relación a los saturados en aire, esto nos hace pensar que el sistema puede sufrir algún tipo de interacciones con el solvente ayudado de que no existe O₂, lo que podría de una cierta forma disminuir la constante k al hacerla más lenta a medida de que sube la temperatura, lo que nos podría decir que la ausencia de O₂ ayuda a inhibir la transferencia de energía entre el sistema al aumentar la temperatura.

CLF

En el sistema saturado en argón se observa un comportamiento similar al saturado en aire, esto se ve claramente gracias a las tablas 5 y 8 las que indican un valor decreciente a medida que avanza la temperatura, y se evidencia en las figuras 26 y 28 que tienen una tendencia lineal, pero para

poder determinar que estos valores son representativos es necesario establecer la desviación y concluir con ellos si este resultado se puede establecer que van en contra de la ecuación de Arrhenius.

Solventes Polares

Solvente: *Acetonitrilo*.

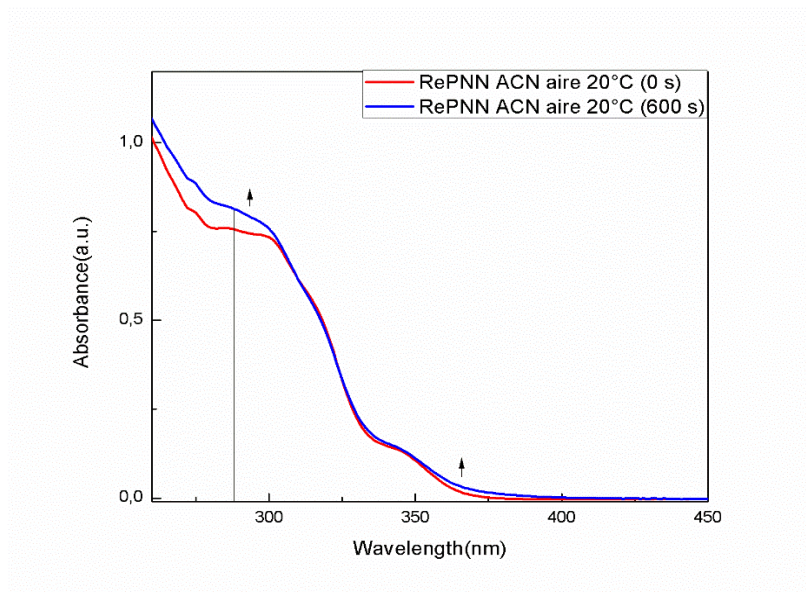


Figura 29: Espectro RePNN en ACN saturado aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

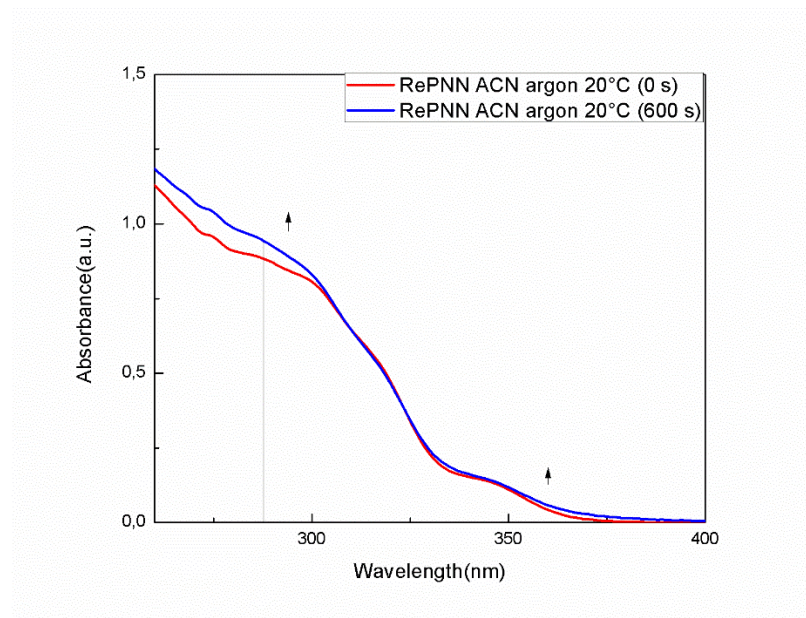


Figura 30: Espectro RePNN en ACN saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

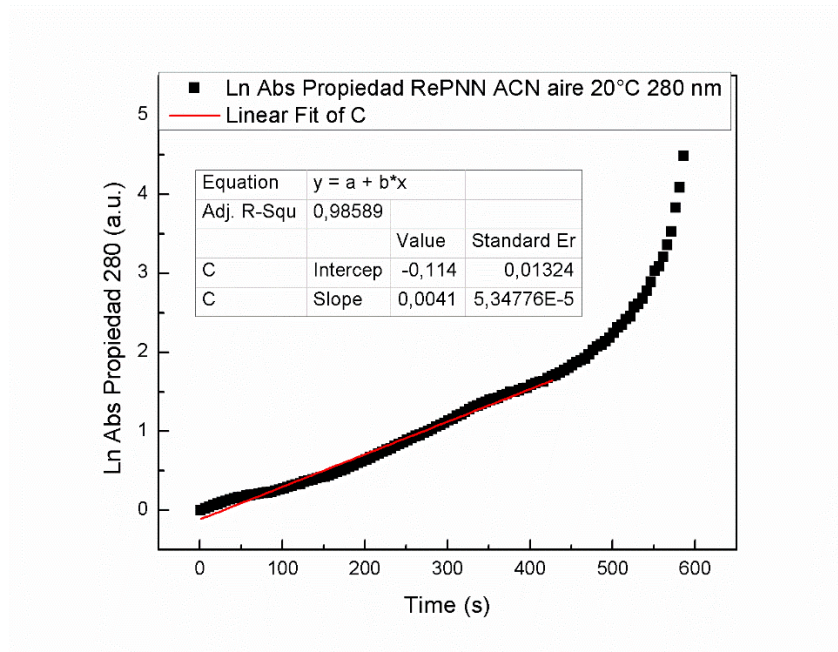


Figura 31: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en ACN saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

