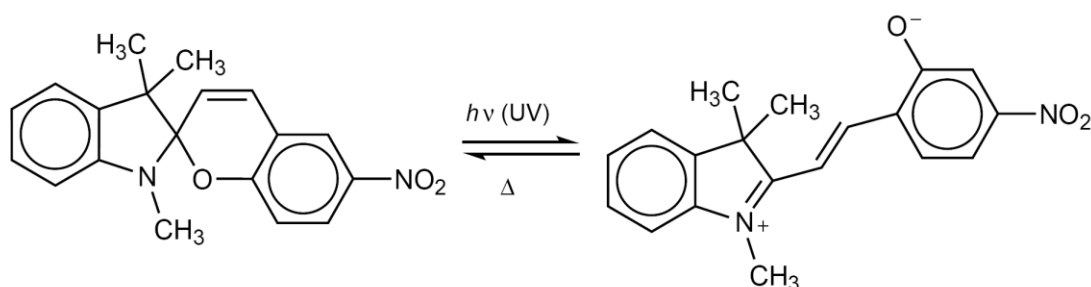


Química Física II**Guía de Trabajos
Prácticos****Fotocromismo****OBJETIVOS**

Ilustrar una experiencia de fotocromismo – cambio de color de un sistema mediante la absorción de luz – en base a la conversión de espiropirano (incoloreado) en merocianina (coloreada), obteniendo el tiempo de relajación, la energía de activación y los parámetros de activación para la reacción de decoloración y los parámetros termodinámicos para el equilibrio térmico entre los dos isómeros.

INTRODUCCIÓN

Fotocromismo es el fenómeno mediante el cual se produce un cambio de color en un medio por acción de la absorción de luz. Entre los llamados “compuestos fotocromáticos”, la familia de los espiropiranos es una de las que más interés ha suscitado en los últimos años debido a su aplicación en vidrios fotocromáticos y memorias electrónicas. Los espiropiranos son compuestos incolores formados por dos grupos heterocíclicos ubicados en planos ortogonales unidos por un átomo de carbono (ver esquema). En solución, la irradiación entre 250 y 380 nm conduce a la ruptura de la unión C-O con formación de un fotoisómero coloreado, la merocianina (MC), en la que ambos anillos están conjugados a través de una doble ligadura central. La forma más estable termodinámica es el espiropirano y, por lo tanto, se lo denomina *forma normal* (N). En la oscuridad, el fotoisómero revierte esencialmente a la forma normal.



Espiropirano (N: forma normal, incolora)

Merocianina (MC: forma coloreada)

MC absorbe en el ultravioleta (UV) pero, a diferencia de N, muestra una banda intensa de absorción en la región visible del espectro entre 500 y 600 nm (Figura 1). En ausencia de luz UV, N es el isómero más abundante en solución, aunque MC está también presente en equilibrio térmico. Cuando una solución de N se excita con luz

UV, el equilibrio entre N y MC se desplaza aumentando la concentración de MC y, con ello, el color de la solución. Después de la irradiación, MC decae formando N hasta alcanzar nuevamente el equilibrio térmico. Este proceso puede seguirse midiendo el espectro de absorción visible de MC en función del tiempo. Los parámetros termodinámicos de activación y reacción pueden obtenerse adicionalmente trabajando a distintas temperaturas.

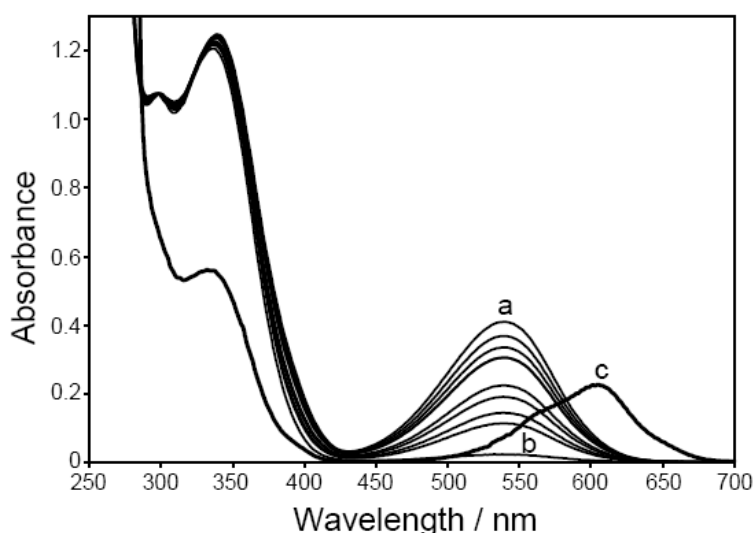


Figura 1. Espectros de absorción de una solución de espiropirano: a) en etanol inmediatamente después de la irradiación; b) en etanol antes de la irradiación; c) en tolueno.

PARTE EXPERIMENTAL

PRECAUCIONES

Usar lentes de protección y guantes durante la irradiación con el flash.

No observar el flash durante la irradiación!!!

El espiropirano es un compuesto sumamente costoso. **No descarte las soluciones de trabajo.** Manténgalas en frascos color caramelo para protegerlas de la acción de la luz.

1. Registrar el espectro de absorción de una solución de espiropirano (1',3'-dihidro-1',3',3''-trimetil-6-nitroespiro(2H-1-benzopirano-2,2'-2H-indol) en etanol proporcionada por el docente y anotar la absorbancia, A , correspondiente al máximo en la región UV y visible del espectro. OBS: Estos valores de absorbancia se tomarán a cada temperatura de trabajo para la muestra sin irradiar.