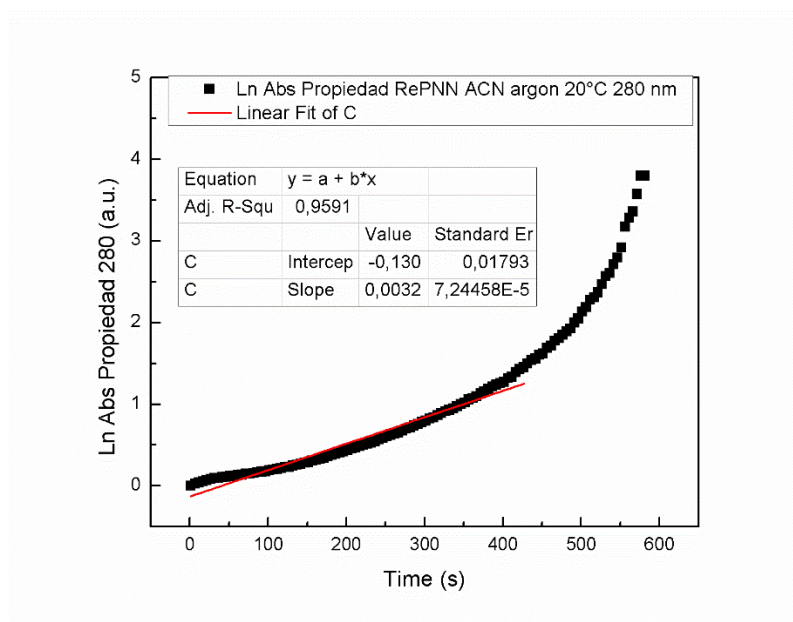


Figura 32: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en ACN saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente: *Etanol*.

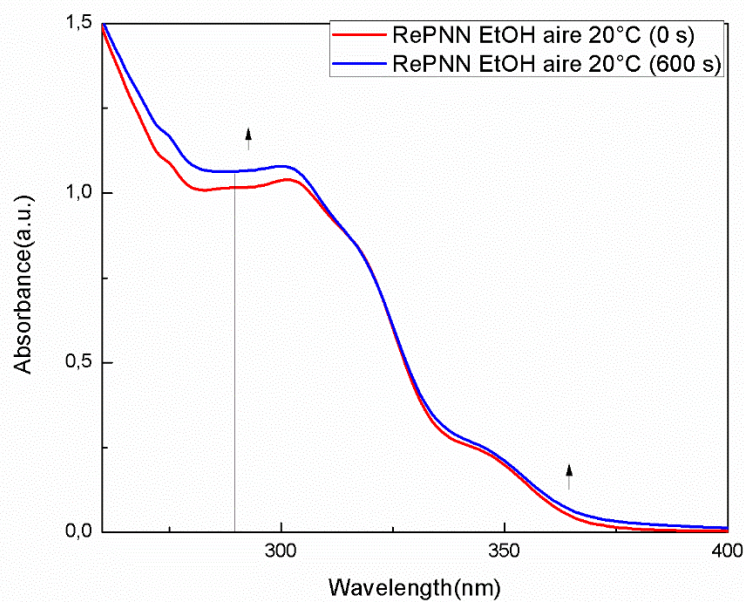


Figura 33: Espectro RePNN en EtOH saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

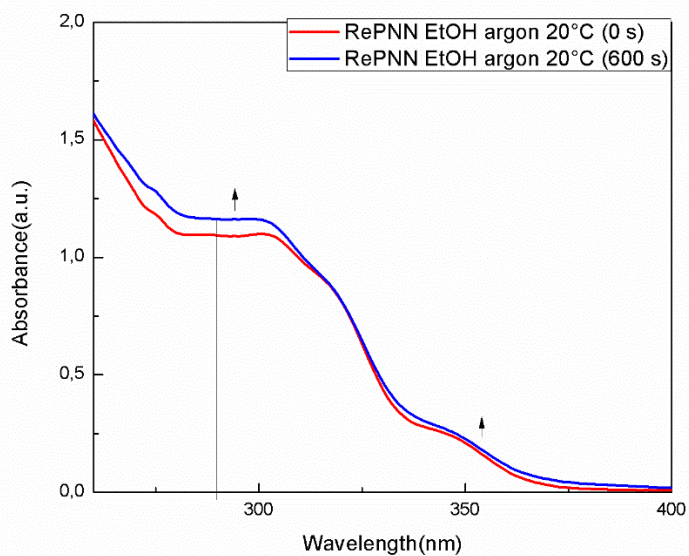


Figura 34: Espectro RePNN en EtOH saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

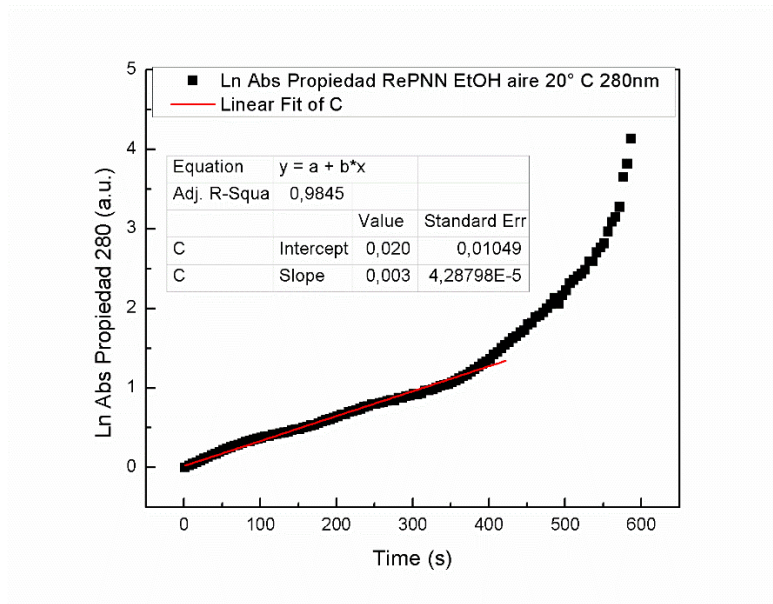


Figura 35: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en EtOH saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

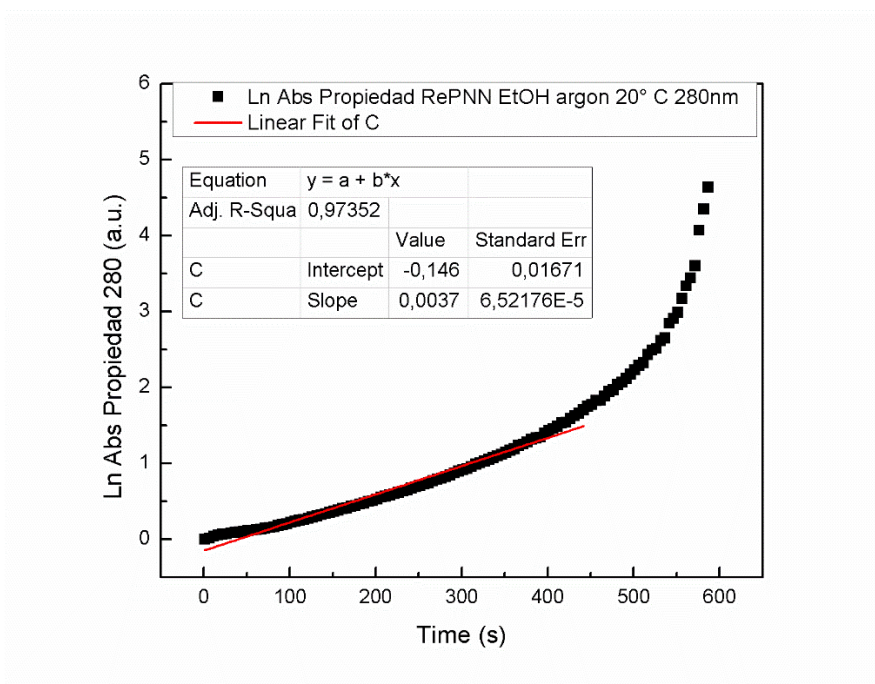


Figura 36: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en EtOH saturado en argón a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente: *N,N*-Dimetilformamida

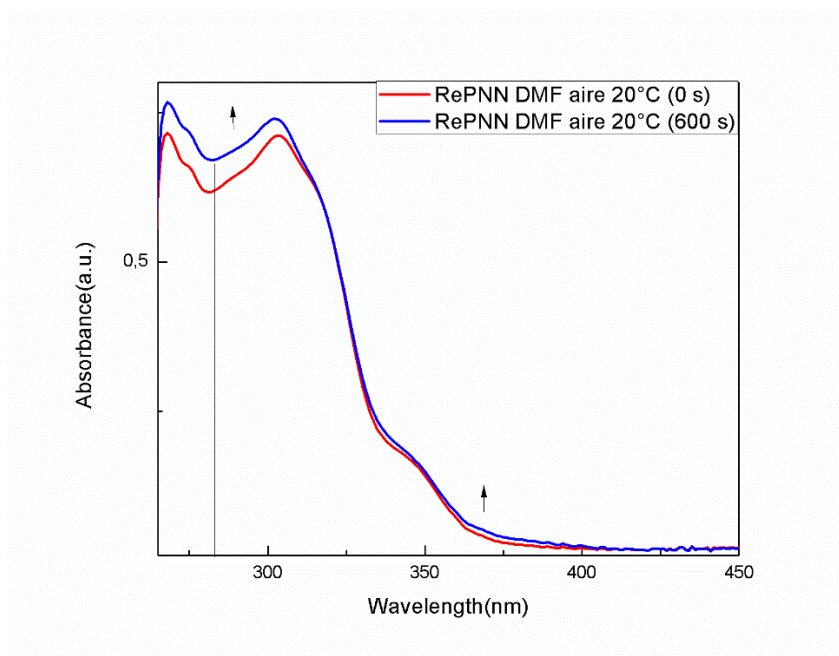


Figura 37: Espectro RePNN en DMF saturado en aire a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