2. Retirar la celda del espectrofotómetro e irradiar la misma desde arriba con dos disparos de flash de cámara fotográfica. Agitar la celda y observar si se obtiene un cambio de color apreciable a la vista. En caso contrario irradiar nuevamente la solución. OBS: en ocasiones es conveniente aumentar el área de irradiación colocando la solución en un vaso de precipitados.
3. Colocar la celda en el espectrofotómetro y disparar el cronómetro. Medir la absorbancia a la longitud de onda del máximo (en la región visible) en función del tiempo, t . Decidir qué intervalo de tiempo conviene utilizar entre lecturas y en qué momento finalizar la toma de datos.
4. Graficar A en función de t . Verificar que el cambio de absorbancia responde a una cinética de primer orden y obtener el tiempo de relajación τ .
5. Repetir la experiencia a otras temperaturas. Primero cambiar la temperatura en el compartimiento del espectrofotómetro, medir las absorbancias de los máximos en el UV y en el visible, y luego irradiar una nueva solución para registrar A vs. t . Obtener los valores de τ a cuatro temperaturas y determinar la energía de activación.

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

La absorbancia medida puede escribirse como:

$$A(t) = (A_0 - A_\infty)\exp(-t/\tau) + A_\infty \quad (1)$$

donde τ es el tiempo de relajación, A_0 la absorbancia a tiempo cero (después de la irradiación) y A_∞ la absorbancia a tiempo infinito, coincidente con la que tenía el sistema antes de la irradiación.

Los valores de τ obtenidos a distintas temperaturas se ajustan a la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = A \exp(E_a/RT) \quad (2)$$

(¿qué relación hay entre τ y la constante de velocidad correspondiente?). A partir de este ajuste se obtiene la energía de activación y el factor preexponencial.

Usando la teoría del complejo activado para reacciones unimoleculares en solución se calculan las propiedades termodinámicas de activación para la reacción $MC \rightarrow N$:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta S^\ddagger = -R \ln(A e k T/h) \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann y e es la base de los logaritmos naturales.

Por otro lado, dado que la constante de equilibrio puede expresarse en términos del cociente de absorbancias A_{540}/A_{337} (ver mayor detalle y aproximaciones involucradas en la referencia 13), teniendo en cuenta la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_{\text{eq}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (5)$$

puede obtenerse $-\Delta H^{\circ}/R$ de la pendiente del gráfico $\ln(A_{540}/A_{337})$ vs. $1/T$.

GUÍA PARA REALIZAR EL INFORME

1. Obtener el tiempo de relajación a cada temperatura de trabajo usando la ecuación (1).
2. Obtener la energía de activación, y los parámetros de activación según las ecuaciones (2-4).
3. Graficar $\ln(A_{540}/A_{337})$ vs $1/T$ y obtener ΔH° de la pendiente.
4. Discutir los resultados obtenidos y comparar con datos de bibliografía.

CUESTIONARIO DE ORIENTACIÓN

1. ¿Por qué la solución presenta coloración antes de irradiar?
2. ¿Por qué resulta peligroso aplicar el flash de excitación sin usar protección en los ojos?
3. ¿Por qué la forma N no absorbe en el visible y MC sí?
4. ¿Cuáles son las aproximaciones que se tienen en cuenta para calcular ΔH° para el equilibrio térmico entre N y MC?
5. ¿Es esperable alguna influencia del solvente sobre el valor de τ ? Explicar qué ocurre en solución de tolueno.
6. ¿Depende la cinética obtenida del tiempo de irradiación o del número de flashes?

BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism. Molecules and Systems*; Studies in Organic Chemistry 40; Elsevier: Amsterdam, 1990; p 5. (b) Bertelson, R. C. In *Techniques in Chemistry: Vol. 3 Photochromism*; Brown, C. H., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1971; Chapter 1.
2. (a) Ault, A.; Kouba, C. *J. Chem. Ed.* 1974, 51, 395. (b) Zaczek, N. M.; Levy, W. D.; Jordan, M. L.; Niemyer, J. A. *J. Chem. Ed.* 1982, 59, 705. (c) Petersen, R. L.; Harris, G.

-
- L. *J. Chem. Ed.* 1985, 62, 802. (d) Hutton, A. T. *J. Chem. Ed.* 1986, 63, 888. (e) Pickering, M. *J. Chem. Ed.* 1980, 57, 833.
3. Osterby, B.; McKelvey, R. D.; Hill, L. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 424.
4. Dvornikov, A. S.; Malkin, J.; Rentezepis, P. M. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 6746.
5. Smets, G. *Adv. Polym. Sci.* 1982, 50, 576. Richert, R.; Bäessler, M. *Chem. Phys. Lett.* 1985, 118, 534. Levitus, M.; Talhavini, M.; Negri, R. M.; Zambon Atvars, T. D.; Aramendía, P. F. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 7680.
6. Guglielmetti, R.; Meyer, R.; Dupuy, C. *J. Chem. Ed.* 1973, 50, 413.
7. Byrne, J. P. *J. Chem. Ed.* 1978, 55, 267.
8. Chambers, K. W.; Smith, I. M. *J. Chem. Ed.* 1974, 51, 354.
9. Jacques, P. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 347.
10. Announcements: Chemistry, Humankind, and Our Environment; *J. Chem. Ed.* 1998, 75, 1068.
11. Zhang, J. Z.; Schwartz, B. J.; King, J. C.; Harris, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10921.
12. Aramendía, P. F.; Negri, R. M.; San Román, E. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 3165.
13. El trabajo práctico fue tomado del artículo: Prypsztejn, H.; Negri, R. M. *J. Chem. Ed.* 2001, 78, 645.