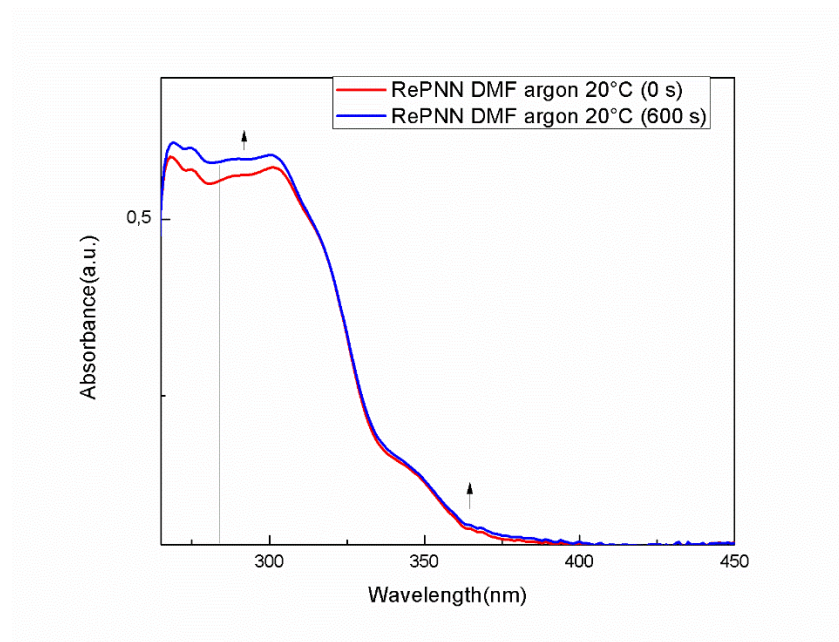


Figura 38: Espectro RePNN en DMF saturado en argón a 20°C antes y después de irradiar por 600 s.

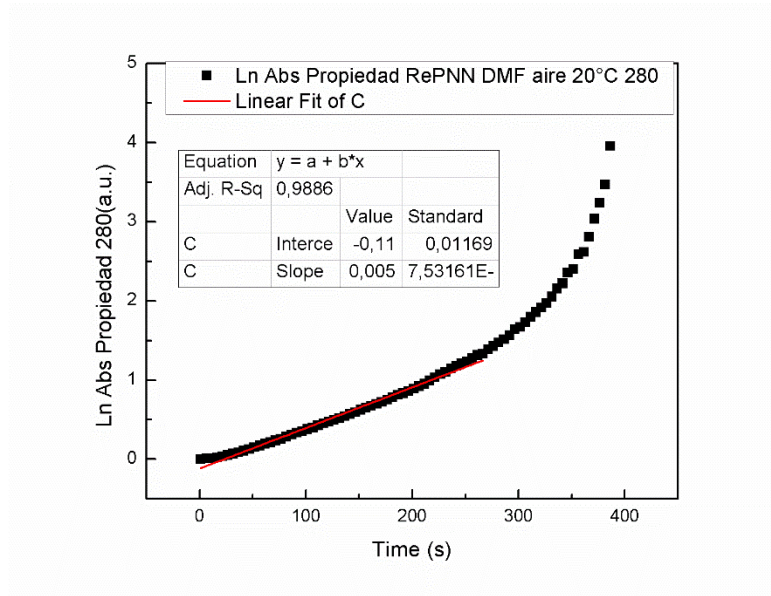


Figura 39: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DMF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

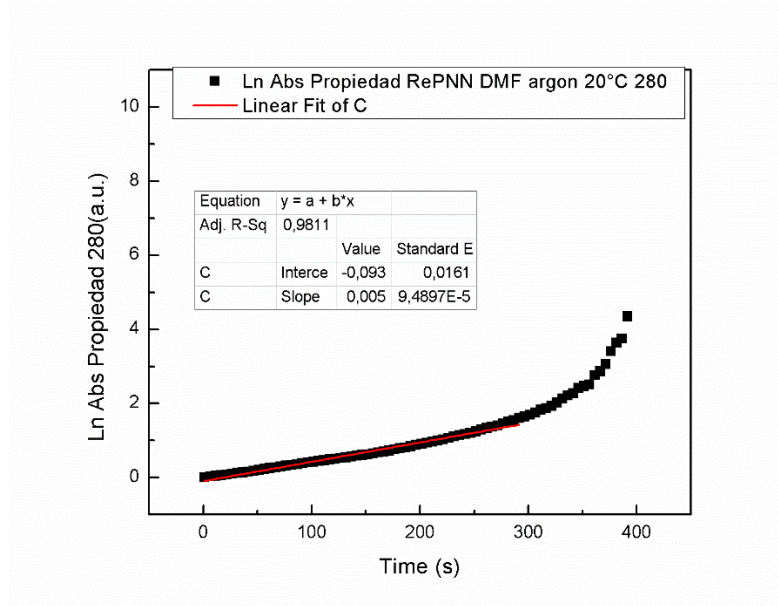


Figura 40: Ln Absorbancia de la propiedad RePNN en DMF saturado en aire a 20°C a una $\lambda = 280$ nm.

Tabla 9: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la primera toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes polares ACN, EtOH y DMF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente	Temperatura (°C)	k_{photodeg} (s⁻¹) x10⁻³ Aire (280nm)	k_{photodeg} (s⁻¹) x10⁻³ Argón(280nm)	Δ
ACN	20	4.1	3.2	-0.9
	30	3.2	3.0	-0.2
	40	3.1	2.8	-0.3
EtOH	20	3.7	4.0	+0.3
	30	3.3	3.3	0
	40	3.1	3.8	+0.7
DMF	20	5.2	7.0	+1.8
	30	4.5	3.8	-0.7
	40	4.2	4.7	+0.5

Tabla 10: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en aire, primera medición.

Solvente →	ACN	EtOH	DMF
Polaridad →	5.2	5.8	6.4
Temperatura °C ↓	k_{photodeg}(s⁻¹) x10⁻³ Aire(280nm)	k_{photodeg}(s⁻¹) x10⁻³ Aire(280nm)	k_{photodeg}(s⁻¹) x10⁻³ Aire(280nm)
20	4.1 ↓	3.7 ↓	5.2 ↓
30	3.2 ↓	3.3 ↓	4.5 ↓
40	3.1 ↓	3.1 ↓	4.2 ↓

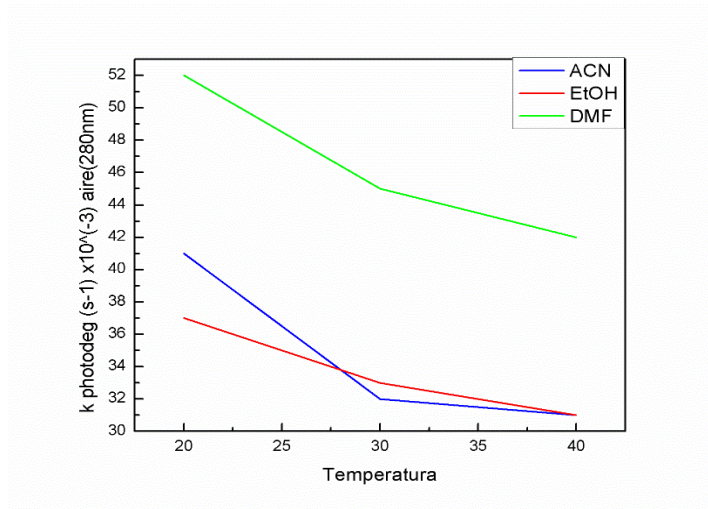


Figura 41: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en aire, las cuales corresponden a la primera toma de muestras.

Tabla 11: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en argón, primera medición.

Solvente →	ACN	EtOH	DMF
Polaridad →	5.2	5.8	6.4
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)
20	3.2	4.0	7.0
30	3.0	3.3	3.8
40	2.8	3.8	4.7

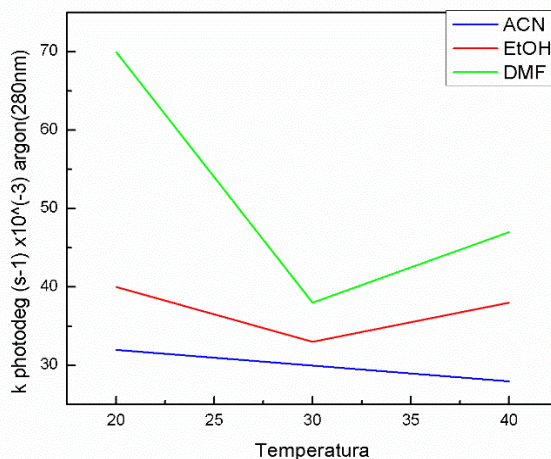


Figura 42: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en argón, las cuales corresponden a la primera medición.

Tabla 12: Tabla de constantes de velocidad k correspondientes a la segunda toma de muestras, en 20, 30 y 40° C saturado en aire y argón en solventes polares ACN, EtOH y DMF respectivamente a una $\lambda = 280$ nm.

Solvente	Temperatura (°C)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	Δ
ACN	20	4.1	3.1	-1.0
	30	2.8	3.0	+0.2
	40	2.7	2.9	+0.2
EtOH	20	3.1	3.7	+0.6
	30	3.6	3.2	-0.4
	40	4.0	3.7	-0.3
DMF	20	5.1	9.0	+3.9
	30	4.4	4.1	-0.3
	40	3.8	4.7	+0.9

Tabla 13: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en aire, segunda medición.

Solvente →	ACN	EtOH	DMF
Polaridad →	5.2	5.8	6.4
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)	$k_{\text{photodeg}} (\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Aire(280nm)
20	4.1	3.1	3.7
30	2.8	3.6	3.2
40	2.7	4.0	3.7

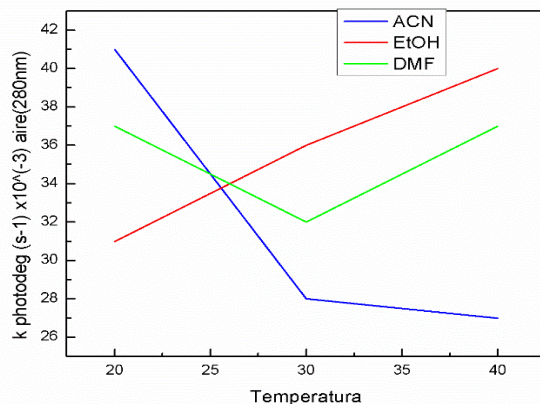


Figura 43: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en aire, las cuales corresponden a la segunda medición.

Tabla 14: Tabla comparativa de constantes de velocidad vs Temperatura de solventes polares saturados en argón, segunda medición.

Solvente →	ACN	EtOH	DMF
Polaridad →	5.2	5.8	6.4
Temperatura °C ↓	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)	$k_{\text{photodeg}}(\text{s}^{-1}) \times 10^{-3}$ Argón(280nm)
20	3.1	3.7	9.0
30	3.0	3.2	4.1
40	2.9	3.7	4.7

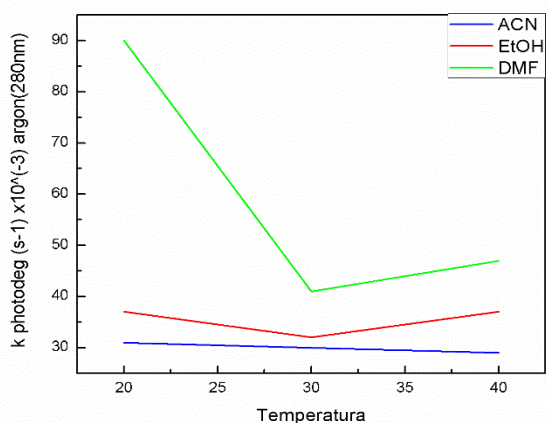


Figura 44: Figura en la que se comparan las constantes de velocidad de fotodegradación vs tiempo a 20, 30 y 40°C, en solventes polares saturados en argón, las cuales corresponden a la segunda medición.

Casos de alta polaridad saturados en aire.

ACN

Al observar los valores de las constantes k que presentan las tablas 10 y 13 podemos darnos cuenta de que siguen una tendencia de ir a la baja al aumentar la temperatura, pero esto no nos dice nada ya que los valores son tan cercanos que es imposible si quiera intentar determinar una energía de activación ya que no existe tendencia según la ecuación de Arrhenius.

EtOH

Para los valores de k que se observan en las tablas 10 y 13 nos e puede concluir nada en relación a si se puede o no calcular una energía de activación ya que al ser valores inversos, es decir que en la tabla 10 disminuyen al aumentar la temperatura y en la tabla 13 aumentan al aumentar la temperatura es difícil establecer una tendencia que nos diga hacia que dirección se desplazan, solo se podría calcular si es que se saca una media y se determinan las desviaciones de estos valores viéndose gráficamente si las constantes tienen un comportamiento según la ecuación de Arrhenius.

DMF

Se observa en las tablas 10 que hay una baja en los valores de constante k a medida que aumenta la temperatura en cambio en la tabla 13 se observan unos valores que son más altos en los extremos, es decir en 20 y 40 °C lo que a decir verdad no nos dice nada, además que son valores prácticamente muy cercanos lo que no nos da una idea de una cierta tendencia para poder determinar si se puede calcular o no la energía de activación, por lo tanto solo podemos dejar expresado los valores de k .

Casos de alta polaridad saturados en argón.

ACN

Se observan valores de constante k que tienen a bajar a medida que aumenta la temperatura, sin embargo, estos valores son tan cercanos que nos e puede decir que existe una tendencia clara por tanto solo se puede determinar que no existe información suficiente para calcular la energía de activación según lo que nos arroja las tablas 11 y 14.

EtOH

Se observa en las tablas 11 y 14 que los valores de constante k de 20 y 40°C son más altos mientras que los de 30°C son más bajos, en este caso no se podría decir que existe tendencia para poder determinar energías de activación por lo tanto solo se puede decir que son valores próximos sin una tendencia clara.

DMF

En las tablas 11 y 14 se observan que los valores de las constantes k en las temperaturas 30 y 40 °C son bastante cercanos mientras que en los 20 °C se observa un gran aumento en su valor, esto podría deberse a que al estar en ausencia de O₂ y contar con una temperatura mas baja la constante en estas condiciones tendiera a aumentar al inverso de lo que uno podría esperar teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius que nos dice que al aumentar la temperatura la constante de velocidad debería ser mayor por un aumento en las colisiones de las partículas, esto podría explicarse si se pudiera determinar los fotoproductos de reacción para saber la conformación de dicho compuesto y determinar si ayuda a las condiciones de temperatura para que la constante sea mucho mayor que en el sistema saturado en aire y que en no se repita esta condición en el sistema saturado en argón a temperaturas superiores, por lo que sería de gran interés poder determinar sus constantes a temperaturas un poco más bajas para ver si esta tendencia va en aumento.

Tabla 15: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes poco polares saturados en aire.

	BZN	Desviación	DCM	Desviación	CLF	Desviación
T °C	k_{photodeg} (s ⁻¹) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s ⁻¹) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s ⁻¹) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$
20	5.0	±0.28	4.4	±1.1	6.8	±0.071
30	4.3	±0.42	5.4	±0,071	5.6	±0.28
40	4.3	±0	6.0	±0.35	5.3	±0.14

Tabla 16: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes poco polares saturados en argón.

	BZN	Desviación	DCM	Desviación	CLF	Desviación
T °C	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$
20	4.7	± 0.14	5.7	± 0.21	6.2	± 0.21
30	3.8	± 0.49	5.3	± 0	5.5	± 0.071
40	4.4	± 0.35	5.2	± 0	5.3	± 0.14

Tabla 17: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes polares saturados en aire.

	ACN	Desviación	EtOH	Desviación	DMF	Desviación
T °C	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$ Aire (280nm)	$\times 10^{-3}$
20	4.1	± 0	3.4	± 0.42	5.2	± 0.071
30	3.0	± 0.28	3.5	± 0.21	4.5	± 0.071
40	2.9	± 0.28	3.6	± 0.63	4.0	± 0.28

Tabla 18: En la tabla se muestra el valor medio de k junto a su desviación en solventes polares saturados en argón.

	ACN	Desviación	EtOH	Desviación	DMF	Desviación
T °C	k_{photodeg} (s¹) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s¹) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$	k_{photodeg} (s¹) $\times 10^{-3}$ Argon (280nm)	$\times 10^{-3}$
20	3.2	±0.071	3.9	±0.21	8.0	±1.4
30	3.0	±0	3.3	±0.071	4.0	±0.21
40	2.9	±0.071	3.8	±0.071	4.7	±0

En las tablas 15 a la 18 se puede observar la media de las mediciones con sus respectivas desviaciones para poder determinar si tienen o no alguna tendencia en relación con la temperatura, para poder discriminar si se puede calcular la energía de activación con la ecuación de Arrhenius.

Al observar cada tabla podemos darnos cuenta que en la tabla 15 los valores de DCM se ven con una clara tendencia a aumentar su constante al aumentar la temperatura como lo indica Arrhenius, por lo tanto, con los valores obtenidos se procederá a calcular su E_a a continuación.

Tabla 19: En la tabla se observan los datos de constantes de velocidad, su \ln y $\frac{1}{T}$ para la posterior determinación del gráfico de Arrhenius.

		Temperatura K	k_{photodeg} (s ¹) $\times 10^{-3}$	$\ln k_{\text{photodeg}}$ (s ¹) $\times 10^{-3}$	$1/T$ (K ¹) $\times 10^{-3}$
DCM	Saturado en Aire	293.15	4.4	-5.43	3.41
		303.15	5.4	-5.22	3.30
		313.15	6.0	-5.12	3.19

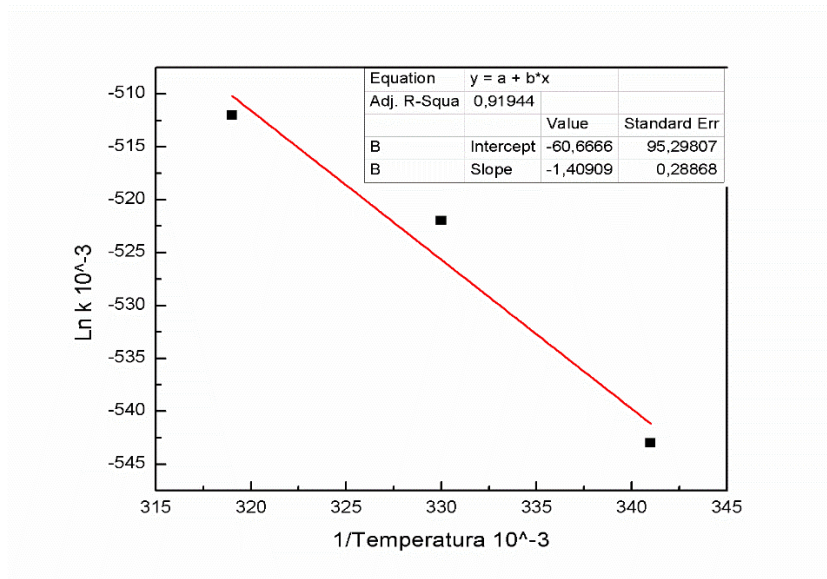


Figura 45: En la figura se observa la pendiente que corresponde a $\frac{-E_a}{R}$ con la cual se puede determinar la E_a .

Ahora para determinar la E_a es necesario hacer el siguiente ajuste:

$$-m = \frac{-E_a}{R}$$

$$m \times R = E_a$$

Al reemplazar los valores obtenidos tenemos lo siguiente:

$$m = -1.4090 \text{ K}$$

$$R = 8.3143 \text{ Jxmol}^{-1}\text{xK}^{-1}$$

De esta forma el valor de la E_a es $11,71 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

No es posible determinar otras E_a puesto que los valores obtenidos en las tablas de resúmenes, es decir, desde la número 15 a la 18 nos indican que al poseer valores tan cercanos entre ellos es imposible calcular las E_a , teniendo en cuenta que el valor obtenido del DCM es muy bajo $11.71 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ podríamos inferir que los valores también son bajos, no obstante, para tener una mayor certeza de esto se debe seguir estudiando y analizando el complejo para poder determinar de forma más exacta que los valores son los que se han determinado dentro de esta unidad.

Discusión general

Se puede apreciar en la tabla que nos da a conocer las diferentes constantes de velocidad k , la cual evidencia una clara incongruencia con lo que uno podría llegar a esperar teóricamente, ya que al aumentar la temperatura uno esperaría que la constante aumentara y que de alguna u otra manera la presencia de argón ayudara en algo a que los valores fuesen distintos a los aireados, sin embargo con las diferentes condiciones no se ven muchos cambios en cada uno de los solventes.

Para el solvente CLF tampoco se aprecia una tendencia clara a la que uno esperaría observar en la práctica, viéndose valores aproximados al orden de $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ lo que nos habla que no hay un comportamiento que uno esperaría al ser expuesto a temperaturas diferentes, solo se observa una pequeña tendencia a la baja de las constantes de velocidad las que no sería representativas, puesto que va de un valor alto con una temperatura de 20° hacia un valor menor a una temperatura más alta de 40°C , lo cual es bastante extraño sabiendo que con la temperatura debería aumentar la constante y no bajar, pero aun así no se puede hablar de una tendencia puesto que los valores son muy parecidos y no hay casi cambios.

Para el solvente DCM se puede apreciar claramente en las tablas que el valor de la constante de velocidad es del orden $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a excepción del valor de 20°C primera medición aireada, podría explicarse que el valor no fue tan cercano a los otros de ambas tablas por prácticas mal ejecutadas a la hora de proceder con la medición de cinética o a contaminación de la cubeta utilizada.

Para el solvente BZN se observa en las tablas que el valor de la constante tampoco varía mucho y es del orden de $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, se observan un par de valores que se desvían de la media.

Al observar el solvente DMF se puede apreciar oscilan en el orden de los $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, viéndose un valor que es diferente a los demás que es el que corresponde a los 20°C purgado.

Al ver las tablas de EtOH podemos observar que no hay casi cambios en las constantes de velocidad tanto aireadas como purgadas con argón, de hecho, los valores no varían en torno al orden de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, existe solo un valor que se repite en ambas mediciones los que corresponden a las primeras mediciones 20°C purgados.

Para el solvente ACN al igual que en los otros dos solventes no se aprecia una tendencia clara, solo se puede observar que existen valores muy similares de constantes de velocidad del orden de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ aproximadamente viéndose solo un valor que está lejos de esta tendencia que sería el aireado a 20°C .

Conclusiones.

- Se obtuvieron constantes de velocidad de fotodegradación del complejo en diferentes solventes y a diferentes temperaturas, las constantes fueron del orden de 10^{-3} s^{-1} .
- No se observa una tendencia de las constantes de velocidad la cual nos da a entender que no existe mucho cambio entre ellas, independiente de cada solvente donde se disolvió el complejo, esto nos habla que lo más probable es que la energía de activación tienda a 0, lo que podría explicar de mejor forma el comportamiento de los valores que nos arrojan las tablas.
- Se observa en los espectros de absorción una banda que se puede asociar al producto y diferente al complejo.
- Al no observarse mucho cambio entre las constantes de velocidad k nos lleva a pensar que la E_a tendería a un valor cercano a 0, lo que explicaría por qué los valores son tan próximos entre las constantes de velocidad en las tablas, sin embargo, se logró calcular una E_a en DCM en un sistema saturado en aire el cual corresponde a $11,71 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Referencias.

1. https://www.google.com/search?q=renio&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjY2d_E6b3TAhWBjZAKHV85CBoQ_AUICCGb&biw=1093&bih=530#imgsrc=gTSqAUxkXUw7HM:
2. Venegas, F., Pizarro, N., Vega, A., *J. Chil. Chem. Soc.*, 2011, 56, 823-826.
3. W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Chemie.* 248 (1941) 269-275.
4. Tuning the photophysical properties of a (P,N)ReI complex by adding a –NH– fragment into a P,N-bidentate ligand: The case of [P,N-((C₆H₅)₂(C₅H₄N)NHPRe(CO)₃Br)]. Pablo Mella , Juan Carlos Palma , Marjorie Cepeda-Plaza , Pedro Aguirre , Jorge Manzur , Germán Günther , Nancy Pizarro , Andrés Vega, *Polyhedron* 111 (2016) 64-70.
5. <https://www.ecured.cu/Fotoqu%C3%ADmica>
6. <https://es.wikipedia.org/wiki/Fotoqu%C3%ADmica>
7. <http://www.textoscientificos.com/fotografia/fotoquimica>
8. [http://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema7%20\[Modo%20de%20compatibilidad\].pdf](http://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema7%20[Modo%20de%20compatibilidad].pdf)
9. https://books.google.cl/books?id=PG1u2E-9Nd4C&pg=PA149&lpg=PA149&dq=segunda+ley+de+la+fotoquimica&source=bl&ots=Yh-2VbY0r&sig=cukJaNJZxf1vrHYAIZsH6gYc_gU&hl=es&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=segunda%20ley%20de%20la%20fotoquimica&f=false
10. https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf
11. <https://es.wikipedia.org/wiki/Espectrofotometr%C3%ADa>
12. https://www.google.com/search?q=espectrofotometria&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwilstSz6r3TAhXHEJAKHdBCAmQQ_AUICCGb&biw=1093&bih=530#imgsrc=3gA21e97WrRcGM:
13. <https://www.uv.mx/personal/aherrera/files/2014/05/L.-Ley-de-Bouguer-Lambert-Beer-0.pdf>
14. https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Beer-Lambert
15. <https://es.scribd.com/doc/85144270/Ley-de-Beer>
16. <http://www.ing.unp.edu.ar/asignaturas/quimica/teoria/cinetica.pdf>
17. https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/miembros/Web_Sofia/GRUPOS/Tema%206.pdf

18. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CINETICAQUIMICAActualizaDO_19881.pdf
19. <http://www.quimitube.com/videos/cinetica-quimica-ecuacion-de-velocidad-constante-de-velocidad-y-orden-de-reaccion>
20. http://ocw.uv.es/ciencias/1-1/teo_cinetica_nuevo.pdf
21. <http://www.qfa.uam.es/labqui/presentaciones/Tema4.pdf>
22. https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci%C3%B3n_de_Arrhenius
23. <http://www.quimitube.com/videos/cinetica-quimica-teoria-8-ecuacion-de-arrhenius>
24. https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci%C3%B3n_de_Arrhenius
25. <http://www.quimitube.com/videos/cinetica-quimica-teoria-8-ecuacion-de-arrhenius>